

UNIVERSIDAD COMPLUTENSE DE MADRID
FACULTAD DE CIENCIAS QUIMICAS
DEPARTAMENTO DE INGENIERIA QUIMICA



SINTESIS DE HEXAFERRITAS DE BARIO A PARTIR DE LEJIAS FERROSAS RESIDUALES DE DECAPADO

MEMORIA

que para optar al Grado de Doctor en Ciencias Químicas
presenta:

JAVIER DUFOUR ANDIA

DIRECTORES:

FEDERICO LOPEZ MATEOS

ANTONIO FORMOSO PREGO

MADRID, 1995

<i>I. INTRODUCCION.....</i>	1
<i>II. PARTE TEORICA.....</i>	6
2.1 LEJIAS FERROSAS DE DECAPADO CON ACIDO SULFURICO....	8
2.1.1 TRATAMIENTOS DE INERTIZACION.....	12
2.1.2 TRATAMIENTOS DE RECUPERACION.....	13
2.2 OXIPRECIPITACION DE DISOLUCIONES FERROSAS.....	24
2.2.1 PROCEDIMIENTOS DE OXIPRECIPITACION.....	24
2.2.2 MECANISMOS DE REACCION.....	27
2.3 FERRITAS.....	40
2.3.1 FERROESPINELAS.....	47
2.3.2 FERRITAS HEXAGONALES.....	49
2.3.3 FERRITAS CON ESTRUCTURA GRANATE.....	56
2.3.4 ORTOFERRITAS.....	58
2.4 HEXAFERRITAS TIPO M.....	60
2.4.1 ESTRUCTURA CRISTALINA.....	60
2.4.2 PROPIEDADES MAGNETICAS.....	63
2.4.3 ADITIVOS Y SUSTITUTIVOS.....	68
2.4.4 PROCEDIMIENTOS DE SINTESIS.....	73
2.4.5 APLICACIONES.....	92
<i>III. OXIPRECIPITACION DE LEJIAS FERROSAS DEL DECAPADO CON ACIDO SULFURICO.....</i>	96
3.1 SELECCION DE VARIABLES.....	98
3.2 INSTALACION EXPERIMENTAL.....	99
3.3 PROCEDIMIENTO OPERATIVO.....	101
3.4 INTERVALOS EXPERIMENTALES DE TRABAJO.....	102
3.5 ESTUDIO SISTEMATICO DE LA OXIPRECIPITACION DEL HIERRO DE LAS LEJIAS SULFURICAS	142
3.6 MECANISMO DE LA REACCION DE OXIPRECIPITACION....	205
3.7 MODELO CINETICO DE LA REACCION DE OXIPECIPIPTACION.....	225
3.8 MODELO MATEMATICO PARA LA SINTESIS DE GOETITA....	246
3.9 MODELO MATEMATICO PARA LA SINTESIS DE MAGNETITA..	259
<i>IV. SINTESIS DE HEXAFERRITA TIPO M DE BARIO POR METODO CERAMICO.....</i>	272
4.1 SELECCION DE VARIABLES.....	274
4.2 INSTALACION EXPERIMENTAL.....	276
4.3 PROCEDIMIENTO DE OPERACION.....	278

4.4 SINTESIS DE HEXAFERRITA DE BARIO CON OXIDOS DE HIERRO COMERCIALES.....	279
4.4.1 DEFINICION DEL LIQUIDO DE MOLIENDA.....	309
4.4.2 DEFINICION DE LA MATERIA PRIMA DE OXIDO DE BARIO.....	313
4.4.3 OPTIMACION DE LA TEMPERATURA Y TIEMPO DE CALCINACION.....	313
4.4.4 DETERMINACION DE LA RAMPA DE CALEFACCION...	329
4.4.5 DEFINICION DE LA RAZON MOLAR ENTRE LAS MATERIAS PRIMAS.....	330
4.5 SINTESIS DE HEXAFERRITA DE BARIO A PARTIR DE OXIPRECIPITADOS DE HIERRO.....	332
4.5.1 PRODUCTOS OBTENIDOS CON GOETITA OXIPRECIPITADA.....	332
4.5.2 PRODUCTOS OBTENIDOS CON MAGNETITA OXIPRECIPITADA.....	337
4.5.3 OPTIMACIÓN DE LAS CONDICIONES DE SÍNTESIS DE HEXAFERRITA DE BARIO CON PRODUCTOS DE OXIPRECIPITACIÓN.....	340
4.6 COMPARACIÓN ENTRE LAS HEXAFERRITAS TIPO M DE BARIO OBTENIDAS CON OXIDOS DE HIERRO COMERCIALES Y A PARTIR DE PRODUCTOS DE OXIPRECIPITACION.....	350
V. CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES.....	366
VI. BIBLIOGRAFIA.....	372
APENDICE I.....	394

A Silvia, por su paciencia.

*A mis padres, Adolfo y Carmen. Espero
que éste sea un mínimo reconocimiento
por todo lo que les debo.*

*Por último, a mis hermanos y a toda mi
familia*

No me gustaría que estos agradecimientos fueran sólo una formalidad, sino que quisiera que expresaran de verdad mis sentimientos. Por ello, mi gratitud por la formación recibida, amistad y respeto al Dr. D. Antonio Formoso Prego, Jefe del Departamento de Metalurgia Primaria y Reciclado de Materiales del Centro Nacional de Investigaciones Metalúrgicas (CSIC), y al Dr. D. Federico López Mateos, Catedrático del Departamento de Ingeniería Química de la Universidad Complutense de Madrid, a los que siempre reconoceré como mis maestros.

También a todos mis compañeros de ambos departamentos, especialmente a D. Ricardo Latorre, D. Carlos Negro, D. Federico Morcillo y D. Jesús Medina por su amistad y ayuda en todo momento. Asimismo, por sus palabras de aliento, a Dani, Clemente, Juan Carlos y al resto de personal, tanto científico como laboral.

Al Dr. D. Carlos Barba, Director del Centro de Microscopía Electrónica "Luis Bru", por su constante apoyo y aliento, así como por todas las facilidades prestadas. De este mismo centro no me puedo olvidar de Alfredo y Jesús, por su simpatía y colaboración.

Muy especialmente a D. Luis López Robles, D. Emilio López-Vidriero Mata, D. José Orecio Marrón Fernández y a Dña. Teresa Romero por la estrecha colaboración y predisposición para la realización de este trabajo, que espero que sea el primero de muchos otros, así como por su amistad.

Supongo que habrá muchas personas más que merecen mi gratitud; espero que disculpen mi olvido y acepten mi reconocimiento.

I. INTRODUCCION

El decapado químico es un procedimiento industrial para eliminar la capa superficial de óxidos de hierro que se forma en los productos siderúrgicos expuestos a la oxidación atmosférica o en las distintas etapas de los procesos siderúrgicos de obtención de hierro en bandas. En el primer caso, es tratamiento previo obligado para su protección frente a la corrosión mediante recubrimientos de superficie, particularmente pinturas. En cuanto al trabajado del hierro en los trenes de laminación, se producen distintos tipos de óxidos que constituyen las denominadas cascarillas que reducen la resistencia de las estructuras de hierro.

Técnicamente se realiza disolviendo el óxido con ácido, generalmente sulfúrico o clorhídrico, y posterior lavado con agua para arrastrar los restos de ácido y de hierro disuelto. Los óxidos superficiales pasan a la disolución en forma de sulfato o cloruro, según el decapante, integrando las conocidas lejías residuales de decapado.

En cualquier caso, el vertido de las lejías de decapado es origen de contaminación ambiental por su elevado contenido en ácido y en hierro. Los principales efectos de estas aguas residuales sobre el medio receptor son los siguientes:

- La hidrólisis de las sales ferrosas a hidróxidos ferroso-férricos, insolubles en el agua, da lugar a un sedimento de color ocre.
- La reducción del oxígeno disuelto en el agua por la reacción anterior disminuye el poder regenerante de los ríos.
- La proliferación de bacterias ferruginosas que afectan, junto a los depósitos ferríticos, a la flora y a la fauna.
- Las concentraciones de hierro en disolución inhabilitan a las aguas para su empleo con fines alimentarios, domésticos e industriales.

Para la obligada depuración de estos efluentes se proponen diversos procedimientos de inertización o recuperación de los contaminantes. Si se descartan los primeros, que no producen beneficios, sino costes en la economía de los tratamientos, la solución se centra en el aprovechamiento integral de las disoluciones ferrosas ácidas.

En la bibliografía se encuentran diversas líneas de trabajo:

La obtención de caparrosa, sulfato ferroso cristalizado, cuya comercialización se enfrenta con la saturación del mercado en toda su amplia variedad de aplicaciones.

La transformación en sales férricas, utilizables como agentes lixiviantes en varios procesos metalúrgicos, presenta elevados costes y es de difícil ejecución técnica ya sea mediante los agentes clásicos de oxidación: permanganato, agua oxigenada, etc., o por vía electrolítica, sólo viable a escala industrial en lugares con energía eléctrica muy barata.

Los procesos que utilizan la tecnología de resinas de adsorción generan una corriente de subproducto con alto contenido en hierro en forma no recuperable.

Mediante la tostación de lejías sólo es posible obtener $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ como producto, de reducido valor económico.

En cuanto a los procedimientos de extracción y de biooxidación necesitan largos tiempos de reacción y presentan bajos rendimientos de recuperación.

Por último, la oxiprecipitación de las lejías ferrosas conduce a una gama de productos diferentes, desde el $\text{Fe}(\text{OH})_3$ hasta el Fe_3O_4 , pasando por distintas formas de oxihidróxidos de hierro, FeOOH . Los precipitados tienen múltiples aplicaciones industriales de interés; de entre ellas, probablemente, la más extendida en variedad y producción sea la obtención de pigmentos de hierro.

Por otra parte, a partir de los años 50, los minerales de óxido de hierro se están empleando para la preparación de ferritas, de gran utilidad por sus propiedades magnéticas, que ahora experimentan un nuevo crecimiento de la demanda debido a sus aplicaciones para el registro magnético de alta densidad. Los procedimientos clásicos para la obtención de hexaferritas tipo M se basan en dos métodos: coprecipitación de precursores de hierro y bario o estroncio, o reacción entre sólidos: óxidos de hierro y carbonatos de bario/estroncio (método cerámico).

El objetivo de la investigación que se presenta en esta Memoria es proponer un procedimiento para sintetizar hexaferrita tipo M de bario a partir de los óxidos de hierro obtenidos por oxiprecipitación de las lejías producidas en el decapado del acero con ácido sulfúrico.

Estas ferritas, representadas por la fórmula $MFe_{12}O_{19}$ ($MO \cdot 6Fe_2O_3$) en la que M puede ser Ba, Sr o Pb(II), poseen la estructura cristalina de la magnetoplumbita. Las ferritas M de bario son la base casi exclusiva para la fabricación de imanes permanentes; su mercado aumentó desde un 27% en 1960 hasta el 97% en 1990, debido a su bajo coste, que las hace insustituibles en aquellas aplicaciones donde el tamaño y la baja densidad del componente no son parámetros restrictivos. Con la experimentación se trata de relacionar las características de los distintos productos de oxiprecipitación de disoluciones sulfúricas de hierro (goetita y magnetita) con la calidad de las hexaferritas que se pueden preparar siguiendo el método cerámico.

Las hexaferritas de bario sintetizadas se caracterizan por métodos químicos, granulométricos, estructurales y magnéticos, relacionándolas, también, con las variables del proceso térmico.

La investigación desarrollada permite proponer un procedimiento con el que, además de reducir la contaminación ferrosa de las aguas, se obtiene un producto de alto valor añadido, hexaferritas M de bario con elevadas propiedades magnéticas, de gran interés técnico y económico.

II. PARTE TEORICA

Se presentan los distintos procedimientos para el tratamiento de lejías residuales de decapado con ácido sulfúrico que presentan mayor aplicación, como paso previo al estudio de la oxiprecipitación de dichas lejías.

Posteriormente, se informa sobre los tipos y características de las ferritas recogidas en la bibliografía, con el fin de conocer las hexaferritas tipo M de bario, objeto de la presente memoria, que se estudian en profundidad en el último apartado.

2.1 LEJIAS FERROSAS DE DECAPADO CON ACIDO SULFURICO

En el proceso siderúrgico de laminación de acero aparecen distintas capas de óxidos. Las capas de cascarilla en las superficies de metal presentan, según su formación, varias zonas con distinta composición, espesor y densidad (R. Rituper, 1990); normalmente, se superponen del interior al exterior las siguientes (figura 2.1):

- material base, Fe
- wustita, FeO
- magnetita, Fe_3O_4
- hematita, Fe_2O_3 .

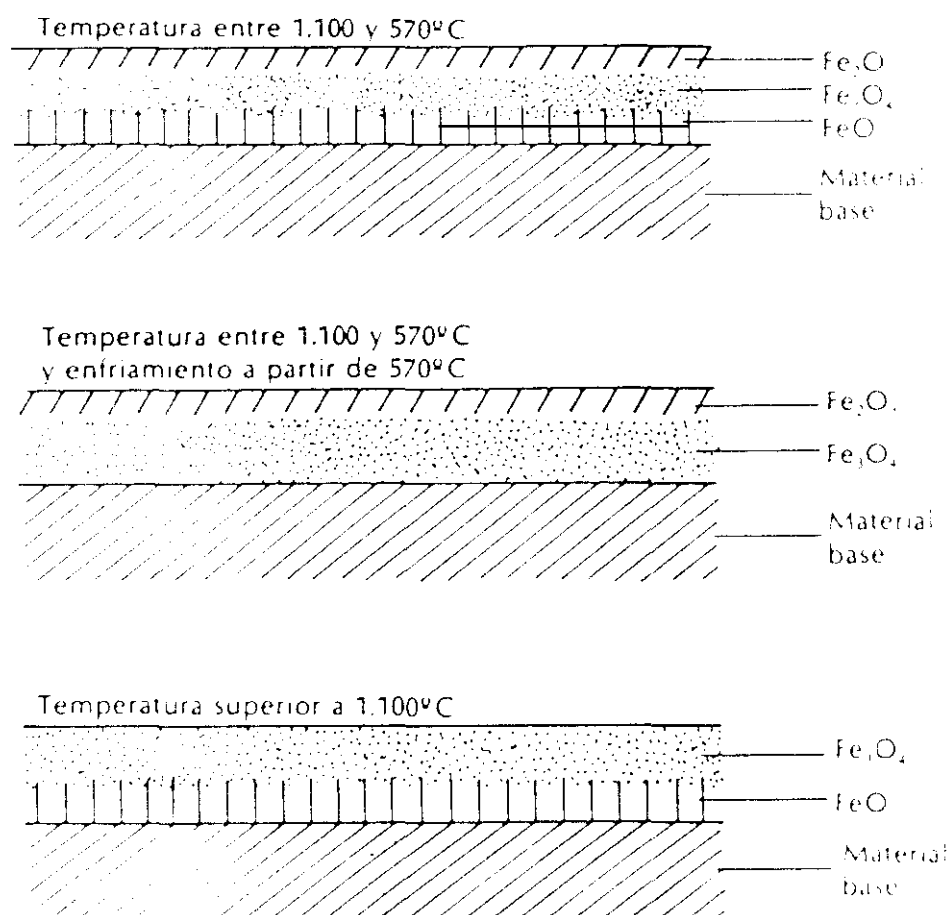


Figura 2.1.- Perfil de composición del acero laminado

Dependiendo de la temperatura de recocido o de la temperatura final de laminación y de las correspondientes velocidades de enfriamiento, puede presentarse el caso de que algunas de las citadas capas no se produzcan o que aparezcan capas que son mezcla de dos o más óxidos.

El decapado químico es una operación previa al revestimiento de superficies (pintado, galvanizado, etc.) que se realiza para garantizar la buena adherencia del recubrimiento sobre la superficie del metal por inmersión del metal en una disolución ácida que elimina las capas superficiales de óxidos.

En las capas de cascarilla los óxidos superiores, de mayor contenido en oxígeno, son poco solubles en los ácidos de decapado, mientras que el óxido ferroso se disuelve rápidamente. En este caso la porosidad de la cascarilla beneficia el proceso, ya que el ácido penetra a través de los poros disolviendo el óxido ferroso y produciendo la separación y posterior deposición de los menos solubles en el fondo de la cuba de decapado.

En el decapado químico del hierro se consume ácido en las siguientes fases:

- decapado: para eliminar la capa superficial del óxido,
- corrosión: con desprendimiento de hidrógeno, en el ataque del hierro ya decapado,
- acidez final: ácido residual en el baño de decapado, que ya no es aprovechable.

El ácido de decapado y el de corrosión constituyen el consumo neto de ácido; sumando el ácido final, se tiene el consumo bruto de ácido. En la técnica interesa rebajar el consumo del ácido de corrosión y de la acidez final.

Los ácidos utilizados normalmente para el tratamiento de superficies son: sulfúrico, clorhídrico y, en menor medida, el

fosfórico; empleándose mezclas de ácido nítrico y fluorhídrico para el decapado de aceros inoxidables.

El ácido sulfúrico se utiliza en concentraciones que varían entre el 5 y el 25 %, aumentando la velocidad de ataque con la concentración.

Las disoluciones de ácido clorhídrico se utilizan en los casos en que las de sulfúrico son poco efectivas, como es el caso de la eliminación de los óxidos que se forman en atmósferas altamente corrosivas, si han sufrido algún tipo de deshidratación previa al decapado. El ácido clorhídrico forma cloruros con todos los metales presentes (más solubles que los correspondientes sulfatos) penetrando además con mayor rapidez a través de los poros de la cascarilla, por lo que el decapado se realiza a temperaturas más bajas que cuando se utilizan disoluciones de ácido sulfúrico (*R. M. Hudson y col., 1984*).

El ácido fosfórico se utiliza como decapante para piezas que están moderadamente oxidadas, sin cascarilla. Se trata de un ácido relativamente débil, si se compara con el sulfúrico o clorhídrico.

Las ventajas que presenta el decapado con disoluciones sulfúricas son (*P. Blanco, 1991*):

- bajo coste del agente decapante,
- menor desprendimiento de vapores que con otros ácidos,
- no es necesario manejar grandes volúmenes de ácido.

Sin embargo, es conveniente apuntar los siguientes inconvenientes frente a los otros ácidos:

- la producción de superficies oscuras sobre el acero de alto contenido en carbono,
- el efecto inhibidor sobre el ácido de las sales de hierro en el baño,

- el alto coste energético, ya que se opera a altas temperaturas.

Un baño de decapado sulfúrico se considera agotado cuando la concentración de hierro alcanza entre 6-8% en peso (35-40% de $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$). Durante el proceso de decapado debe evitarse el aumento de esta concentración, así como la de sulfúrico y la disminución de la temperatura, ya que estos fenómenos inhiben la solubilidad del sulfato ferroso. En la figura 2.2 se recoge la variación de la solubilidad con la temperatura y la concentración de ácido (*J. Niecko, 1987*).

En consecuencia, los vertidos generados en el proceso de decapado son el origen de la contaminación de las aguas en las etapas finales de los procesos siderúrgicos, por las lejías resultantes de los baños agotados, que han perdido su actividad decapante y por las aguas de lavado de la banda de acero.

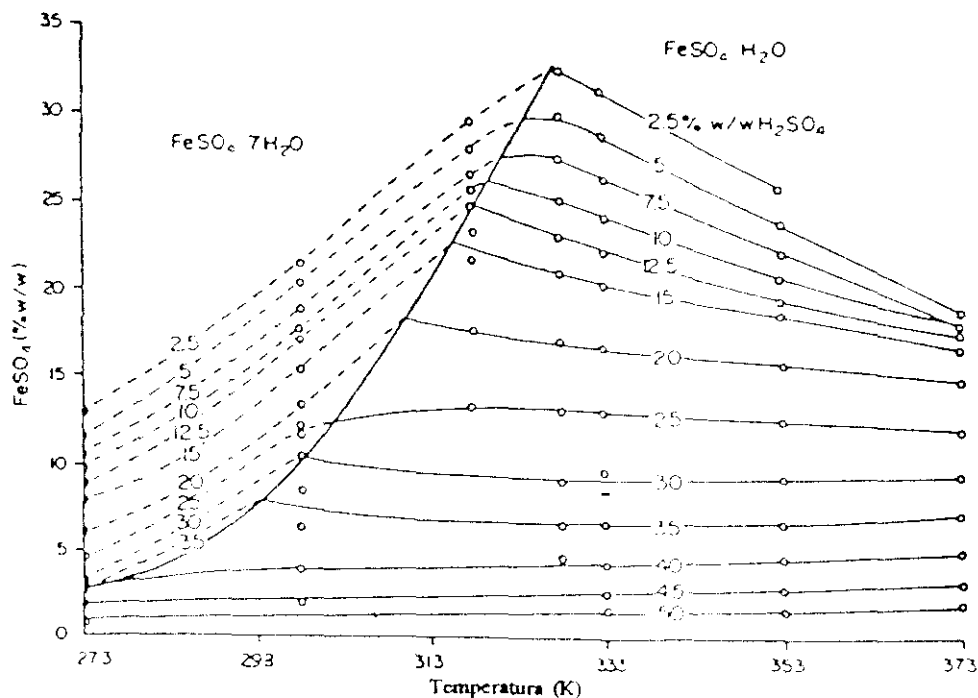


Figura 2.2.- Solubilidad del sulfato ferroso en función de la temperatura y de la concentración de ácido

Las aguas de lavado de la banda de hierro presentan una problemática diferente que radica en los grandes volúmenes manejados a las que se añaden las aguas de lavado de gases para su tratamiento (I. E. Wittman y col., 1972).

Los tratamientos que se realizan a estas lejías de decapado pueden dividirse en dos grandes grupos:

- inertización y segregación,
- recuperación de los componentes de las mismas.

2.1.1 TRATAMIENTOS DE INERTIZACION

Se realizan por distintos métodos (S. Bhattacharyya, 1981):

Inyección en pozos profundos.- Antes de la inyección se realiza una filtración para eliminar los sólidos y evitar que los poros del pozo se taponen, bloqueando la infiltración. Este método ha quedado obsoleto, debido a los graves problemas medioambientales que crea.

Neutralización.- Tradicionalmente se ha realizado la neutralización de las lejías de decapado con carbonato cálcico, ceniza sódica o sosa cáustica. Consiste en incrementar el pH hasta la neutralidad, precipitando el hierro como una pasta gelatinosa de hidróxido ferroso que no se estabiliza hasta pasados 20 años y que debe depositarse en vertedero, convirtiéndose en grandes escombreras, pues las lejías del decapado de 1 millón de toneladas de acero generan 200.000 toneladas de pasta, que ocupan eras de secado de 1 m. de profundidad, sobre un rectángulo de 200 m por 1 km. de lados.

Este sencillo método de neutralización puede modificarse incorporando la filtración a vacío, que proporciona una torta húmeda compacta (62 %), minimizando los requerimientos de espacio (a expensas de un capital y unos costes de operación adicionales).

Vertido en cauces.- Hasta hace poco tiempo se permitía para lejías suficientemente diluidas en grandes masas de agua.

Los tres últimos tratamientos se van abandonando rápidamente, debido a su alto coste y a los problemas medioambientales que generan, pero aún algunas potencias industriales de primer orden (como Francia o Gran Bretaña) siguen utilizándolos (M. Ruthner, 1989).

2.1.2 TRATAMIENTOS DE RECUPERACION

El procedimiento más habitual para la recuperación de los componentes de las lejías sulfúricas de decapado aprovecha la variación de la solubilidad con la temperatura y la composición del baño, como se deduce de la figura 2.2, para la separación del sulfato y utilización por separado del ácido sulfúrico (C. Negro y col., 1992).

El segundo tratamiento en importancia, por implantación industrial, se basa en la utilización de resinas de adsorción. Otros procedimientos de menor importancia son: los electrolíticos, de tostación, bio-oxidación y extracción.

Separación de sulfato ferroso.- Se distinguen dos tipos de procedimientos:

- por calefacción para obtener sulfato monohidrato,
- por enfriamiento, encaminado a la cristalización de la sal heptahidratada.

En el primer grupo se encuadra el proceso continuo Sulfex, en el que un intercambiador de calor de circonio sumergido calienta las aguas de decapado a 125 °C con un vapor de 690 KPa; la concentración de ácido alcanza entre un 45 y un 50% y el $\text{FeSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ precipita. Después de la separación de los cristales, el ácido recuperado contiene un 0,5% de Fe disuelto (S. Bhattacharyya, 1981).

Un procedimiento análogo es el proceso Pureco, que emplea unos calentadores de combustión sumergidos para alcanzar una temperatura de 95 °C y concentrar el ácido hasta el 35%. El hierro precipita como $\text{FeSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ y el ácido recuperado se encuentra impurificado con un 0,5% de Fe.

En cuanto al segundo tipo, consiste en una cristalización por sobresaturación provocada por un enfriamiento del baño y segregación del sulfato ferroso heptahidratado.

El enfriamiento del baño puede efectuarse por evaporación a vacío o refrigeración indirecta. En el primer caso, la cristalización se produce por el brusco enfriamiento ocasionado por la pérdida de calor de la disolución decapante cuando ésta se evapora al vacío (figura 2.3). La totalidad del sistema opera a vacío, de manera que se trabaja continuamente en el punto de ebullición del líquido. Habitualmente el vacío se produce mediante inyectores de chorro de vapor. Las últimas líneas instaladas trabajan con cuatro pasos en cascada, alcanzándose en el último de ellos la mayor depresión y la temperatura más baja, segregándose los cristales del líquido madre por centrifugación. A este esquema de flujo responde el proceso Kerachemie en el que, tras un preenfriamiento, las aguas se conducen al cristalizador donde se rebaja la temperatura hasta 5 °C. La mezcla de ácido-cristales se concentra y centrifuga, mientras que el ácido purificado contiene un 2-3% de Fe.

El segundo sistema propuesto es el de refrigeración indirecta (L. Marabelli y col., 1986) (figura 2.4). El baño de decapado se conduce a depósitos de enfriamiento en los que se rebaja su temperatura hasta aproximadamente 5 °C. En el proceso discontinuo Crown Chemical las lejías de decapado se enfrían mediante un sistema de refrigeración de freón a 0 °C durante 8 horas; el heptahidrato se concentra mediante filtración.

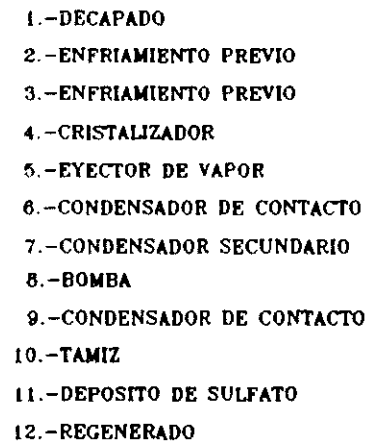


Figura 2.3.- Diagrama de flujo del procedimiento de cristalización de sulfato ferroso por enfriamiento mediante evaporación al vacío

- 1.-DECAPADO
- 2.-CRISTALIZADOR
- 3.-CENTRIFUGA
- 4.-DEPOSITO DE SULFATO
- 5.-REGENERADO
- 6.-ENFRIADOR

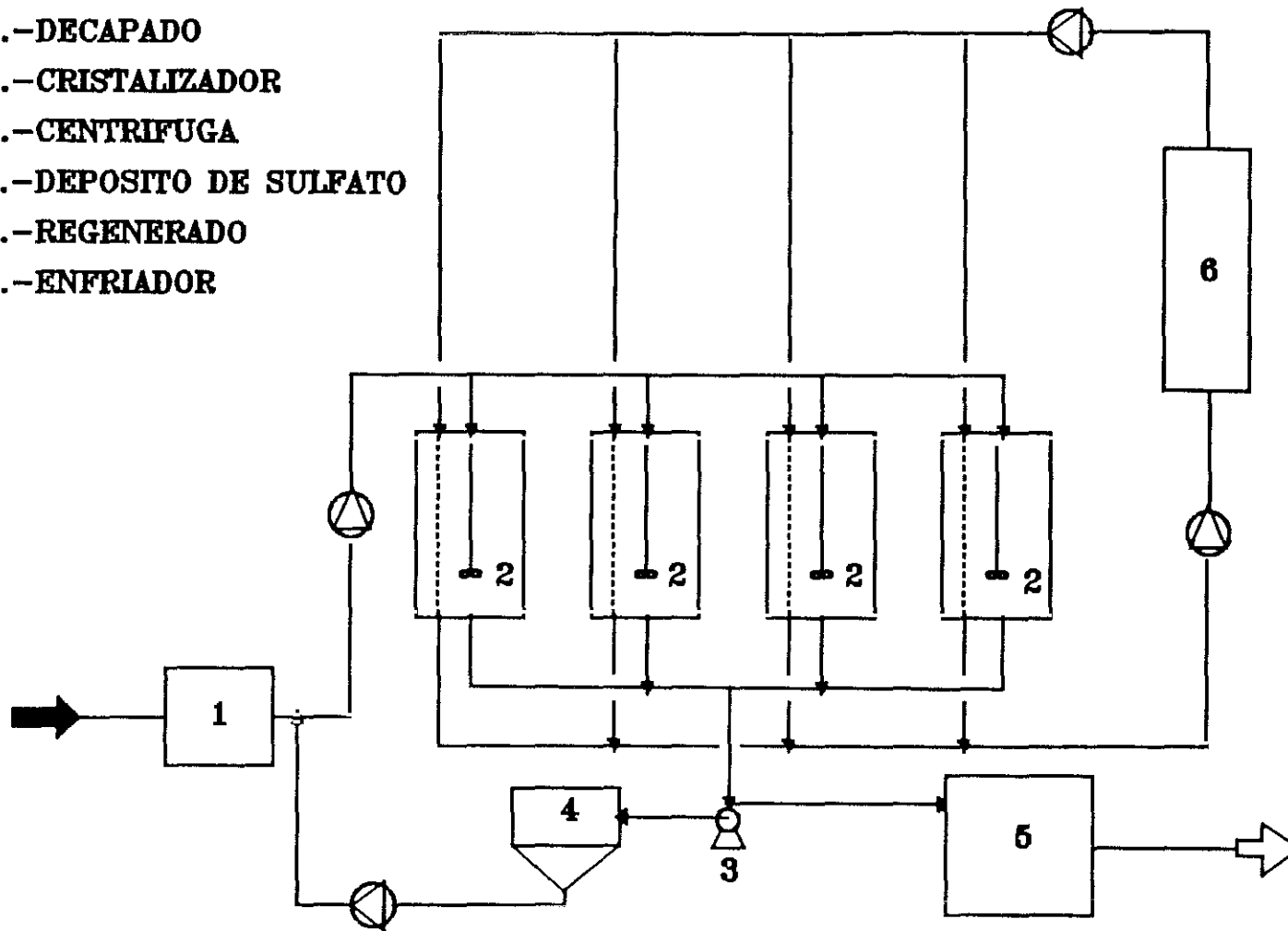


Figura 2.4.- Diagrama de flujo del procedimiento de cristalización de sulfato ferroso por enfriamiento mediante refrigeración

El proceso 24KSF es discontinuo y modular. Las aguas de decapado se enfrían con un circuito de recirculación de agua hasta alcanzar temperaturas entre 7° y 10 °C, los cristales de sulfato se descargan por gravedad, se lavan y secan parcialmente. El ácido recuperado se encuentra concentrado al 25% con un 2-3% de Fe como impureza (R. J. Lackner, 1974).

El sulfato de hierro (II) heptahidratado, sulfato ferroso, "caparrosa" o vitriolo verde es un compuesto de estructura monoclinica que se utiliza para la preparación de otros compuestos de hierro. Por deshidratación y tostación se puede conseguir óxido de hierro que se emplea como materia prima en las industrias de ferritas o de pigmentos. Otro procedimiento consiste en la conversión a sulfato cálcico y cloruro ferroso por tratamiento con cloruro cálcico; el cloruro de hierro (II) se descompone a óxido férrico y ácido clorhídrico.

Otra aplicación, pero con pequeña demanda, es para el tratamiento de aguas residuales. Aunque las sales de aluminio presentan mejores características para coagulación, cuando es importante el control de fosfatos, es aconsejable el uso de "caparrosa", pero debe competir con el FeCl_3 . Para ello deben realizarse algunas modificaciones en las plantas tradicionales, tales como la adición de un tanque de disolución, dispositivos de aireación y bombas de gran capacidad. Otras aplicaciones dentro de este campo van dirigidas a la eliminación de Cr^{6+} (N. Nojiki y col., 1988) y como agente de coagulación-floculación (J. Ponce, 1986; R. Marín, 1989).

Como aditivo de cementos, el sulfato ferroso puede reducir sustancialmente el contenido de cromatos solubles en el agua. Asimismo, también se emplea para la eliminación de cloro en gases residuales.

Otros usos minoritarios se dirigen hacia la producción de tintas de escritura, de conservantes de la madera, en la

desulfuración de gases de carbón, en la fabricación de pigmentos como el azul de Turnbull o el azul de Prusia y como aditivo en forrajes y fertilizantes (*E. Wildermuth, 1990*).

El reparto del mercado mundial del sulfato ferroso se ha estimado en un 55% para pigmentos de óxidos de hierro, 30% para fabricación de ferritas, 5% para tratamiento de aguas residuales y 10% para otras aplicaciones.

Tratamiento por resinas de adsorción.- Determinadas resinas de intercambio iónico poseen la capacidad de adsorber ácidos fuertes, excluyendo las sales metálicas disueltas. Los ácidos se desorben fácilmente del lecho de resina mediante lavado con agua; Este fenómeno recibe el nombre de "retardación ácida" (*acid retardation*) (*M. J. Hatch y col., 1963*).

En 1978 se puso en marcha una técnica de intercambio iónico denominada Recoflo (AQUATECH para lejías de decapado de acero inoxidable -*C. Hutter-Byszerwski, 1988*-) que presenta las siguientes características:

- lechos de resina de malla fina para incrementar el área superficial por unidad de volumen y para mejorar la cinética de reacción;
- lechos de resina pequeños para reducir la pérdida de carga y el tamaño de equipo;
- lechos de resina fijos para minimizar el intermezclado y la dilución de las fases alimento y regenerante;
- flujos en contracorriente del alimento y del regenerante para maximizar la eficacia química.

El sistema resultante, que recibe el nombre de Unidad de Purificación del Acido (APU, Acid Purification Unit), consta de tres etapas básicas (figura 2.5):

- enfriamiento del baño (si es necesario),
- filtración del baño,
- adsorción del ácido.

El enfriamiento del baño es necesario cuando están presentes oxidantes tales como el ácido nítrico o peróxido de hidrógeno. Mientras que los ácidos sulfúrico y clorhídrico puros pueden tratarse a temperaturas superiores a 80 °C, la presencia de oxidantes obliga a que el alimento se enfríe a 30 °C.

La filtración del ácido de decapado y del agua de regeneración tienen por objeto minimizar la pérdida de carga a lo largo del lecho de resina. Para ello se utiliza un filtro multimedia de presión; la cantidad de sólidos a separar depende del tipo de acero decapado y de la cantidad de cascarilla eliminada. Un monitor en el filtro examina la presión diferencial entre la entrada y la salida e indica cuando se requiere un retrolavado, para lo que se utiliza una combinación de agua y aire comprimido. La secuencia de lavado comienza con un soplado para agotar la lejía de decapado entrante al tanque de alimento, se fluidiza entonces el medio con una combinación de aire y agua para separar los sólidos retenidos.

La adsorción de ácido es el centro del sistema y se desarrolla en la unidad de purificación de ácido. La operación se lleva a cabo en un ciclo de dos etapas muy sencillo, como se muestra en la figura 2.6. Durante la primera etapa, en sentido ascendente, el ácido filtrado se bombea a través del lecho y el ácido libre queda adsorbido en la resina; los metales disueltos atraviesan la unidad sin impedimentos. Esta etapa continúa hasta que el lecho de resina se ha saturado completamente con el ácido (*M. J. Hatch y col., 1963; R. Alarco, 1990*). Se separan los metales y una pequeña cantidad de ácido libre de la unidad en una corriente de subproducto que debe tratarse antes de la descarga.

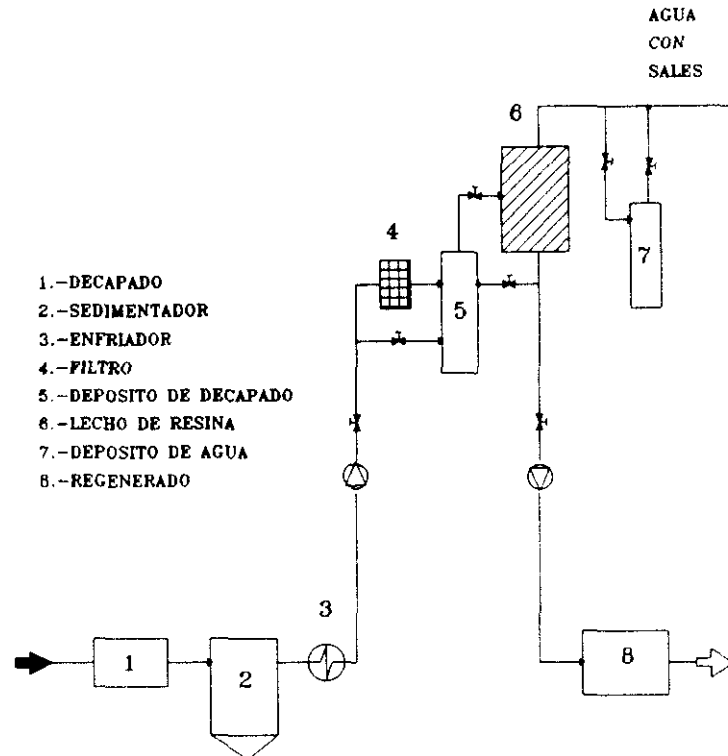


Figura 2.5.- Diagrama de flujo del procedimiento para la recuperación del ácido sulfúrico por resinas de adsorción

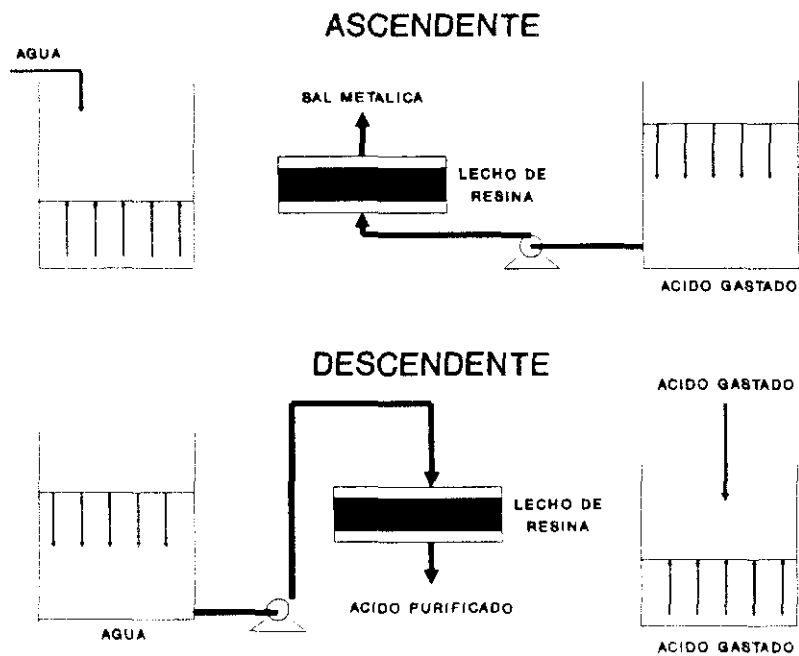


Figura 2.6.- Operación del sistema APU para recuperar ácido sulfúrico

Después de que el lecho está cargado, se bombea agua filtrada al lecho durante la etapa de sentido descendente. El agua desorbe el ácido de la resina de forma continua hasta que el lecho se regenera totalmente.

Al principio de cada ciclo puede recircularse una disolución inerte. En el caso de la etapa ascendente, esta solución es esencialmente agua que permanece en el lecho del ciclo precedente. En sentido descendente el ácido alimento puede mezclarse con el ácido purificado o devolverse al tanque de alimentación.

La utilización del sistema APU evita los inconvenientes de la cristalización del sulfato ferroso durante el decapado debido al incremento de la concentración del ácido o de la temperatura. La purificación continua del ácido asegura que la concentración de hierro no excederá los niveles de solubilidad. Además, como el sistema APU recupera el ácido libre en disolución, pueden utilizarse mayores concentraciones de ácido, aumentándose los niveles de producción (C. J. Brown, 1990).

El proceso APU no extrae el sulfato ferroso en una forma recuperable, recomendándose su tratamiento con hidróxido magnésico. Aunque este procedimiento produce la generación de una cantidad considerable de pasta de hidróxido ferroso, la torta de la filtración se considera, generalmente, no peligrosa (W. K. Munns, 1986).

Separación de hierro y ácido sulfúrico por electrolisis. - Se han desarrollado métodos electrolíticos en los que los compartimentos del ánodo y el cátodo están separados por un diafragma. El hierro metálico se deposita en el cátodo, mientras que en el ánodo se producen ácido sulfúrico y oxígeno. La electrolisis se facilita por adición de un electrolito que no se consume ni afecta al proceso de decapado, pero permite recuperar

el hierro de forma más efectiva. El ácido sulfúrico fluye directamente a un tanque de almacenamiento desde el compartimento del ánodo.

La evaporación y descomposición electroquímica se traducen en una pérdida continua de agua. Una cascada múltiple en contracorriente, después del decapado, permite ajustar la cantidad de agua de forma que no se producen residuos (R. Rituper, 1990).

Tostación.- Se utiliza para la obtención de óxido férrico a partir de lejías de alto contenido en sulfato ferroso en atmósfera de aire u oxígeno. Las lejías se descomponen completamente a Fe_2O_3 a temperatura igual o mayor a $700\text{ }^\circ\text{C}$, pasando por la formación de distintos hidroxí y oxisulfatos. En cambio en atmósfera de nitrógeno se inhibe completamente la formación de dichos intermedios (H. M. Ismail y col, 1992). Las lejías se deshidratan a FeSO_4 a temperatura mayor o igual a $300\text{ }^\circ\text{C}$, para empezar a descomponerse a óxido férrico cerca de los $500\text{ }^\circ\text{C}$ (H. M. Ismail y col., 1990).

Extracción con disolventes.- Es posible, también, la extracción con disolventes para separar el Fe en disoluciones ácidas utilizando aminas primarias, secundarias, ácidos alquilfosfóricos o sus sales y ácido carboxílico o sus sales como disolventes para separar el hierro (S. Yu y col., 1986). Los problemas asociados con la extracción por disolventes del hierro son: el pequeño rango de las condiciones de extracción, la formación de precipitados y las dificultades para la separación del hierro en la fase orgánica de la fase acuosa.

Bio-oxidación.- En estos procesos se realiza la bio-oxidación de las lejías sulfúricas con *Thiobacillus ferroxidans*; posteriormente se cristaliza la solución obtenida y, finalmente, se calcina a temperatura controlada para obtener $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ de alta pureza, que se utiliza en otros procesos industriales. Mediante

estos procesos se obtienen 50 Kg de $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ por m^3 de agua bio-oxidada, calcinando el sólido a 800 °C con una recuperación del hierro del 99,8 % en peso (F. A. López y col., 1993). El mayor inconveniente de este tipo de procesos es la cinética de reacción ya que presentan un tiempo de oxidación muy elevado.

2.2 OXIPRECIPITACION DE DISOLUCIONES FERROSAS

Los procesos de recuperación revisados en el apartado anterior presentan diversos problemas. Los procedimientos encaminados a la cristalización de sulfato ferroso se encuentran con la saturación del mercado. Los procesos que utilizan resinas de adsorción generan una corriente de subproducto con alto contenido en hierro en forma no recuperable. La electrolisis para la recuperación de hierro y ácido sulfúrico supone altos costes de funcionamiento. Mediante la tostación de lejías sólo es posible obtener $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ como producto. En cuanto a los procedimientos de extracción y de bio-oxidación presentan bajos rendimientos de recuperación o son extraordinariamente lentos.

Por estas razones se considera la oxiprecipitación como el tratamiento idóneo para la recuperación de las lejías de decapado, ya que presenta grandes velocidades de reacción y elevados rendimientos de recuperación de hierro (C. Negro y col., 1992).

La oxiprecipitación de las disoluciones ferrosas del decapado del hierro se realiza añadiendo un agente precipitante a la vez que se introduce un fluido oxidante (oxígeno o aire).

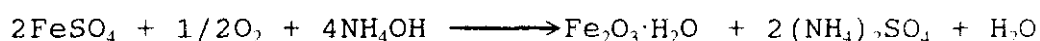
2.2.1 PROCEDIMIENTOS DE OXIPRECIPITACION

Se han propuesto diversos procedimientos que difieren entre sí en las condiciones de operación y, en menor grado, en el principio químico de la precipitación. El mecanismo, en general, consiste en una oxidación acompañada de precipitación por un agente básico, realizada en este orden, en el inverso o de forma simultánea para obtener mezclas de óxidos y/u oxihidróxidos de hierro.

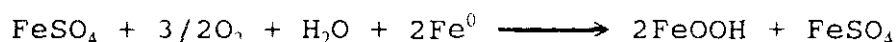
Los métodos de oxiprecipitación se pueden dividir en dos grandes bloques por:

- oxidación de suspensiones de hidróxido ferroso,
- oxidación de sales ferrosas.

En el primer caso las suspensiones de hidróxido ferroso se obtienen a partir de sales ferrosas como sulfato, cloruro, etc., empleando precipitantes básicos: hidróxidos o carbonatos. En el segundo, la oxidación de sales ferrosas se realiza, normalmente, en presencia de hierro metálico o núcleos de cristalización. La forma de operar comienza con la preparación de núcleos de cristalización de $\text{Fe}(\text{OH})_2$ coloidal por adición de hidróxido a una disolución ferrosa, según la siguiente reacción:



La suspensión se vierte seguidamente en el reactor sobre el resto de la disolución ferrosa y, en presencia de hierro metálico, se inicia el proceso de formación del precipitado por la acción directa del agente oxidante a la temperatura apropiada. La reacción general puede representarse de la siguiente manera:



En este procedimiento las sales ferrosas intervienen, en principio, en la formación de los núcleos de precipitación. El hierro metálico, generalmente en forma de chatarra, se ataca con el ácido libre que se forma durante la oxiprecipitación, actuando como neutralizante. Así, a la vez, se reduce la acidez libre, con lo que se favorece el proceso de oxidación del ion ferroso. El hierro metálico es una fuente de iones Fe^{2+} y materia prima para la formación del precipitado; no obstante, la presencia del hierro metálico es perjudicial para la calidad de los productos obtenidos.

Para evitar este inconveniente, se utilizan procesos de oxiprecipitación donde es innecesaria la presencia del hierro metálico al ser sustituido por la adición continua y controlada

de un producto básico (Ca(OH)_2 , ZnO , NH_4OH , etc), pasando aire como agente oxidante a través del sistema reaccionante, en las condiciones adecuadas de pH, temperatura y agitación.

Este método de operación es, sin duda, el más apropiado para el aprovechamiento de lejías ferrosas residuales.

En la bibliografía se encuentran diferentes estudios sobre los factores que afectan al proceso. Las variables críticas comunes en todos estos trabajos son: pH de operación, agente básico, oxidante -tanto líquido como gaseoso- y tipo de difusor empleado para suministrarlo al medio reactivo, temperatura y tipo de agitación.

Los rangos de pH estudiados varían entre 3 y 11, en función del porcentaje de eliminación de Fe^{2+} en disolución o la síntesis de una determinada especie cristalina férrea (óxidos u oxihidróxidos) (*Y. Tamaura y col., 1984; E. Sada y col., 1990*).

En cuanto al tipo de agente básico utilizado es donde existe mayor disparidad entre los distintos autores. Como ya se comentó anteriormente, se han estudiado diferentes tipos de hidróxidos, Ca(OH)_2 , NaOH , NH_4OH , etc., y de carbonatos (*T. P. Prasad y col., 1974, 1975, 1977; J. Subrt y col., 1984; E. Sada y col., 1990*).

Los agentes oxidantes utilizados normalmente son gaseosos (aire, oxígeno de distintas purezas o mezclas de oxígeno-gas inerte) (*M. Kiyama, 1974; Y. Tamaura y col., 1981; M. Lorenz y col., 1982; J. Subrt y col., 1984; T. Kanzaki y col., 1986*). Existen algunos autores que emplean oxidantes líquidos como agua oxigenada (*C. O. Moses y col., 1989*), clorato (*K. Madlo y col., 1982*) o nitrato (*A. M. Pritchard y col., 1971; Y. Tamaura y col., 1981*).

Los tipos de difusores utilizados presentan muy diferentes simetrías, desde placa porosa hasta eyectores (*A. Soler y col., 1977*).

La temperatura oscila normalmente entre la temperatura ambiente y 90 °C (A. Vian y col., 1972; S. Music y col., 1987), aunque se han realizado estudios a temperaturas muy superiores (T. P. Prasad y col., 1973) obteniéndose diferentes productos para cada valor.

La agitación del medio, para mejorar la mezcla de reactivos y el contacto gas-líquido, se realiza desde agitadores de palas, por la propia penetración de aire o por elementos mecánicos (T. Chmielewski y col., 1984; E. Sada y col., 1990).

2.2.2 MECANISMOS DE REACCION

En los estudios realizados en nuestro departamento (A. Soler y F. López, 1967) observaron un comportamiento diferente de la reacción de oxiprecipitación para valores mayores o menores de $\text{pH} = 6,5$. Esta variación puede explicarse como consecuencia de un cambio en el orden en que se suceden la oxidación y la precipitación. Así, a valores inferiores a 6,5 sólo pueden aparecer insolubles oxihidróxidos o hidróxidos férricos, lo que indica que el proceso debe desarrollarse como una oxidación seguida de precipitación casi inmediata de las formas insolubles.

Por el contrario, para valores de pH superiores se inicia la reacción con la precipitación de la mayor parte del Fe(II) como Fe(OH)_2 , que se oxida en suspensión al tiempo que se redisuelve en pequeña proporción por razones de equilibrio. A partir de este momento las reacciones continúan en el orden de oxidación-precipitación hasta el agotamiento del poco Fe^{2+} residual.

Posteriormente A. Soler (A. Soler y col., 1977) corroboró este mecanismo mediante el análisis del Fe^{2+} y Fe^{3+} presentes tanto en disolución como en los sólidos precipitados. Con este estudio, observó que para valores de pH bajos (4-5) se produce la oxidación en fase líquida del Fe^{2+} con la posterior precipitación

del Fe^{3+} , como se defendía en el caso anterior, pero las velocidades de ambos procesos, precipitación y oxidación, resultan más lentos cuanto más disminuye el pH.

Para valores altos de pH (6-7), el Fe(II) se elimina fundamentalmente por precipitación del hidróxido ferroso y, en menor medida, por precipitación del Fe(III) formado por oxidación de cierta parte del Fe(II) en disolución. Al avanzar la reacción continúa el proceso de oxidación del Fe(II), tanto en fase sólida como en disolución; al descender la concentración de Fe(II) en disolución, parte del $\text{Fe}(\text{OH})_2$ se redisuelve a una velocidad que supera la de oxidación. La etapa final de la reacción se desarrolla con la oxidación del Fe(II) en ambas fases hasta su agotamiento con velocidad más lenta que en las anteriores.

A pH intermedio se comparten ambos mecanismos con gran predominio del primero ya que, aun apareciendo algo de Fe(II) en el sólido, la mayor parte del Fe(II) de la disolución se elimina vía oxidación seguida de precipitación.

En la figura 2.7 se resume el mecanismo de reacción respecto a la formación de los distintos óxidos de hierro (T. Misawa y col., 1974) y en la tabla 2.1 las características de éstos.

Formación de "complejos verdes" y "óxidos verdes".- La presencia de estos intermedios de reacción fue detectada por la variación de la absorbancia a lo largo de las reacciones para la obtención de distintos óxidos de hierro (complejos verdes -"green complexes"-) y por la aparición de un precipitado verde gelatinoso (óxido verde -"green rust"-) (T. Misawa y col., 1973). Se supone que la mezcla ferrosa de poco color se compone de Fe^{2+} y FeOH^+ , como se muestra en la siguiente ecuación, y que el Fe^{3+} formado por oxidación se ligaba al Fe^{2+} produciendo un complejo verde en disolución $(\text{Fe}(\text{II})_1\text{-Fe}(\text{III})_1)$.



29

Tabla 2.1.- Estructuras cristalinas de los óxidos y oxihidróxidos de hierro obtenidos por oxidación de disoluciones ferrosas

Composición	Sistema cristalino
$\text{Fe}(\text{OH})_2$	Hexagonal
Oxido verde I	Hexagonal
Oxido verde II	Hexagonal
Fe_3O_4	Cúbica
$\gamma\text{-FeOOH}$	Ortorrómbica
$\delta\text{-FeOOH}$	Hexagonal
$\alpha\text{-FeOOH}$	Ortorrómbica
$\beta\text{-FeOOH}$	Tetragonal

Durante la oxidación con aire de una disolución de sulfato ferroso se genera el complejo verde II, intermedio en condiciones neutras o ligeramente alcalinas, antes de la precipitación del óxido verde II.

Por otra parte, se observó la precipitación de otro compuesto de diferente estequiometría (óxido verde I) a partir de disoluciones cloruradas mediante la formación de otro complejo (complejo verde I).

Los óxidos verdes también pueden formarse por oxidación en estado sólido de $\text{Fe}(\text{OH})_2$. Por lo tanto, dada la diferente estructura del hidróxido ferroso (estructura empaquetada hexagonal de oxígeno) y del óxido verde (secuencia de apilamiento de capas cúbicas y hexagonales), éste debe formarse por oxidación y desprotonación de $\text{Fe}(\text{OH})_2$, indicando que deben contener

puentes-ol $\text{Fe}^+-\text{O}-^+\text{Fe}$ y puentes-oxo $\text{Fe}-\text{O}-\text{Fe}$. En consecuencia, el Fe(II) y el Fe(III) en los complejos verdes se mantienen unidos por enlaces formados por consumo de iones hidroxilo disponibles en medio neutro o alcalino. El complejo verde II puede representarse por la fórmula $[\text{Fe(II)}_x\text{Fe(III)}_y\text{O}_x(\text{OH})_y]^{(5-2x-y)+}$.

En un estudio posterior realizado mediante la oxidación de una disolución de FeSO_4 a $\text{pH} = 6,8$ (Y. Tamaura y col., 1984) se observó que la razón molar $\text{Fe(II)}/\text{Fe(III)}$ en la estructura del complejo verde II se mantenía cercana a 2:1 a lo largo de toda la reacción. Este fenómeno sugiere que un mol de iones de Fe(III) obtenidos por oxidación se combina con dos moles de iones Fe(II) para producir el precipitado.

Mediante el estudio por espectroscopía infrarroja del óxido verde II se observó que no aparecían las bandas características de los oxihidróxidos de Fe, pero sí lo hacía una fuerte banda del anión sulfato (SO_4^{2-}), lo que indica la presencia de dicho anión en la estructura del óxido verde. El análisis químico de este complejo se presenta en la tabla 2.2. A partir de estos valores puede estimarse que la fórmula química del óxido verde es $(\text{Fe}^{3+})_1(\text{Fe}^{2+})_2(\text{SO}_4^{2-})(\text{OH})_{5-2n}(\text{O}^{2-})_n$ donde n representa el número de puentes -oxo. Otros autores también proponen la existencia del anión sulfato en la estructura del óxido verde II, pero se diferencian en la estequiometría del compuesto. Así, J. Detournay propone $2\text{Fe(OH)}_3 \cdot 4\text{Fe(OH)}_2 \cdot \text{FeSO}_4 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ como fórmula representativa del complejo (J. Detournay y col., 1975). Esta fórmula fue refinada mediante estudios por espectroscopía Mössbauer llegando a la expresión $4\text{Fe(OH)}_2 \cdot 2\text{FeOOH} \cdot \text{FeSO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (A. A. Olowe y col., 1988).

δ -FeOOH. - Se obtiene por oxidación violenta del hidróxido ferroso (con H_2O_2 , por ejemplo), por transformación entre dos fases sólidas de estructura hexagonal empaquetada según la reacción:

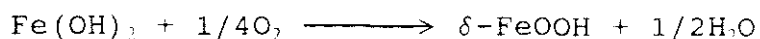
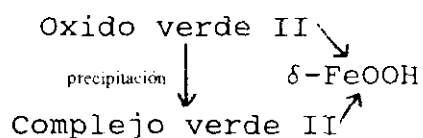


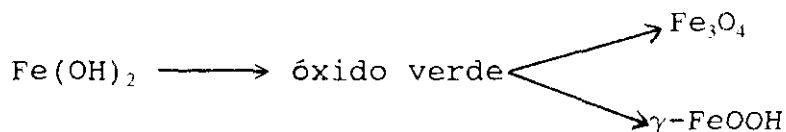
Tabla 2.2.- Análisis químico del óxido verde II

Iones	Moles	Ion/Oxido verde
Fe^{3+}	$7,3 \cdot 10^{-4}$	1,0
Fe^{2+}	$1,4 \cdot 10^{-3}$	1,9
SO_4^{2-}	$6,1 \cdot 10^{-4}$	0,83
OH^-	$3,4 \cdot 10^{-3}$	4,7

Asimismo la oxidación violenta de los complejos verdes y óxidos verdes produce cristalitos de $\delta\text{-FeOOH}$, mediante el esquema de reacción:



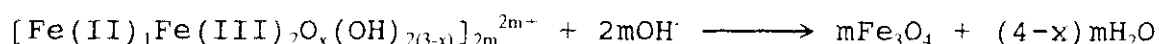
Magnetita (Fe_3O_4).- Existen diversos mecanismos para la formación de este óxido. El primero pasa por la oxidación lenta de los óxidos verdes; si este proceso se produjera rápidamente se obtendría lepidocrocita ($\gamma\text{-FeOOH}$), la reacción sería:



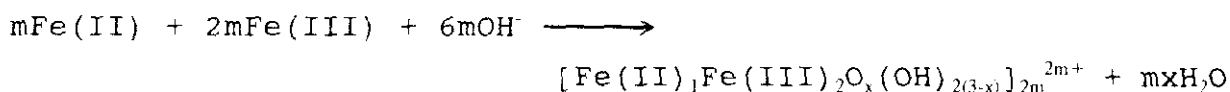
Parece difícil que el hidróxido ferroso que presenta estructura hexagonal se convierta directamente en óxido ferroso-férrico o en lepidocrocita que poseen estructura cúbica. Consecuentemente, es razonable que existan unas fases intermedias (óxidos verdes) cuya estructura está formada por capas cúbicas y hexagonales. Por otro lado, en la formación de magnetita que posee estructura de espinela inversa, deben extraerse dos iones

oxígeno por cada tres moléculas de hidróxido ferroso con deshidratación y desprotonación. Cuando la oxidación transcurre lentamente por suministro pobre de oxígeno, el período para la extracción del oxígeno del cristal y para el reajuste del hierro y del oxígeno remanente en la estructura puede ser suficientemente largo para la formación de Fe_3O_4 . Cuando la reacción es rápida no se produce el reajuste y se forma lepidocrocita que puede evolucionar espontáneamente a magnetita en presencia de iones sulfato (Y. Tamaura y col., 1984).

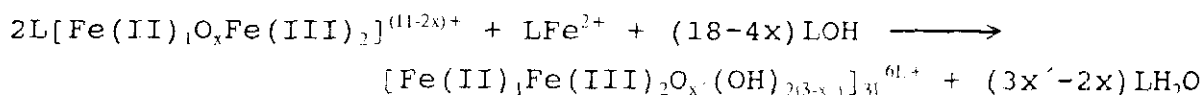
El segundo proceso de formación pasa por una reacción de precipitación acompañada de la deshidratación del catión complejo $[\text{Fe(II)}_1\text{Fe(III)}_2\text{O}_x(\text{OH})_{2(3-x)}]_{2m}^{2m+}$ siguiendo la reacción:



En disoluciones de Fe^{2+} y Fe^{3+} en las que la razón molar sea 1:2 o mayor, no se produce la precipitación hasta valores altos de pH (alrededor de 7) y el catión complejo se forma por la adición de tres equivalentes de OH^- por mol de Fe(III) según la reacción:



Este catión puede formarse también por adición de OH^- a disoluciones de complejos verdes y Fe^{2+} :



Como el catión complejo posee puentes -oxo y -ol, su configuración es análoga a la de la magnetita, poseyendo el mismo estado de oxidación (A. A. Olowe y col., 1989) y, por eso, es capaz de convertirse fácilmente en este óxido.

Un tercer mecanismo consistiría en la coprecipitación lenta del catión FeOH^+ con complejos hidroxoférricos a pH elevado (M. Kiyama, 1974). A partir de las medidas de las constantes de hidrólisis del ion ferroso, el ion FeOH^+ está en equilibrio con el catión Fe^{2+} en medio neutro o con HFeO_2^- en medio alcalino y, si la disolución está saturada sólo en $\text{Fe}(\text{OH})_2$, la mayoría de los iones ferrosos se encuentran como FeOH^+ . En condiciones de pH alto, cada partícula de hidróxido ferroso u óxido verde se encuentra rodeada por una capa densa de FeOH^+ , que es donde se produce la citada coprecipitación. Las reacciones que tienen lugar pasan por la oxidación de este catión FeOH^+ con el oxígeno disuelto en el medio (E. Sada y col., 1990):



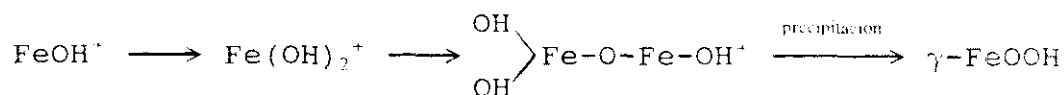
coprecipitando este ion ferroso complejo con el ion férrico para formar la magnetita, como se vio en el caso anterior:



Lepidocrocita ($\gamma\text{-FeOOH}$)..- Su formación puede explicarse por tres vías. El primer mecanismo sería por la transformación en estado sólido de óxido verde, mediante oxidación rápida y desprotonación incompleta de este intermedio, como ya se explicó en el apartado anterior.

El segundo mecanismo consiste en la precipitación del $\gamma\text{-FeOOH}$ por oxidación rápida, con aire, de complejos verdes mediante un proceso análogo al anterior.

Por último, el tercer mecanismo de reacción se basa en la precipitación de lepidocrocita por oxidación con aire de una disolución ferrosa ligeramente ácida. Las reacciones que se producen son:

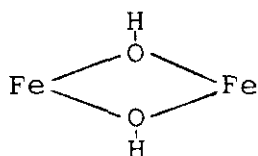


El mecanismo de oxidación del catión Fe(II) en disoluciones neutras o ligeramente ácidas es:



La velocidad de oxidación depende de la concentración del catión FeOH^+ , como puede observarse en la reacción (A. Solcová y col., 1981).

Este complejo hidroxoférrico puede polimerizarse incrementando su concentración. El mecanismo de esta polimerización se compone de complejos procesos de hidrólisis, olación y oxolación. No se conoce claramente si los dos átomos de hierro de las especies dinucleares están unidos por puentes -ol dobles:

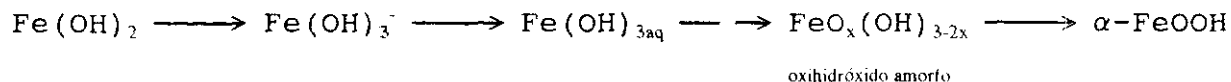


o por un puente Fe-O-Fe, aunque la dimerización por dobles enlaces -ol parece ser difícil debido a la repulsión electroestática entre los iones hidroxilo. El proceso de polimerización continúa con la desprotonación hasta la neutralización completa y resulta en la precipitación de $\gamma\text{-FeOOH}$.

Se puede favorecer la nucleación de lepidocrocita por adición de siembra inicial. Los complejos hidroxoférricos se depositan epitaxialmente sobre los núcleos de $\gamma\text{-FeOOH}$ y precipitan como lepidocrocita (M. Kiyama y col., 1973).

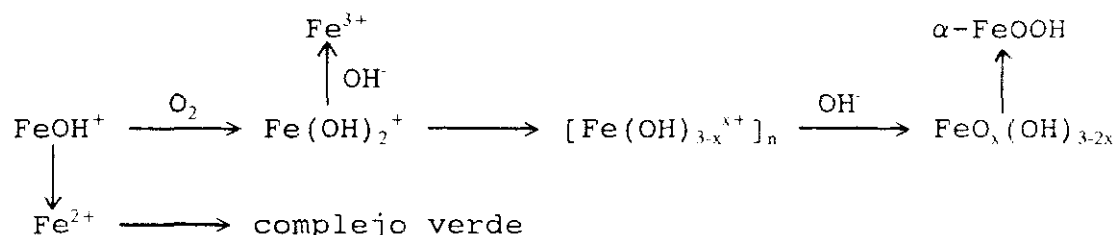
Oxihidróxido férrico amorfo y goetita ($\alpha\text{-FeOOH}$).- Se obtienen en medios fuertemente básicos o por la adición de OH^- a disoluciones ácidas.

En soluciones extremadamente básicas, el mecanismo transcurriría mediante el siguiente esquema:

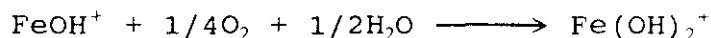


Esta reacción no parece ser una transformación en estado sólido, sino una transformación reconstructiva por oxidación de Fe(OH)_3^- formado por disolución de Fe(OH)_2 .

En disoluciones ácidas el mecanismo es:



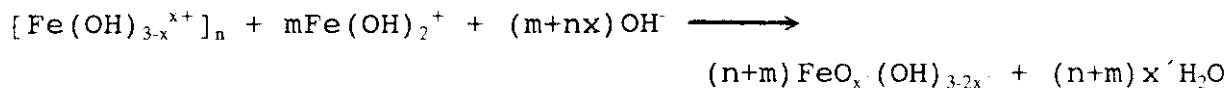
La reacción de oxidación se puede describir por la ecuación:



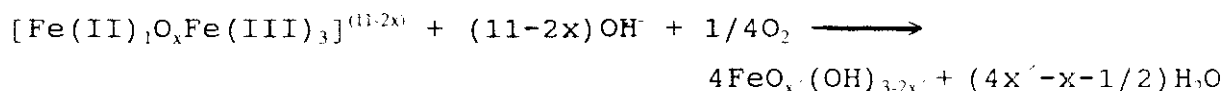
El Fe(III) en disoluciones ácidas puede unirse con enlaces -ol o hidrógeno, principalmente, y puede producir el polication $[\text{Fe(OH)}_{3-x}^{\text{H}^+}]_n$, con $0,5 < x < 0,7$. Por la adición de iones hidroxilo a la disolución precipita el oxihidróxido férrico amorfo.

También se conoce que la hidrólisis de Fe(III) en disoluciones ácidas mediante la adición de OH^- conduce a la formación de geles Fe(III)-óxido hidratados, que responde, asimismo, a la fórmula $[\text{Fe(OH)}_{3-x}^{\text{H}^+}]_n$ en el que $x = 0,4$. La presencia de agua u OH^- retenidos en la estructura puede explicarse por una deshidratación o una desprotonación incompleta. La concentración de OH^- disponible para la desprotonación de $[\text{Fe(OH)}_{3-x}^{\text{H}^+}]_n$ es muy pequeña en disoluciones ácidas, en consecuencia la desprotonación se produce muy lentamente a temperatura ambiente.

La precipitación ocurre por enlace de un monómero o compuestos de bajo peso molecular con el polication. El proceso que se desarrolla es:



Por otra parte, el oxihidróxido férrico puede nuclearse por oxidación y neutralización de los complejos verdes producidos en disoluciones fuertemente ácidas según la reacción:



Como el oxihidróxido amorfo se forma a partir de un complejo oxolado, debe poseer puentes oxo. Es probable, por lo tanto, que la reacción de precipitación sea un proceso de oxolación.

El oxihidróxido amorfo obtenido en disoluciones ácidas es idéntico al precipitado en medios fuertemente alcalinos pero mientras que, en este último caso, la transformación a goetita se realiza en pocas horas a temperatura ambiente, en disoluciones ácidas este cambio se produce después de un año y sólo en pequeña cantidad.

En presencia de gran exceso de FeSO_4 , la oxidación de $\text{Fe}(\text{OH})_2$ a $\alpha\text{-FeOOH}$ tiene lugar en dos pasos, el primero conduciría a la formación del óxido verde II y en el segundo este intermedio produciría la goetita (*J. Detournay y col., 1975*). En la figura 2.8 se presenta un diagrama de equilibrio pH-potencial de este sistema.

Otra posible vía de síntesis de $\alpha\text{-FeOOH}$ es por disolución en medio acuoso de $\gamma\text{-FeOOH}$, ya que esta transformación posee energía libre negativa (*T. Misawa, 1973*). El paso de la forma α a $\gamma\text{-FeOOH}$ debe transcurrir mediante especies intermedias, ya que

estos dos oxihidróxidos poseen estructuras diferentes, siendo cúbica para la lepidocrocita y hexagonal para la goetita

Akaganita (β -FeOOH)..- Se forma por hidrólisis de disoluciones férricas que contienen F^- o Cl^- mediante calefacción, aunque esta hidrólisis a temperatura ambiente produce un precipitado de oxihidróxido amorfo o α -FeOOH.

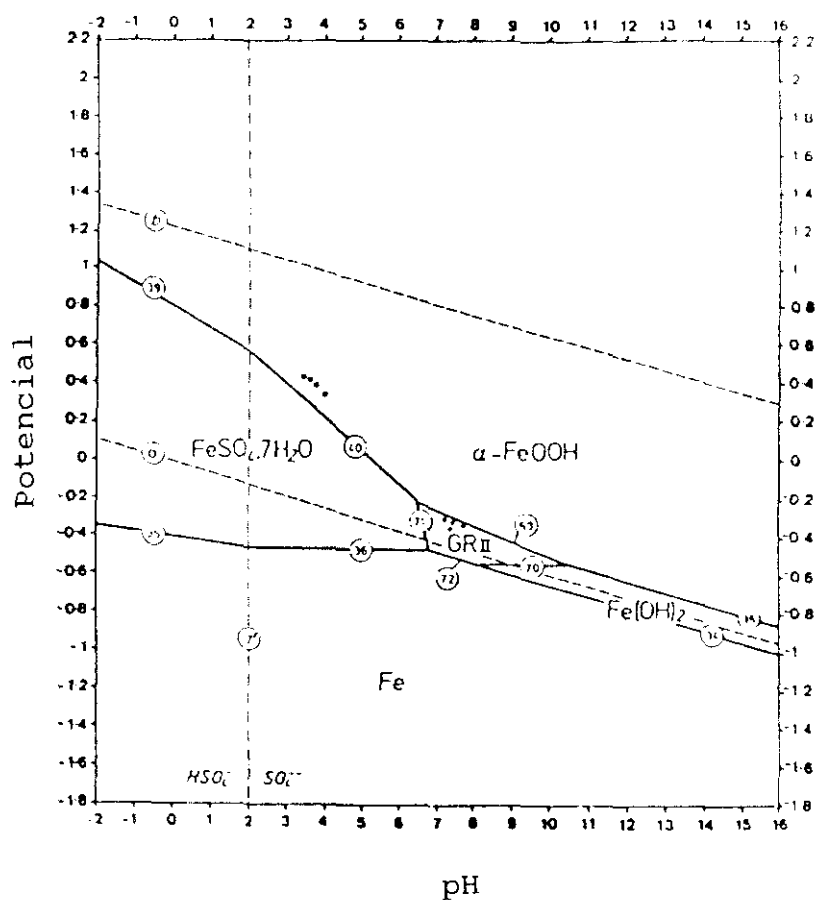


Figura 2.8.- Diagrama de equilibrio pH-potencial del sistema $Fe-FeSO_4 \cdot 7H_2O-H_2O$

Se ha detectado la presencia de β -FeOOH como segundo precipitado en medio sulfatado, tras la oxidación de parte de los iones ferrosos a férricos para producir ácido y goetita. Al progresar la oxidación aumenta la concentración de sulfato férrico con un incremento en ácido, dando lugar a la precipitación de akaganita (M. Kiyama y col., 1972).

En la bibliografía se describen métodos para la síntesis de óxidos mixtos de hierro y otro metal mediante la formación de óxido verde II a partir de γ -FeOOH, y la nucleación de estos óxidos a partir de este intermedio por medio de la adición del metal correspondiente (Y. Tamaura, 1985). Así se pueden obtener las siguientes ferritas: CdFe_2O_4 (K. Kaneko y col., 1979), $\text{Pb}_{0.19}\text{Fe}_{2.75}\text{O}_4$ (Y. Tamaura y col., 1980), MgFe_2O_4 (K. Kaneko y col., 1979), Fe_2TiO_4 (T. Katsura y col., 1979), $\text{Cr}_{0.42}\text{Fe}_{2.56}\text{O}_4$ (Y. Tamaura y col., 1980), ZnFe_2O_4 (T. Kanzaki y col., 1981; K. Ito y col., 1983) y Fe_2VO_4 (Y. Tamaura y col., 1981).

2.3 FERRITAS

La fabricación de ferritas es uno de los principales destinos de los óxidos de hierro.

El término *ferrita* se ha utilizado ampliamente con diferentes sentidos. En Química, se refiere a las sales $MFeO_2$ o MFe_2O_4 (para un metal, M, mono o divalente) en las que el hierro se presenta en su estado de oxidación +3; no obstante, en la nomenclatura química correcta estas sales reciben el nombre de ferratos. En Siderurgia, ferrita es el nombre de la disolución sólida intersticial de una pequeña cantidad de carbono en hierro α dentro de los aceros (S. H. Avner, 1979). La acepción de uso más común se refiere a los óxidos magnéticos que contienen hierro como componente mayoritario; en este sentido se incluyen óxidos con diferentes estructuras: espinela, hexagonal, perovskita y granate (J. Smit y H. P. J. Wijn, 1959) y su aplicación principal se encuentra como materias primas para componentes de gran variedad de instrumentos electrónicos, para imanes permanentes y como medios de registro magnético.

En la naturaleza se presentan ciertos tipos de ferritas (tabla 2.3), pero son de baja calidad y poca aplicación, a excepción de la magnetita que presenta numerosos usos en diversos campos.

La base común de las estructuras de los óxidos magnéticos, con la excepción de los granates, es la subestructura formada por un empaquetamiento cerrado de aniones oxígeno. Existen dos posibilidades fundamentales de disposición de estos aniones, el tipo ABCABC que conduce a una estructura centrada en las caras (figura 2.9) y el tipo ABAB que produce una estructura hexagonal (figura 2.10). La estructura está definida por la forma en la que los cationes penetran en el entramado de oxígeno. Existen tres posibilidades: ocupación de las vacantes tetraédricas con coordinación tetraédrica de los iones oxígeno vecinos, ocupación de las posiciones octaédricas de coordinación hexaédrica y el

Tabla 2.3.- Ferritas naturales

Mineral	Fórmula	Color
Magnetita	Fe_3O_4	Negro
Maghemita	$\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$	Negro
Jacobsita	$(\text{Fe}, \text{Mn})_3\text{O}_4$	Gris-negro
Franklinita	$(\text{Fe}, \text{Mn}, \text{Zn})\text{Fe}_2\text{O}_4$	Gris-negro
Magnesioferrita	MgFe_2O_4	Naranja-marrón
Magnetoplumbita	$\text{PbMn}_{3,5}\text{Fe}_{7,5}\text{Al}_{0,5}\text{Ti}_{0,5}\text{O}_{19}$	Gris-negro

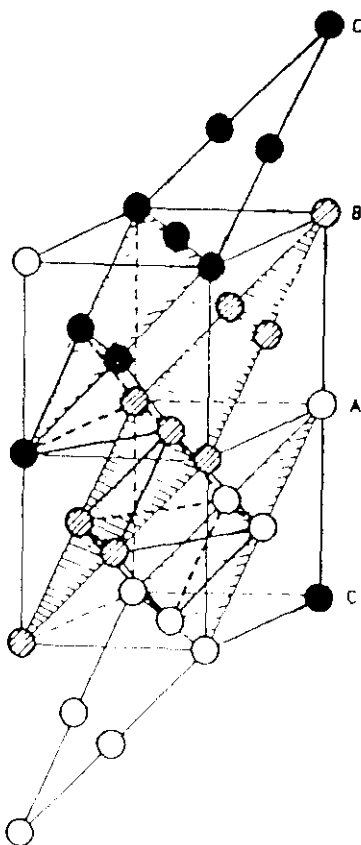


Figura 2.9.- Estructura cúbica centrada en las caras

desplazamiento de aniones por cationes con coordinación dodecaédrica. Así, los cationes se ven afectados por una compleja influencia de fuerzas electrostáticas que, combinadas con el principio de Pauli, producen el aumento de las interacciones de intercambio (*J. P. Jakubovics, 1987*) que determinan la orientación mutua de los momentos magnéticos de los iones individuales, lo que se refleja en las propiedades magnéticas.

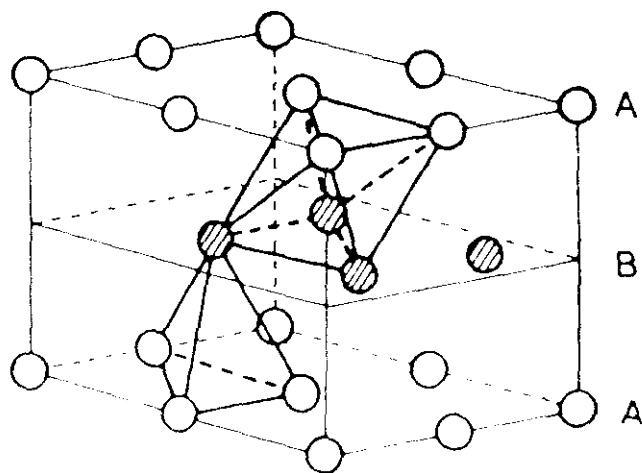


Figura 2.10.- Estructura hexagonal

Las ferritas, como todos los materiales magnéticos en su estado desimánado, presentan una estructura compuesta por dominios en los que los momentos magnéticos de todos los átomos están alineados; la dirección varía de un dominio a otro, de tal forma que la imanación neta para el sólido es cero. En la figura 2.11 se muestran las configuraciones posibles para estos casos: el estado A produce un gran campo externo que es energéticamente inestable, los estados B y C reducen progresivamente la energía involucrada. Examinando detenidamente las fronteras entre estas áreas, llamadas paredes de Bloch, se encuentran dos tipos de las mismas: paredes de 90° y de 180° , produciéndose una transición gradual del alineamiento del momento magnético desde un eje cristalográfico a otro (figura 2.12).

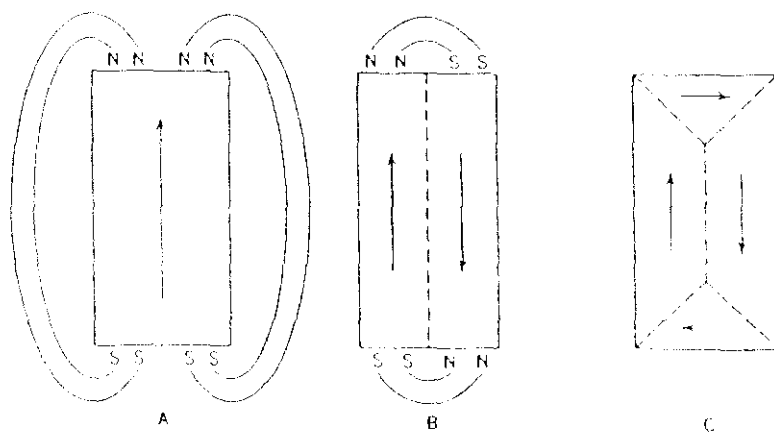


Figura 2.11.- Configuraciones de dominios magnéticos en partículas ferromagnéticas

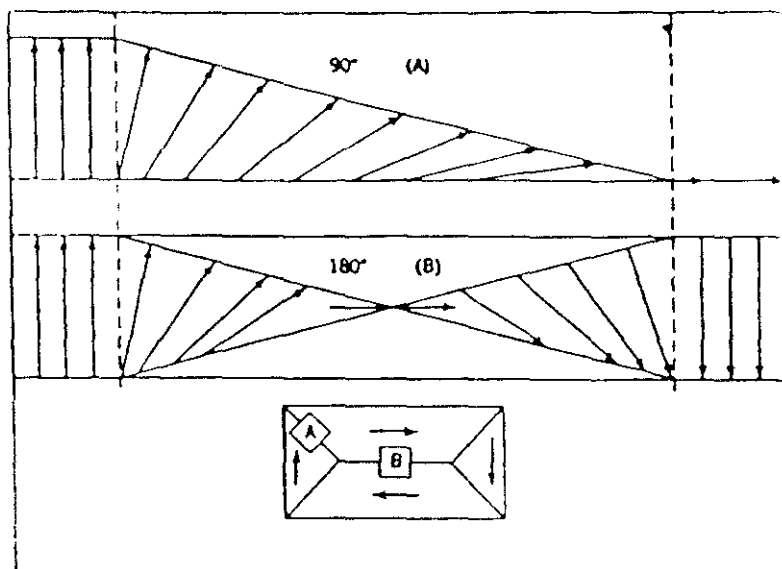


Figura 2.12.- Paredes de Bloch

En la figura 2.13 se presenta la curva de imanación inicial generada al aplicar un campo magnético externo a un material. Suponiendo que este campo se incrementa lentamente, inicialmente se mueven las paredes en la dirección del campo, de tal forma que tiende a aumentar la inducción, B , (estado A en la figura). Esta traslación es completamente reversible y lineal hasta el punto denominado de permeabilidad inicial. Posteriores incrementos en el campo aplicado originan un nuevo desplazamiento de las paredes de Bloch, pero no reversiblemente; las paredes se mueven a través de los dominios como si saltasen imperfecciones cristalinas, impurezas, defectos gruesos, cavidades, fronteras de grano, etc., produciéndose el llamado efecto Barkhausen (C. G. Gardner, 1986). Se alcanza el punto D cuando han desaparecido las paredes de Bloch del cristal y todos los momentos se orientan sobre un eje cristalográfico muy próximo a la dirección del campo magnético aplicado; se dice, entonces, que los cristales están saturados o presentan un monodominio. Un nuevo aumento en el campo magnético aplicado desvía solamente los momentos en la dirección

del campo (punto E). Esta acción final es reversible porque los momentos no pueden permanecer en esta localización inestable entre posiciones favorecidas. Cualquier incremento posterior del campo aplicado no tendrá efecto.

La reducción del campo magnético aplicado desde la saturación hace que la inducción siga un camino de retorno diferente. Las imperfecciones y otros impedimentos al movimiento de las paredes de Bloch generan la inducción residual que aparece cuando el campo cesa, se denomina inducción remanente, B_r . En consecuencia, se necesita un campo inverso para volver a crear las paredes de Bloch y un campo coercitivo, H_c , para llevar la inducción a su valor cero y cerrar el ciclo de histéresis. En la figura 2.14 se presenta el ciclo de histéresis de una ferrita.

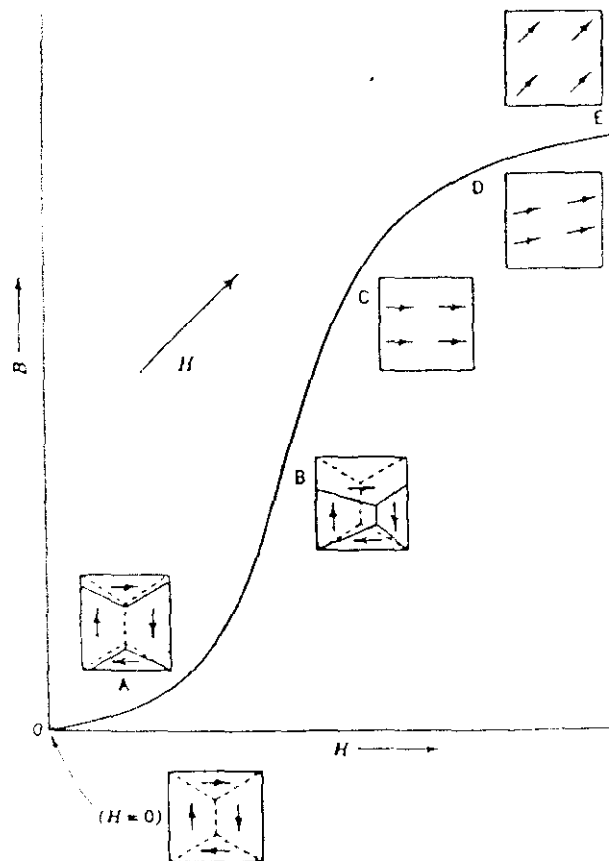


Figura 2.13.- Curva de imanación inicial

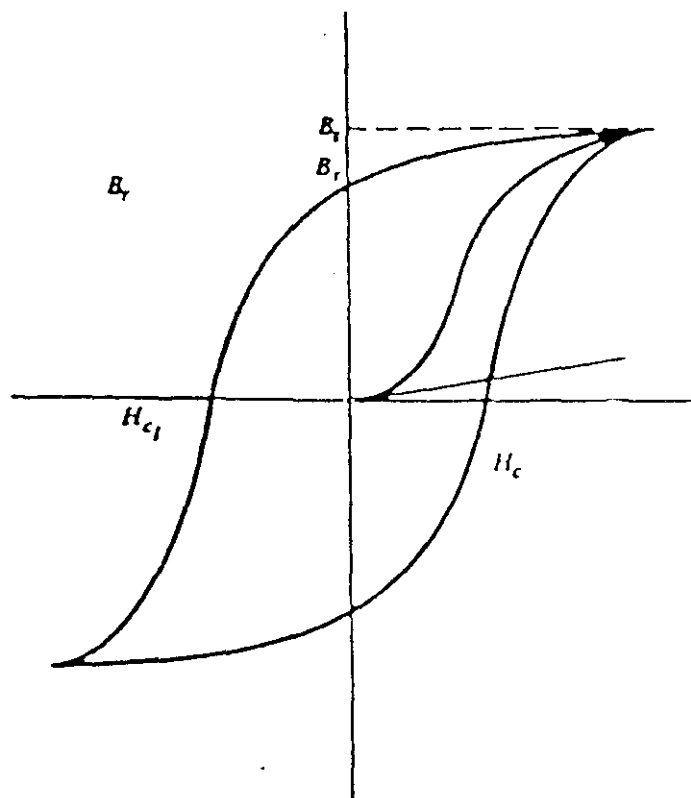


Figura 2.14.- Ciclo de histéresis de una ferrita

En función de la magnitud de los valores de estas propiedades, y sobre todo de la coercitividad, H_c , se clasifican las ferritas en duras o de ciclo amplio (F. Kools, 1986) y blandas o de ciclo estrecho (P. Gaudry y col., 1986).

Las propiedades de estos óxidos magnéticos están determinados por su composición química, y por la distribución de los cationes en la estructura (E. Pollert, 1984).

A continuación se estudian los diferentes tipos de ferritas (ferroespinelas, ferritas hexagonales, con estructura granate y ortoferritas), profundizando en su estructura cristalina y propiedades magnéticas para entrar en el detalle específico de las hexaferritas tipo M.

2.3.1 FERROESPINELAS

Estructura cristalina.~ Responden a la fórmula $MO \cdot Fe_2O_3$ (MFe_2O_4) donde M es un catión divalente, normalmente Mg, Mn, Ni, Zn, Fe y, a veces, Co ó Cu. Presentan estructura cristalina cúbica centrada en las caras (grupo $Fd3m$) de aniones oxígeno con intersticios ocupados sólo parcialmente con cationes metálicos (figura 2.15). La celdilla unidad consta de 32 aniones oxígeno; en este bloque existen dos tipos de posiciones intersticiales: 32 octaédricas (de coordinación 6) y 64 tetraédricas (coordinación 4); de estas 96 posiciones sólo 24 están ocupadas: 8 tetraédricas y 16 octaédricas. Por motivos de compensación de carga es necesario que exista la razón de un ion divalente y dos trivalentes por cada cuatro oxígenos.

Existen dos distribuciones posibles de estos cationes: si todos los iones divalentes entran en la misma posición se obtiene una estructura compensada, sin propiedades magnéticas, que recibe el nombre de configuración "normal"; a ella responden las ferritas $ZnFe_2O_4$ y $CdFe_2O_4$. La configuración inversa presenta fenómenos magnéticos; los iones trivalentes ocupan primero todas las posiciones tetraédricas disponibles, repartiéndose los iones restantes (todos los divalentes y los trivalentes remanentes) aleatoriamente en las posiciones octaédricas (F. W. Barth y col., 1932).

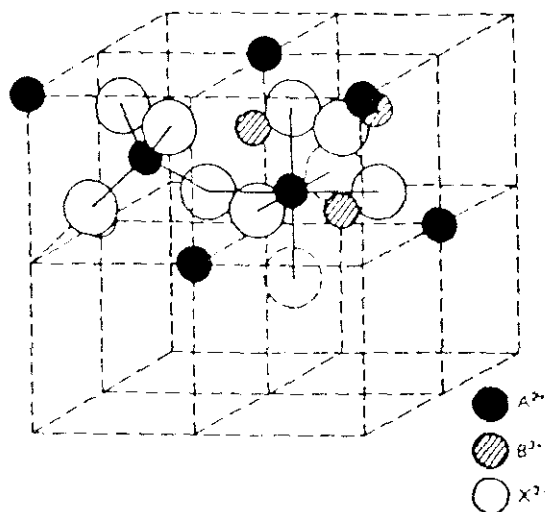


Figura 2.15.- Celdilla unidad de las ferroespinelas

Comportamiento magnético.- Neel (L. Neel, 1948) explicó el origen de los momentos magnéticos observados en las ferritas. Demostró que existe un alineamiento antiparalelo de momentos para los cationes metálicos portadores de estos momentos magnéticos (a razón de un μ_B por electrón desapareado de la capa 3d) en las posiciones tetra y octaédricas, comprobando que presentan comportamientos diferentes según las vacantes que ocupen. Se adoptó el término "ferrimagnetismo" para esta disposición antiparalela, en oposición al término "ferromagnetismo" donde sólo se presenta una dirección del momento. Las fuerzas de intercambio son la causa de que los momentos de los iones en las posiciones tetraédricas se alineen paralelos entre sí, pero antiparalelos a los momentos alineados de los cationes en las posiciones octaédricas.

Para las ferroespinelas, de acuerdo con esta teoría, resulta que, en una ferrita inversa a bajas temperaturas, los momentos magnéticos de los iones férricos se compensan por pertenecer a dos subredes diferentes, con lo que el momento magnético molecular es debido a los iones divalentes.

Esta teoría puede aplicarse también al caso de ciertas ferritas mixtas en las cuales se sustituye una parte de los iones divalentes por cationes Zn(II) no magnéticos. En la ferrita de zinc (ZnFe_2O_4), que presenta una configuración normal, los dos iones Fe(III) ocupan las posiciones octaédricas, mientras que el ion Zn(II) ocupa el intersticio tetraédrico por el que siente mayor afinidad. Así, al sustituir cationes divalentes en posiciones octaédricas por iones Zn(II) en una ferrita inversa, éstos se situarán en posición tetraédrica, desplazando a un ion Fe(III) a una posición octaédrica, con la correspondiente inversión del momento magnético (igual a $5\mu_B$). Por consiguiente, la sustitución de un ion M por un catión Zn debe llevar consigo un aumento del momento magnético de $(10-m) \mu_B$, siendo m el momento magnético del ion M (C. Guillaud, 1949).

Algunos trabajos publicados sobre los caminos de difusión catiónica sugieren que este desplazamiento iónico debe transcurrir a través de las posiciones octa y tetraédricas adyacentes, ya que la difusión mediante posiciones similares provocaría una distorsión local en la estructura cúbica (M. G. Cox y col., 1972).

2.3.2 FERRITAS HEXAGONALES

Estructura cristalina.— La base de la estructura de las ferritas hexagonales es la subestructura de aniones oxígeno parcialmente sustituidos por cationes pesados del tamaño adecuado. Así, se pueden distinguir dos tipos de capas, una puramente aniónica y la otra mezclada con una razón 3:1 de aniones a cationes. Una secuencia definida de estos dos tipos de capas es una formación estructural denominada bloque.

Según el número y la disposición de estas capas se forman tres tipos de bloques:

a) Bloque S

Comprende dos capas empaquetadas de aniones oxígeno con dos posiciones tetraédricas ocupadas de las 16 posibles y 4 octaédricas de las 8 existentes. Se trata de un corte (111) de la estructura espinela cúbica. Dependiendo de los cationes presentes pueden distinguirse dos variantes de bloques S, el S° de estequiometría $M_2Fe_4O_8$, sin carga neta; y el S^{2+} de composición Fe_6O_8 , sin carga aniónica neta.

b) Bloque R

Consta de tres capas, las dos externas puramente aniónicas y la intermedia conteniendo un catión pesado. Debido a la tendencia a minimizar la energía de Coulomb, no es posible la secuencia cúbica de las capas y los cationes pequeños tienen que redistribuirse. Consecuentemente, una de las cuatro direcciones [111], equivalentes originalmente, es preferente, convirtiéndose la estructura en hexagonal.

Los bloques R tienen la composición MFe_6O_{11} presentando una carga aniónica neta de -2.

c) Bloque T

Está compuesto por cuatro capas de oxígeno. En cada capa interna un cuarto de los aniones oxígeno está sustituido por un catión pesado. Los cationes pequeños se distribuyen entre tres posiciones, una tetraédrica y dos octaédricas. La composición resultante, $M_2Fe_8O_{14}$, no presenta carga neta.

Los bloques R^{2-} debido a su carga aniónica deben combinarse con los bloques S^{2+} dando lugar a unidades M. Por su parte, los bloques T° pueden combinarse con bloques S° para dar la unidad neutra TS, unidad Y, con una composición total $Ba_2M_2Fe_{12}O_{22}$. En las figuras 2.16 y 2.17 se representan las estructuras de estas unidades.

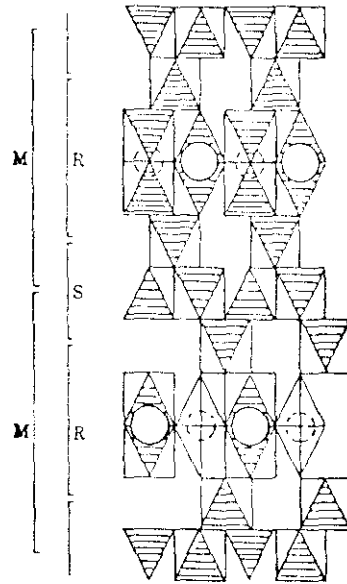


Figura 2.16.- Unidad M

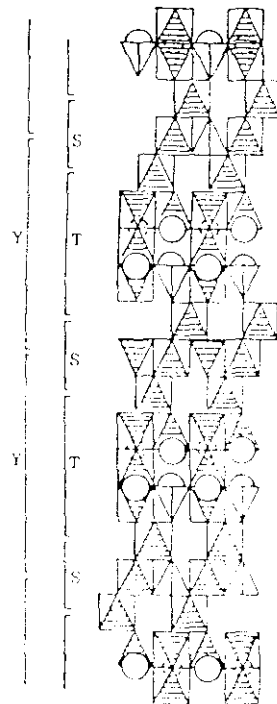


Figura 2.17.- Unidad Y

En la bibliografía se recogen referencias sobre el apilamiento de bloques R para formar la fase R. Su celda elemental está formada por dos bloques R adyacentes rotados mutuamente 180° a lo largo del eje c hexagonal, aunque realmente se conocen un número muy limitado de compuestos que respondan a esta estructura. Como ejemplo se puede citar el compuesto $\text{BaFe}_4\text{Ti}_2\text{O}_{11}$ (E. Pollert, 1985).

El apilamiento de dos bloques T es muy improbable por la gran repulsión electrostática que se genera entre las dos unidades debido a la presencia de cationes pesados en dos capas superpuestas de cada bloque.

Así, tres bloques neutros (S° , M e Y) pueden, en principio, intercrecer coherentemente. Cada bloque se puede distinguir por su distinta longitud en la dirección del eje hexagonal, ya que el bloque bicapa S mide 0,48 nm, los bloques tetracapa M 1,16 nm y los bloques Y hexacapa 1,45 nm (figura 2.18).

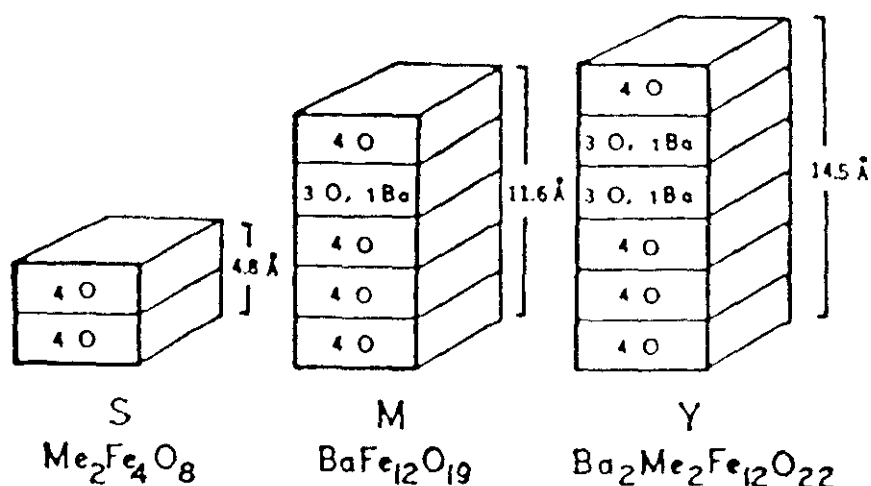


Figura 2.18.- Representación gráfica de los bloques S, M e Y

A pesar de que no existen impedimentos evidentes para la existencia de otras combinaciones, sólo se han conseguido sintetizar las series M-S y M-Y. Ambas derivan de la inserción de unidades estructurales extrañas en las cadenas M o Y (J. D. M. McConnell y col., 1974) lo que provoca un reordenamiento de la estructura, ya que las unidades M e Y y el bloque S poseen diferente número de capas. Esto origina que las secuencias básicas periódicas sean más complicadas (C. F. Cook, 1967).

a) Serie M-S

La primera serie se expresa como M_nS , sus miembros incluyen estructuras en las que un número n de unidades M se combinan con un bloque S. El miembro final de esta serie es la ferrita M que consta de dos unidades M rotadas 180° a lo largo de su eje c (E. Pollert, 1985). En la tabla 2.4 se resumen las diferentes fases de esta serie.

Tabla 2.4.- Fases de la serie M-S

M:S	Secuencia de apilamiento	Número de capas en celda elemental	Estructura
1:1	$(MS)_2$	$(7)_2 = 14$	H_1
2:1	$(M_2S)_3$	$(12)_3 = 36$	R_1
3:1	$(M_3S)_2$	$(17)_2 = 34$	H_1
4:1	$(M_4S)_3$	$(22)_3 = 66$	R_1
5:1	$(M_5S)_2$	$(27)_2 = 54$	H_1
6:1	$(M_6S)_3$	$(32)_3 = 96$	R_1
1:0	M_2	$(5)_2 = 10$	H_1
$H_1 - P6_3/mmc, R_1 - R3m$			

En las estructuras observadas se han detectado más de un bloque S en la secuencia base de fases M-S. Como resultado de este hecho, la permutación de los bloques no es una variable en el establecimiento de la secuencia de apilamiento, ya que las diferentes secuencias degeneran en la misma por repetición.

b) Serie M-Y

La segunda serie, considerablemente mayor, se designa por $M_p Y_r$. Esta familia puede subdividirse en varios grupos: $M_2 Y_r$, $M_4 Y_r$, $M_6 Y_r$ y $M_8 Y_r$. Un número impar de unidades M degenera simétricamente y se dobla a un número par.

Contrariamente a la serie $M_n S$, la permutación de los bloques sí es un factor determinante en el establecimiento de la secuencia de apilamiento. Así, para la fase $M_2 Y_4$ se pueden distinguir las secuencias $MMYYYY$, $MYMYYY$ y $MYMYMY$ que describen diferentes estructuras cristalinas con espectros de difracción distintos (*J. S. Anderson y col., 1975*). Obviamente, si el valor de r ($M_p Y_r$) aumenta, el número de permutaciones aumenta. Para la serie $M_4 Y_r$ se han caracterizado 13 estructuras: las 4 unidades M se combinan con 3 a 33 unidades Y. En esta familia la permutación en la secuencia de apilamiento es un factor determinante, proporcionando la única caracterización de la estructura cristalina (*J. A. Kohn y col., 1971*).

Existen, además, tres miembros de la serie $M_6 Y_r$ y uno de la familia $M_8 Y_r$ ($M_8 Y_{27}$). Este último ha sido observado en dos estructuras cristalinas diferentes, pero con el mismo difractograma de rayos X. Este miembro, aunque no es el más grande, es la ferrita hexagonal observada más compleja que puede presentar más de 400.000 permutaciones (*J. A. Kohn y col., 1967*). E. Pollert propone diferentes operaciones de simetría en la construcción de la celdilla fundamental dependiendo de si el número de bloques M en la secuencia es par o impar, conduciendo a estructuras hexagonales o romboédricas. En la tabla 2.5 se

recogen las diferentes estructuras con su simetría para la serie M_2Y_r hasta $r=8$.

Tabla 2.5.- Miembros de la familia M_2Y_r hasta $r=8$

M:Y	Secuencia de apilamiento	Número de capas en celda elemental	Estructura
2:1	MMY ₂	(16) ₃	R ₁
2:2	MYMY	(22) ₃	R ₁
	MMY ₃	(11) ₂	H ₁
2:3	MYMY ₂	28	H ₂
	MMY ₄	(28) ₃	R ₁
2:4	MYMY ₃	(34) ₃	R ₁
	MY ₂ MY ₂	(34) ₃	R ₁
	MMY ₅	(17) ₂	H ₁
2:5	MYMY ₄	(40) ₃	R ₁
	MY ₂ MY ₃	40	H ₂
	MMY ₆	(40) ₃	R ₁
2:6	MYMY ₅	46	H ₃
	MY ₂ MY ₄	(46) ₃	R ₁
	MY ₃ MY ₃	(46) ₃	R ₁
	MMY ₇	(23) ₂	H ₁
2:7	MYMY ₆	(52) ₃	R ₁
	MY ₂ MY ₅	(52) ₃	R ₁
	MY ₃ MY ₄	52	H ₂
	MMY ₈	(52) ₄	R ₁
2:8	MYMY ₇	(58) ₃	R ₁
	MY ₂ MY ₆	58	H ₂
	MY ₃ MY ₅	(58) ₃	R ₁
	MY ₄ MY ₄	(58) ₃	R ₁
H ₁ - P6 ₃ /mmc; H ₂ - P3m1; H ₃ - P6m2; R ₁ - r3m			

Comportamiento magnético.- El magnetismo de las ferritas hexagonales es análogo al de las ferroespinelas, teniendo en cuenta las distintas posiciones estructurales existentes. En los bloques M el magnetismo se debe a los iones Fe(III) que portan cada uno un momento de $5 \mu_B$ (H. Kojima, 1982) que se alinean paralela o antiparalelamente; si se encuentran en la misma posición cristalográfica lo hacen paralelamente, constituyendo una submatriz ferromagnética. La interacción entre iones vecinos de diferentes subestructuras se debe a fuerzas de intercambio.

2.3.3 FERRITAS CON ESTRUCTURA GRANATE

Estructura cristalina.- Las ferritas de estructura tipo granate presentan la composición $M_3Fe_5O_{12}$, donde M= Y, Pm, Sm, Eu, Gd, etc. Una forma más correcta de expresar estas estructuras es $\{M_3^{3+}\}[Fe_2^{3+}](Fe_3^{3+})O_{12}$. La compleja celdilla unidad, con 64 cationes y 96 átomos de oxígeno, tolera unas variaciones muy pequeñas en la estequiometría.

La estructura granate es cúbica, en el caso del YIG ($Y_3Fe_5O_{12}$) la arista de la celdilla fundamental es $12,376 \pm 0,004 \text{ \AA}$ y el grupo espacial es $O_{h10}-Ia3d$ (S. Geller y col., 1957). La celdilla unidad contiene 8 unidades fórmula, es decir, 160 iones y la densidad es $5,17 \text{ g/cm}^3$. Existen tres posiciones intersticiales, las dodecaédricas ocupadas por los iones Y^{3+} , tres posiciones tetraédricas ocupadas por cationes Fe^{3+} que pueden ser sustituidos por Al^{3+} , Ga^{3+} ó V^{5+} (para compensar la carga de cualquier sustitución de Ca^{2+}), mientras que el In^{3+} o el Cr^{3+} pueden reemplazar los iones Fe^{3+} en las posiciones octaédricas.

En las figuras 2.19, 2.20 y 2.21 se recogen los poliedros de coordinación para cada catión.

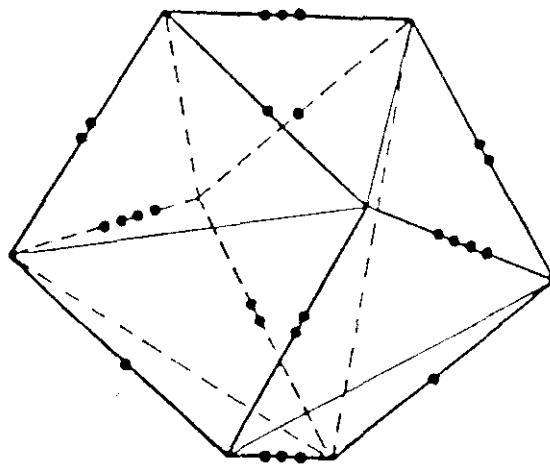


Figura 2.19.- Poliedro de coordinación de iones oxígeno
alrededor del ion ytrio

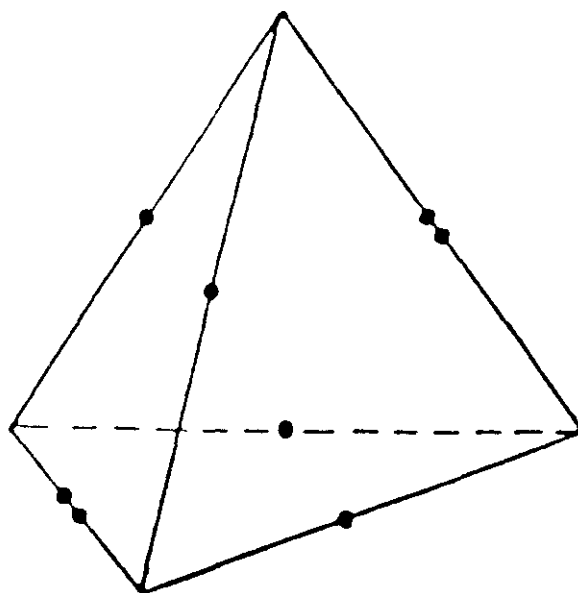


Figura 2.20.- Tetraedro de coordinación de iones oxígeno
alrededor del catión Fe(III)

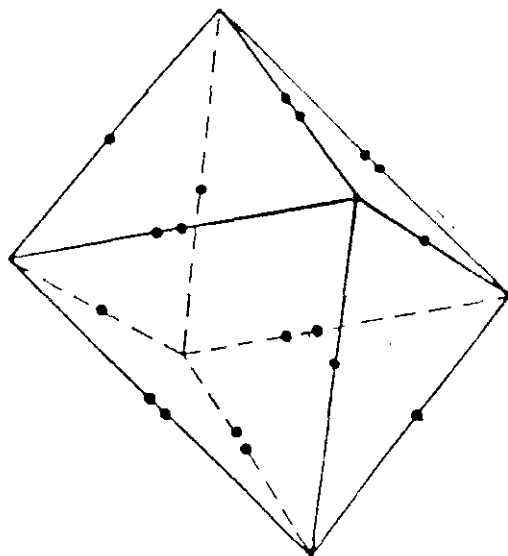


Figura 2.21.- Octaedro de coordinación de iones oxígeno alrededor del catión Fe(III)

Comportamiento magnético.- En ferritas con estructura granate que tienen tres subestructuras magnéticas, como en el $Gd_3Fe_5O_{12}$, se produce efecto de la compensación. A temperaturas bajas predomina el gran momento neto de la estructura de Gd^{3+} , mientras que a temperaturas mayores domina el intercambio $Fe^{3+}-Fe^{3+}$. Estas contribuciones se cancelan exactamente a la temperatura de compensación.

2.3.4 ORTOFERRITAS

En las ortoferritas se ha encontrado una estructura ortorrómbica, perovskita distorsionada. Presentan la fórmula $MFeO_3$, donde M es una tierra rara o ytrio (S. Geller, 1956).

En la figura 2.22 se muestra un ejemplo de esta estructura, donde se observa claramente la pseudocelda perovskita. Las subunidades no son cúbicas, ya que la relación $a=b=c/\sqrt{2}$ no se mantiene (tabla 2.6).

Tabla 2.6.- Parámetros fundamentales de la celdilla unidad de ortoferritas

Tamaño de la celdilla unidad	GdFeO ₃	YFeO ₃
a (Å)	5,35	5,28
b (Å)	5,62	5,59
c (Å)	7,67	7,60

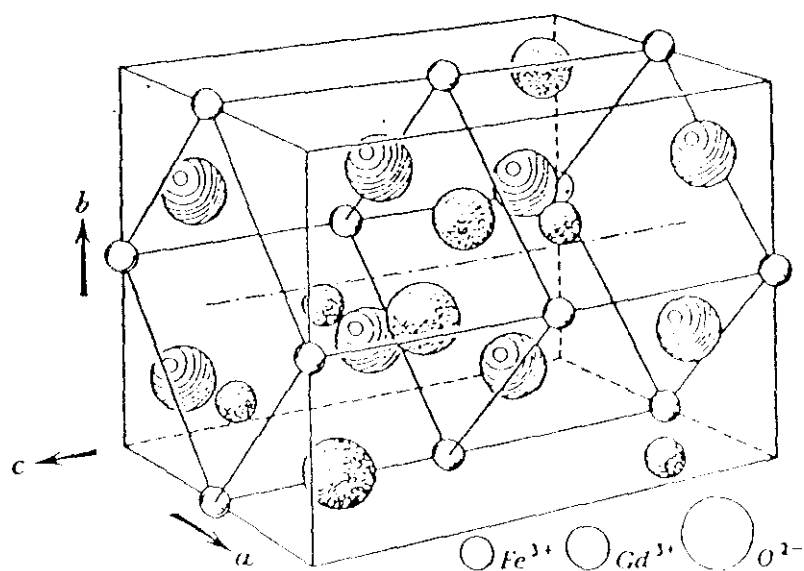


Figura 2.22.- Celdilla unidad del GdFeO_3

2.4 HEXAFERRITAS TIPO M

2.4.1 ESTRUCTURA CRISTALINA

Estas ferritas presentan la fórmula $MFe_{12}O_{19}$ ($MO \cdot 6Fe_2O_3$), en la que M es uno de los elementos Ba, Sr ó Pb (II). Poseen la estructura cristalina de la magnetoplumbita, caracterizada por el grupo espacial $P6_3/mmc$. Está formada por un par de unidades M rotadas 180° sobre el eje c, teniendo, por lo tanto, diez capas.

Se trata, lógicamente, de un empaquetamiento cerrado de iones oxígeno y bario con cationes férricos en las cinco posiciones intersticiales posibles: $4f_1$ y $4f_2$ (tetraédricas), $2a$ y $12k$ (octaédricas) y $2b$ (bipiramidal) (Smit, J. y Wijn, H. P. J. 1959). En la figura 2.23 y en la tabla 2.7 se recogen, respectivamente, una representación gráfica de dicha estructura y las distintas posiciones de los cationes Fe (III); en la tabla 2.8 se presentan los datos cristalográficos de esta estructura.

Si se observan los bloques constituyentes, la estructura de la ferrita responde al esquema: RSR^*S^* (el asterisco significa que el bloque señalado está rotado 180° según el eje c hexagonal). El bloque R, con simetría especular a $z = 1/4$, contiene dos capas de oxígeno limitando una capa de estequiometría BaO_3 , como ya se comentó en puntos anteriores, y las posiciones Fe2 y Fe4 (Figura 2.24). Las posiciones octaédricas Fe5, compartidas con el bloque S, son los límites del bloque.

La posición del ion Ba posee coordinación 12 con dos tipos de distancias Ba-O: seis más largas formando un hexágono irregular en el plano especular y seis distancias más cortas con los oxígenos en las capas vecinas, produciendo un poliedro ligeramente comprimido axialmente.

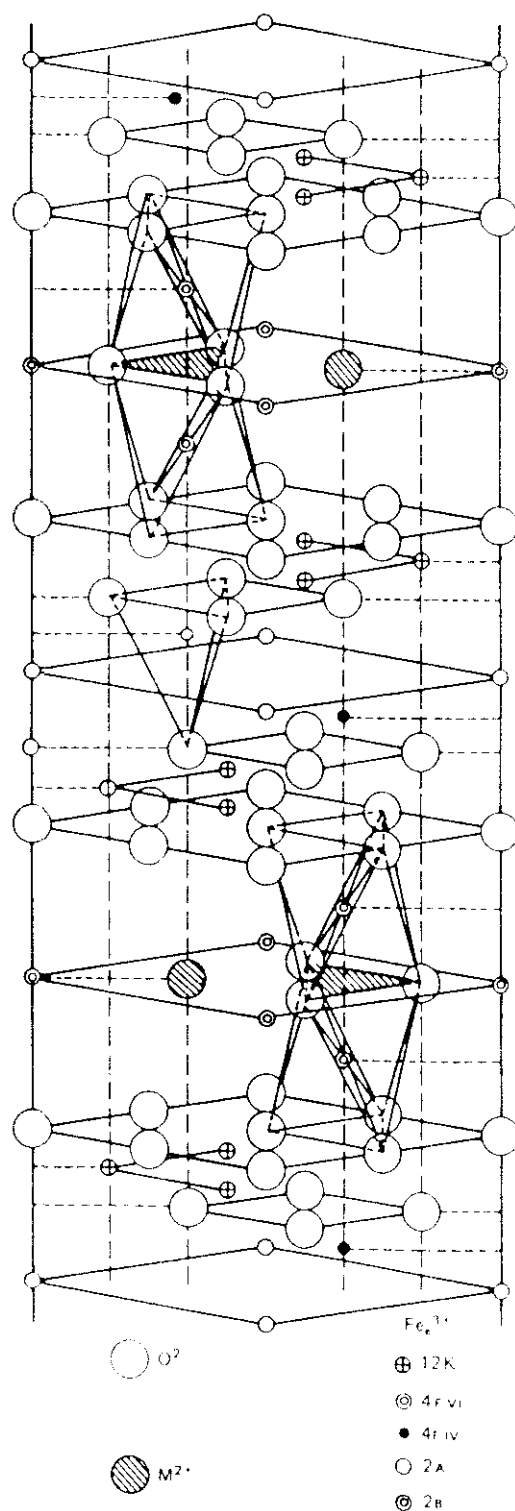


Figura 2.23.- Estructura de la ferrita tipo M

Tabla 2.7.- Distribución de los cationes Fe^{3+} en las posiciones estructurales de la ferrita M

Submatriz	12k	$4f_1$	$4f_2$	2a	2b
Posición	Octaédrica	Tetraédrica	Octaédrica	Octaédrica	Trigonal bipyramidal
Coordinación	6	4	6	6	5
Nº de iones Fe^{3+} por bloque M	6	2	2	1	1

Tabla 2.8.- Parámetros cristalográficos de la ferrita tipo M

Propiedad	BaM	SrM	PbM
Constantes de la celdilla			
a (nm)	0,588	0,586	0,588
b (nm)	2,317	2,303	2,302
Peso molecular	1111	1062	1181
Densidad teórica (kg/m^3)	5330	5140	5700

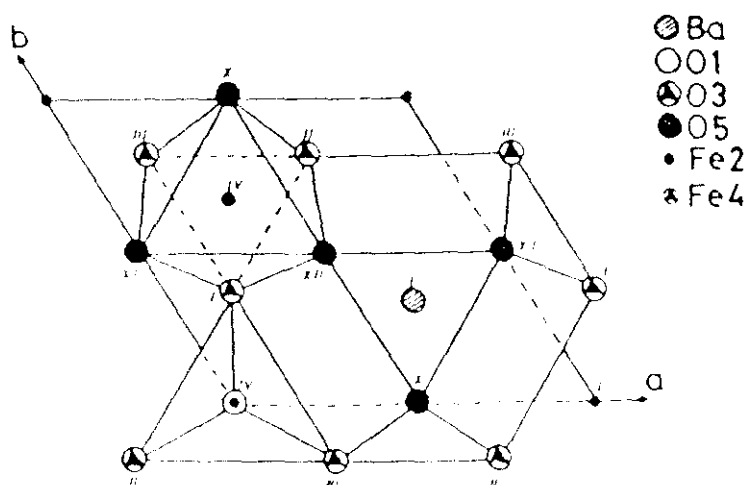


Figura 2.24.- Bloque R en la ferrita de bario

Tras el poliedro del Ba, los cationes en posición Fe4 forman un grupo (Fe_2O_9) de dos octaedros compartiendo una cara en el plano especular a $z = 1/4$. Además, cada octaedro comparte tres caras con diferentes poliedros de Ba. En esta configuración la repulsión electrostática entre los cationes Fe^{3+} separa los cationes y distorsiona el octaedro.

Finalmente, el bloque R contiene la posición bipiramidal trigonal Fe2, que puede representarse como dos tetraedros compartiendo una cara en el plano especular. En esta posición, el ion Fe se encuentra oscilando a lo largo del eje c o estadísticamente distribuido entre las dos posiciones, desplazado 0,16 Å de la posición central (*E. Pollert, 1985*). Para explicar este fenómeno existen dos modelos (*X. Obradors y col., 1985*): un desorden estadístico de dos cationes Fe dentro de las posiciones tetraédricas equivalentes o un desorden dinámico con rápidos saltos de estos cationes entre las posiciones triangulares.

El bloque S consiste en dos capas de oxígeno apiladas en una estructura cúbica cerrada con las capas adyacentes perteneciendo a bloques R. Estas dos capas interiores poseen dos posiciones octaédricas (Fe3) y una octaédrica (Fe1) mientras que en los límites del bloque se hallan tres posiciones octaédricas (Fe5).

2.4.2 PROPIEDADES MAGNETICAS

El magnetismo de las ferritas $\text{MFe}_{12}\text{O}_{19}$ se debe a los iones Fe(III) , portadores de un momento de $5 \mu_B$; estos se alinean paralela o antiparalelamente por interacción de canje. Cuando los espines se encuentran en paralelo, todos los cationes de la misma posición cristalográfica constituyen una submatriz ferromagnética. La interacción entre iones vecinos de submatrices diferentes se debe a supercanje mediante el oxígeno. La teoría predice que los momentos iónicos se inclinan a ser antiparalelos cuanto más se aproxima a 180° el ángulo $\text{Fe}-\widehat{\text{O}}-\text{Fe}$ y menor sea la distancia Fe-O-Fe (*F. Kools, 1986*). La configuración resultante más

probable conduce a un momento magnético neto por celdilla de ocho momentos iónicos de Fe(III), que corresponde a $40 \mu_B$, valor que se ha corroborado experimentalmente.

La energía asociada con el acoplamiento antiparalelo de los momentos iónicos se caracteriza por la constante de canje A . Experimentalmente se ha estimado un valor de $A = 6,6 \cdot 10^{-12} \text{ Jm}^{-1}$ a partir de observaciones de anchura de dominio en la ferrita de Pb.

La imanación está fuertemente limitada al eje c hexagonal debido a la alta anisotropía magnetocristalina originada por el acoplamiento espín-órbita de los iones hierro (V. Sánchez Girón, 1965) y caracterizada por la constante de anisotropía K_1 ($K_1 = 3,3 \cdot 10^5 \text{ J} \cdot \text{m}^{-3}$ para $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ y $K_1 = 3,6 \cdot 10^5 \text{ J} \cdot \text{m}^{-3}$ para $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$ -R. A. Mc Currie y col., 1987-). Las constantes de orden mayor (K_2 , K_3) son despreciables (C. D. Graham, 1986). Los iones Fe(III) en cada una de las posiciones de la estructura presenta una contribución diferente a la anisotropía magnetocristalina (X. You y col., 1989). Estos valores de la constante de anisotropía se ven afectados tanto por la temperatura (Z. Diao, 1989) como por las sustituciones (ver apartado 2.4.3).

El comportamiento magnético de las ferritas M y, en general, de todos los materiales fuertemente magnéticos, se caracteriza por los valores de remanencia (B_r), coercitividad intrínseca (H_{ci}) y el producto de energía magnetoestática $(BH)_{\max}$ o el producto de energía magnetodinámica $(JH)_{\max}$.

Las especificaciones para un material magnético duro están impuestas por los valores del par (B_r , H_{ci}). La remanencia está gobernada por la imanación intrínseca (M_s) del material, pero también es una variable extensiva a través de la relación (D. L. Martin y col., 1972):

$$B = \mu_0 M_s$$

donde A es el factor de orientación que varía entre 0 y 1, dependiendo del alineamiento del cristal, simetría cristalográfica y eje de medida; el factor p es la fracción de empaquetamiento, relacionada directamente con la porosidad de la muestra. En consecuencia, la etapa de sinterización en el proceso de fabricación debe dirigirse para obtener fracciones de empaquetamiento muy alto, cerca del límite teórico de la unidad, para incrementar la remanencia y el producto de energía. Todo ello, manteniendo un alto factor de alineamiento, que se induce en los compactos antes de entrar al horno aplicando un campo magnético o una deformación mecánica.

La coercitividad se desarrolla por dos mecanismos (*K. Elk y col., 1991*): rotación coherente, en la que un espín gira por efecto del campo magnético aplicado y arrastra en su giro al espín vecino produciéndose un efecto en cadena que simula una onda; y por desplazamiento de paredes, que da lugar a los cristales saturados. Estos dos efectos pueden producirse individualmente o contribuir juntos al campo coercitivo; asimismo, el campo coercitivo se ve muy afectado por la presencia de imperfecciones que pueden modificar los dominios magnéticos (*F. F. Y. Wang, 1985*).

La coercitividad es muy sensible, también, a los procesos de sinterización. Es la propiedad fundamental de las ferritas duras, relacionada con la existencia de los dominios; si se parte de un sólido completamente saturado, sin paredes de Bloch, la imanación inversa está relacionada con las formas en las que las paredes de los dominios se pincan y se mueven. En la figura 2.25 se representa la dependencia de la coercitividad con el diámetro: partículas menores de 500 Å son superparamagnéticas y no presentan coercitividad a través de la activación térmica de la imanación inversa; para tamaños mayores, alrededor de 1.000 Å, existe un rango de partículas monodominio donde no puede inducirse una estructura de dominios, ya que la liberación de energía magnetoestática es incapaz de compensar el aumento de las

energías de intercambio y magnetocristalina; para partículas aún mayores existe una región de monodominio inestable, alcanzado tras imanación total.

La sinterización ejerce dos efectos sobre la coercitividad: se produce un aumento de la misma al restaurar las estructuras desorganizadas y al limpiar la superficie de grano, pero, por incremento del tamaño de grano, los desajustes o nuevos defectos pueden ser más efectivos sobre mayores volúmenes, decreciendo la coercitividad. En general, el segundo efecto aparece a mayores temperaturas, cerca del límite de densidad superior. En la figura 2.26 se recoge este efecto en la ferrita de estroncio.

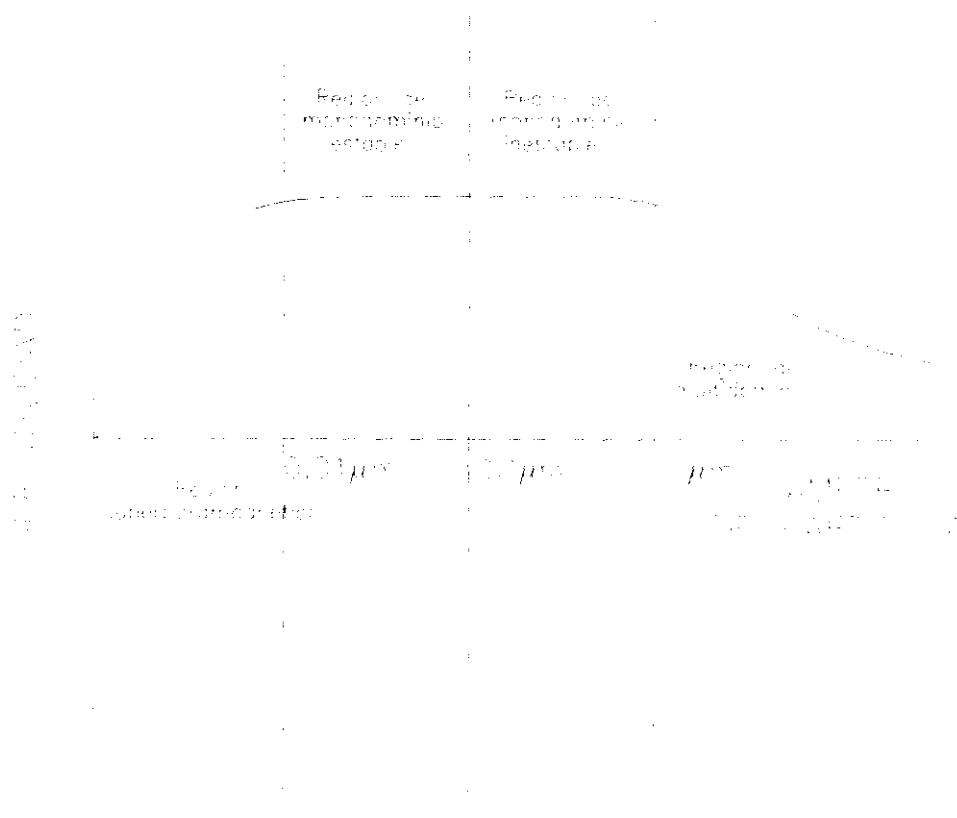


Figura 2.25.- Dependencia de la coercitividad con el diámetro de partícula.

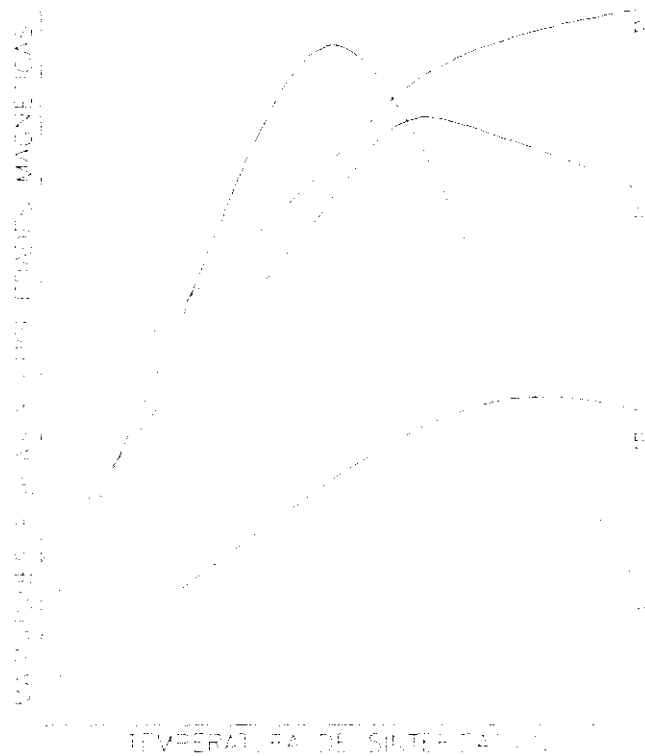


Figura 2.26.- Efecto de la temperatura sobre la coercitividad

Otra propiedad importante de las ferritas es la temperatura de Curie (T_c), a la que la energía térmica es suficiente para vencer la influencia alineante de las fuerzas de canje, con lo que el material pierde su ferrimagnetismo. En la mayoría de los casos es una buena medida directa de la magnitud de las fuerzas de intercambio.

En la tabla 2.9 se resumen los valores de las principales propiedades magnéticas.

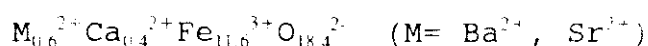
Tabla 2.9.- Principales propiedades magnéticas de hexaferrita M

Propiedades	BaM	SrM	PbM
Polarización de saturación (mT)	478	478	402
Constante de anisotropía (KJ/m ³)	325	357	220
Temperatura de Curie (K)	740	750	725

2.4.3 ADITIVOS Y SUSTITUTIVOS.

Cationes grandes.- La sustitución de cationes grandes por aniones oxígeno puede describirse como una introducción de defectos en la submatriz de oxígenos. Consecuentemente, para preservar la estructura empaquetada, este efecto tiende a minimizarse por un compromiso entre tamaño y carga de cationes: el incremento de radio iónico debe compensarse por un descenso de la valencia, y viceversa, como consecuencia de la influencia de las fuerzas electroestáticas atractivas de los cationes. La relación entre ambas propiedades de los cationes grandes que se introducen en la submatriz de oxígenos es obvia, como se recoge en la figura 2.27.

Los iones Ca(II) representan el límite inferior a la introducción de cationes divalentes en la submatriz aniónica, ya que son suficientemente pequeños para que su introducción desestabilice la estructura empaquetada (S. Besenicar y col., 1989). Así, el compuesto puro $\text{CaFe}_{12}\text{O}_{19}$ no existe y la estructura debe estabilizarse por la presencia simultánea de otros cationes apropiados, como son Ba(II), Sr(II) ó La(III) (A. Cochardt, 1963; A. Martín Blanco y col., 1991). Se ha demostrado recientemente que la estabilidad de la fase M conteniendo calcio requiere la formación de estructuras "defectuosas" como (G. Asti y col., 1980):



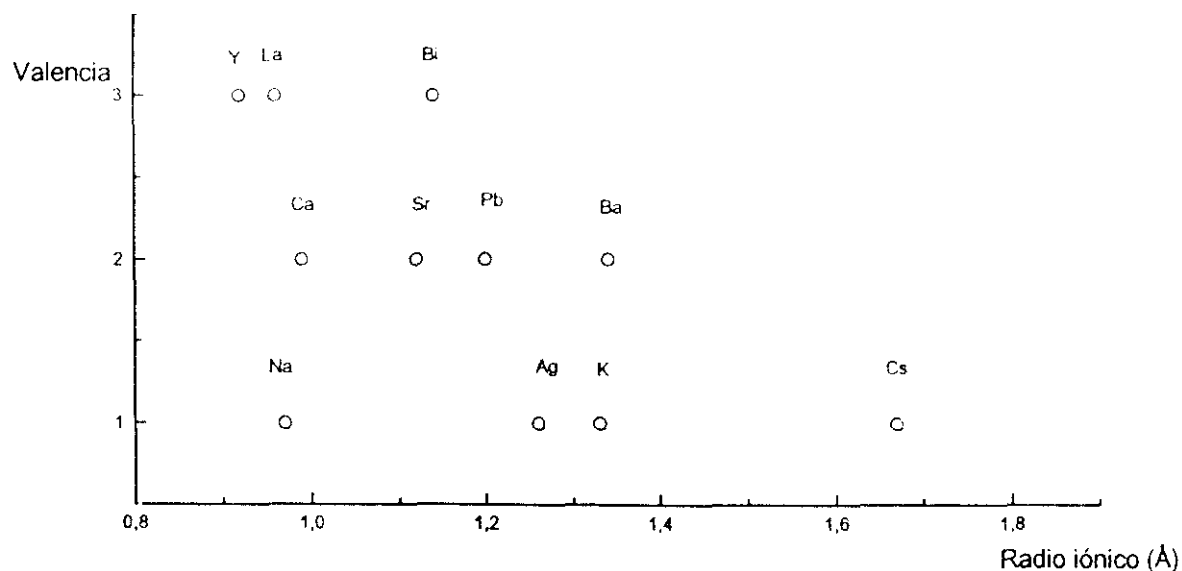


Figura 2.27.- Relación entre el radio iónico y la valencia de cationes grandes

En la figura 2.28 (E. Bertaut y col., 1959) se recoge la solubilidad de cationes trivalentes en $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$. Se puede observar que ésta disminuye significativamente al reducirse el tamaño de los iones, pudiendo ser reemplazados los iones Ba(II) solamente por iones La(III) (H. Yamamoto y col., 1990).

Los iones alcalinotérreos se pueden sustituir también por pares de cationes $\text{M(I)}-\text{M(III)}$ ($\text{M(I)} = \text{Na, K, Rb, Cs, Ag, Tl}$; $\text{M(III)} = \text{La, Pr, Nd, Sm, Gd}$) (R. N. Summergrad y col., 1957; D. LeRoux y col., 1988; H. Vincent y col., 1989; H. Yamamoto y col., 1989; F. Leccabue y col., 1990).

En la tabla 2.10 se presentan las principales sustituciones en la estructura de la ferrita M por cationes grandes.

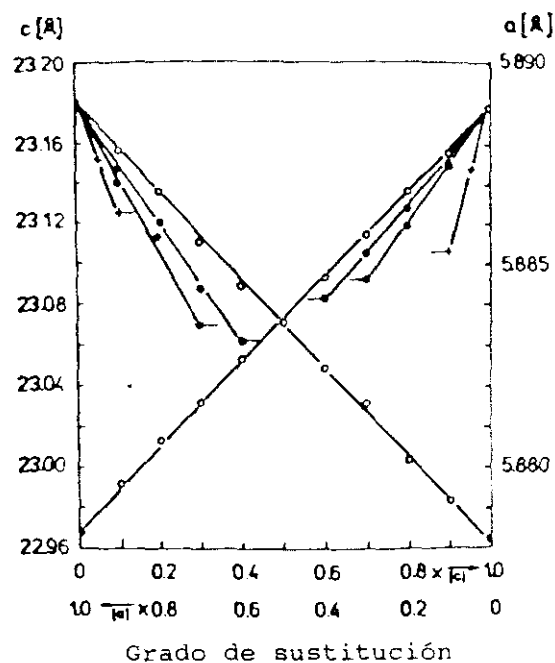


Figura 2.28.- Parámetros estructurales de disoluciones sólidas de $Ba_{1-x}M_xFe_{12}O_{19}$

Tabla 2.10.- Principales sustituciones de cationes grandes en la ferrita M

Cationes monovalentes	Cationes divalentes	Cationes trivalentes
Na	Ca	La
K		Pr
Rb		Nd
Ag		Sm
Tl		Eu

Cationes pequeños.- La ocupación de las posiciones vacantes en la estructura de la submatriz de oxígenos está controlada por sus dimensiones y por el radio iónico, valencia y configuración de los electrones externos de los cationes respectivos. La situación es complicada debido al número de submatrices catiónicas y las pequeñas diferencias energéticas entre ellas en algunos casos.

En la tabla 2.11 se enumeran los cationes pequeños más importantes utilizados para la sustitución en estructuras tipo M.

Tabla 2.11.- Principales cationes pequeños para la sustitución en ferritas M

Cationes divalentes	Cationes trivalentes	Cationes tetravalentes	Cationes pentavalentes
Mg	Al	Ti	Sb
Mn	Sc	Zr	
Fe	Ti	Ru	
Co	Cr	Sn	
Ni	Mn	Ir	
Cu	Fe		
Zn	Ga		
	As		
	Y		
	In		
	Gd		
	Tb		
	Dy		
	No		
	Er		
	Tm		
	Yb		
	Lu		
	Bi		

Los iones Fe(III) pueden sustituirse por Al(III) (L. G. van Uitert, 1957; O. Kohmoto y col., 1990), que presentan preferencia por las posiciones octaédricas, particularmente en los bloques S y en las interfases S-R de los bloques M responsables de la estructura M (y en las interfases S-T de los bloques Y, que dan lugar a la familia M_pY_t), Ga(III) (A. H. Mones y col., 1958), cuya similitud con los cationes férricos conduce a una sustitución aleatoria, excepto para las posiciones 2b, Cr(III) (P. M. Rao y col., 1980; O. Kohmoto y col., 1990), que, como era de suponer, presentan una preferencia significativa por las posiciones octaédricas debido a su configuración electrónica $3d^3$; In(III) ó Sc(III) que conducen a un incremento en los parámetros estructurales (G. Albanese y col., 1980; F. Licci y col., 1988; I. Nedkov y col., 1990). En todos los casos, la temperatura de Curie, la imanación de saturación y la imanación residual decrecen al aumentar el grado de sustitución. El gran incremento en la fuerza coercitiva observado en la sustitución por Cr(III) y Ga(III) puede atribuirse a un incremento en el tamaño crítico del monodominio. La sustitución por Al(III) conduce al incremento en la misma propiedad, debido al aumento en la fuerza de campo anisotrópico; por su parte, la sustitución por indio o escandio produce un descenso pronunciado en las constantes de anisotropía al ocupar las posiciones 2b, lo que conduce a estructuras helicoidales. La sustitución por pequeñas cantidades de Ru^{3+} provoca el aumento de la constante de anisotropía, mientras que para grandes sustituciones desciende; por otro lado, para la sustitución por Mn^{3+} la anisotropía siempre desciende (Z. Hongru y col., 1989).

También se conocen ferritas tipo M en las que los iones Fe(III) están reemplazados parcialmente por una combinación de iones de diferentes valencias, produciendo sólidos de composición $BaM_x^{II}M_x^{IV}Fe_{12-2x}O_{19}$ y $BaM_{2x}^{II}M_x^{IV}Fe_{12-3x}O_{19}$. Existen numerosos trabajos sobre estos pares catiónicos, siendo los estudiados hasta ahora: Zn(II)-Ti(IV), Ni(II)-Ti(IV), Co(II)-Ti(IV), Co(II)-Sn(IV), Cu(II)-M(IV), Fe(II)-Ti(IV), M(II)-Zr(IV), Zn(II)-Ir(IV), Zn(II)-

Ge(IV), M(II)-Sn(IV), Zn(II)-V(V), Zn(II)-Nb(V), Zn(II)-Ta(V), Cu(II)-M(V) y Fe(II)-Sb(V) (*H. Hibst, 1982; X. Batlle y col., 1989; Q. A. Pankhurst y col., 1989; E. Di Marcelllo y col., 1989*). En todos los casos, la constante de anisotropía y la fuerza coercitiva decrecen al aumentar la sustitución: así, la anisotropía uniaxial en la dirección del eje c hexagonal se desvanece para el par Co(II)-Ti(IV) para $x > 1,2$ y para una sustitución $X > 0,3$ del par Zn(II)-Ir(IV), inclinándose la dirección de fácil imanación sobre el plano perpendicular al eje cristalográfico c. En todos los sistemas, la temperatura de Curie y la imanación de saturación decrecen con el aumento de la sustitución.

También es posible la sustitución de Fe^{3+} por cationes divalentes como Co^{2+} , Ni^{2+} y Fe^{2+} (*E. Pollert, 1985; I. Nedkov y col., 1990*).

2.4.4 PROCEDIMIENTOS DE SINTESIS

Para la síntesis de ferritas hexagonales tipo M, la bibliografía recoge diversos procedimientos que se pueden clasificar en los siguientes grandes grupos.

Procedimientos cerámicos.~ Son los de mayor implantación. Se representan en el diagrama de bloques de la figura 2.29.

La primera operación consiste en mezclar las materias primas (normalmente óxidos de hierro y carbonatos u óxidos de bario, estroncio o plomo) y someterlas a molienda para homogeneizar el conjunto; puede realizarse utilizando agua como portador o en seco y recibe el nombre de "molienda roja", debido al color característico de la hematita ($\alpha-Fe_2O_3$) óxido de hierro. Inicialmente se trabajaba con óxidos férricos de alta pureza pero, debido al alto contenido de este tipo de óxido en la ferrita (86 %) y al bajo precio de venta de ésta, se han realizado distintos estudios para la utilización de materias primas de menor pureza. En la actualidad se emplean óxidos

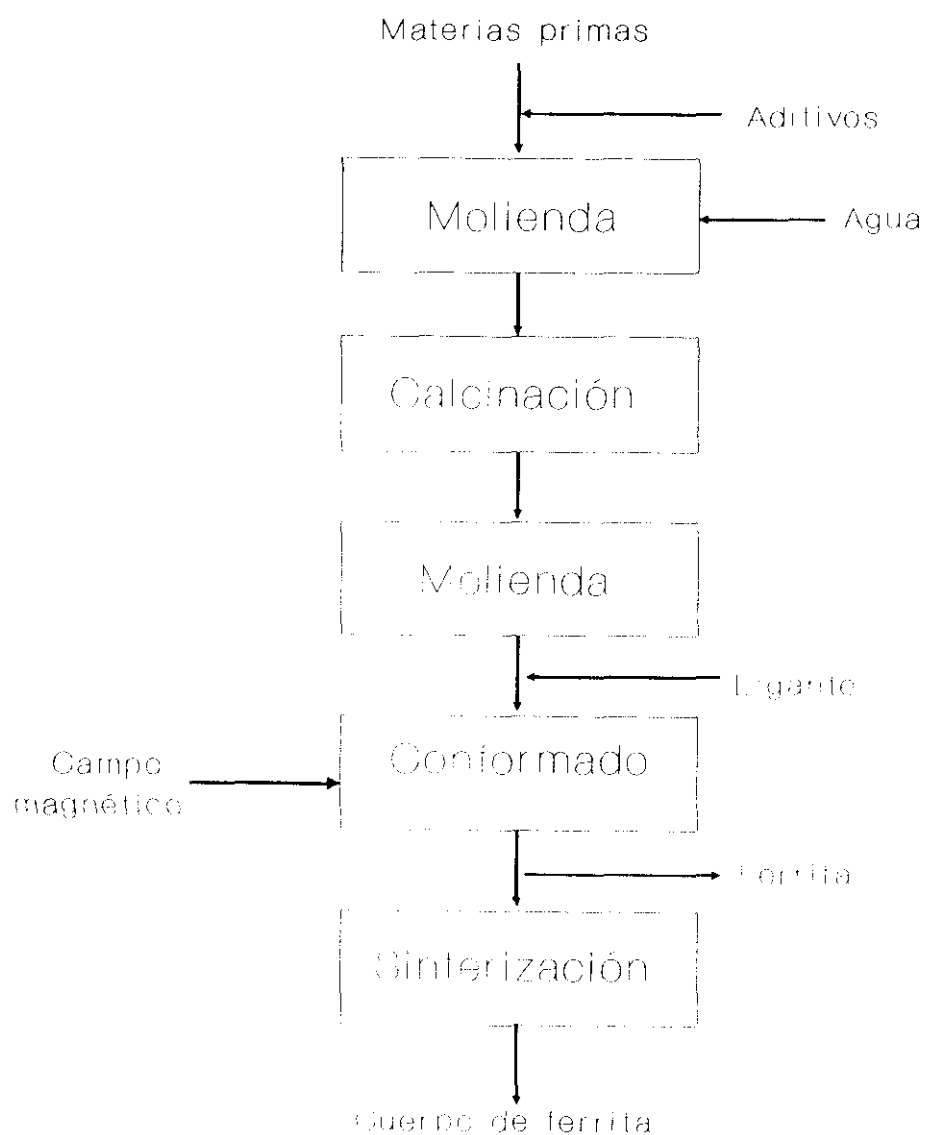


Figura 2.29.- Síntesis cerámica de hexaferritas

procedentes del secado y la tostación de lejías clorhídricas de decapado (método Ruthner) (*d. Wurmbauer, 1978 y M. J. Ruthner, 1989*), óxidos sintéticos producidos por el proceso Lurgi (*C. J. Jewell y col., 1986*) y óxidos minerales. En la tabla 2.12 (*E. Fischer y col., 1988*) se resumen las composiciones y las características principales de las mismas.

Cuando el mezclado y la homogeneización de las materias primas se hace en seco, se emplean mezcladores-molinos de alta eficacia con elevadas velocidades de giro, especialmente cuando se utilizan óxidos tostados por spray.

La elección de la molienda en húmedo o en seco depende del estado original de las materias primas y de las especificaciones del producto final. Un factor importante para la elección es que algunos materiales necesitan ser molidos para conseguir el tamaño de partícula adecuado para alcanzar el grado de homogeneidad de

Tabla 2.12.- Materias primas fuentes de hierro para la síntesis de hexaferrita M

Fuente de Fe_2O_3	Fe_2O_3 (%)	SiO_2 (%)	Cl (%)
Hematita natural	98,0-99,2	0,15-1,0	0,00-0,06
Proceso Ruthner	98,0-99,8	0,005-1,0	0,008-0,9
Sintético a partir de FeS (piritas) como subproducto	99,1	0,21	trazas
Sintético de fábricas de pigmentos	97,5-99,9	0,001-1,1	0,00-0,05

las especificaciones. Por lo tanto, debe distinguirse entre la molienda en húmedo real, sobre lechos de molienda por agitación o vibración, y el mezclado en húmedo en mezcladores de alta velocidad: si las materias primas no pueden desmenuzarse por mezclado deben ser sometidas a molienda en húmedo como es el caso de los óxidos minerales que poseen un tamaño de partícula muy grande, óxidos obtenidos mediante tostación de lejías de decapado clorhídricas en lecho fluidizado o cascarilla de laminación (*H. B. Ries, 1989*). Para llegar al rango de tamaño superfino es necesario minimizar la aglomeración y la agregación, para ello es más fácil trabajar en medio húmedo (*B. Heinrich y col., 1986*).

La segunda etapa de este procedimiento de síntesis consiste en la presinterización o calcinación, que irá precedida de una etapa de secado si se realizó la molienda en húmedo, esta operación es especialmente crítica, ya que determina en gran medida las propiedades finales del producto acabado. El rango de temperaturas del proceso se fija entre 900° y 1.300 °C para que las materias primas reaccionen completamente y se llegue a la estructura magnetoplumbita; si la calcinación se realiza a temperaturas inferiores se produce un material demasiado blando que en la posterior molienda proporcionará un tamaño de partícula demasiado fino. Si, por el contrario, la temperatura es demasiado alta, las partículas serán muy duras y proporcionarán, después de la molienda, una distribución de tamaños de partícula muy amplia, que conducirá a un entrelazamiento bajo y a una fuerza coercitiva reducida en el posterior sinterizado (*M. Gutiérrez y col., 1993*).

Durante la calcinación se produce la síntesis de hexaferrita de bario, que pasa por la formación de diferentes intermedios de reacción, siendo el principal la monoferrita:



Este proceso depende tanto del tamaño de partícula de las materias primas como de la naturaleza de los óxidos de partida y de la presencia de óxidos extraños.

La segunda etapa de la síntesis es la formación de la hexaferrita:



que depende del tamaño de partícula, estequiometría y origen de las materia primas, así como los rangos de temperatura (*W. Hädrich y col., 1987*).

Después del presinterizado se realiza la "molienda negra", denominación debida a la coloración característica de la ferrita, con el fin de reducir el tamaño de partícula al rango de 1 μm para obtener las propiedades magnéticas finales de monodominio.

La conformación del polvo molido puede realizarse por diferentes métodos dependiendo del grado de alineamiento magnético deseado.

En la forma isotrópica, las partículas individuales se disponen aleatoriamente para obtener propiedades magnéticas iguales en todas las direcciones. El polvo se seca por pulverización y se presiona en seco. El presionado es un paso importante en la tecnología de fabricación de ferritas; en particular, la resistencia de las muestras depende de los aditivos orgánicos añadidos al polvo precursor antes del presionado. Los ligantes (binders) y plastificadores son los más importantes; posteriormente se eliminan por combustión. La función principal del ligante (normalmente, un polímero) es permitir que el polvo sea conformado, proporcionando alta resistencia a las muestras verdes, y que sea fácilmente quemado sin contaminar las piezas finales. Como el presionado se suele realizar a temperatura ambiente, se necesita disminuir la

temperatura de transición vítrea (T_g) del ligante; es decir, se precisa tener el polímero en estado fluido, para lo que se adiciona un plastificante, que puede ser un polímero de peso molecular menor que el del binder (A. Morell y col., 1989).

Los imanes anisotrópicos, de mejores propiedades, se preparan por presionado en seco, o en húmedo, en presencia de un campo magnético externo que alinea las partículas en una dirección. Con el presionado en húmedo se alcanza mayor alineamiento ya que, al no verse sometidas las partículas a rozamiento con otras vecinas, como ocurre en el proceso en seco, están más libres para rotar bajo la influencia del campo. Cuando se ha alcanzado la alineación se extrae el agua mediante vacío, evitando el desmenuzamiento de la pieza. Se puede evitar la presencia del campo magnético durante el presionado, aplicándolo en la operación de secado (Hitachi Metals, 1980).

El sinterizado de las piezas conformadas se realiza calentando al aire, entre 1.100° y 1.400 °C, para producir un material cerámico denso. Para minimizar el crecimiento de grano la temperatura debe mantenerse lo más baja posible (H. Lemaire, 1982). Este tratamiento térmico requiere largos períodos de calefacción; para reducirlos se están realizando distintas investigaciones entre las que se pueden citar nuevos diseños de hornos o la utilización de sinterizado por microondas (M. K. Krage, 1981).

Se pueden sustituir las etapas de calcinación, molienda y compactación húmeda en presencia de campo magnético, mediante la compactación unidireccional de los constituyentes anisotrópicos y posterior reacción topotáctica, que consiste en la difusión de los iones Ba^{2+} ó Sr^{2+} y O^{2-} dentro de la estructura del $\alpha-Fe_2O_3$ (J. L. Gumaste y col., 1988).

El mecanismo de esta etapa es el sinterizado en estado sólido. La composición de la materia prima y la temperatura de

calcinación son tales que no se forma líquido, alcanzándose toda la densificación por recolocación del polvo por difusión de los átomos (R. J. Brook, 1986; D. L. Johnson, 1986).

Se ha estudiado, también, el efecto de diferentes aditivos sobre esta síntesis. Los compuestos utilizados habitualmente son SiO_2 , Al_2O_3 , Bi_2O_3 , cloruros y fluoruros, resumiéndose su efecto sobre diferentes parámetros en la tabla 2.13 (E. Fischer y col., 1988).

El empleo de sílice provoca la inhibición del crecimiento de grano. Este fenómeno se atribuye al rastro de impurezas generado por segregación y/o a la presencia de fases sólidas de impurezas en las uniones múltiples de grano (T. Fang y col., 1989).

Tabla 2.13.- Efecto de aditivos durante la sinterización

Aditivo	Cantidad (%)	Calcinación	Enlace	Crecimiento de grano	Campo Coercitivo
SiO_2	0,3-1,5	+	+	-	+
Al_2O_3	0-2		-		+
B_2O_3	0-1	+			+
Bi_2O_3	0-1,5	+	+	+	+
Cloruros	0-1	+	-		+
Fluoruros	0-0,5	+		+	
+: influencia positiva; -: influencia negativa					

Con la sustitución por alúmina se trata de modificar las propiedades magnéticas: la remanencia decrece y la coercitividad de polarización aumenta. El descenso de la remanencia puede producirse por la disminución de la polarización de saturación. El incremento en el campo coercitivo no puede explicarse sólo mediante el aumento de la fuerza del campo de anisotropía sino que depende, también, de la microestructura cristalina, ya que la presencia de Al_2O_3 promueve la formación de granos en forma de placa (F. Kools y col., 1989).

La presencia de Bi_2O_3 favorece la formación de ferrita a temperaturas considerablemente bajas. También, aumenta la velocidad de reacción de tal forma que en tiempos reducidos de sinterización ya no se presentan trazas de óxidos de hierro sin reaccionar (S. Ram y col., 1989).

Junto a los imanes preparados por sinterización, los imanes de ferrita aglomerados con resinas (plastroferritas) han alcanzado importancia industrial y económica. Estos imanes se producen mezclando ferrita dura con, por ejemplo: goma, polivinilcloruros, polialcohol vinílico (K. K. Himeji, 1984), poliamidas u otros polímeros (Fuji Electrochemical, 1981; Hitachi Metals Ltd., 1980); dependiendo del procedimiento de fabricación pueden producirse plastroferritas con diferentes contenidos en material magnético. Para ello se utilizan mezcladores, mezcladores-extruidores u homogeneizadores; posteriormente se sigue un proceso de enrollamiento y moldeo por inyección o compresión; el moldeo por inyección hace posible la obtención de imanes con un contenido en polvo de ferritas del 50 al 65 % en volumen y mediante moldeo por compresión se consiguen productos con un contenido mayor del 80 %. En la figura 2.30 se presenta un diagrama de bloques que refleja este proceso. Se pueden conseguir imanes aglomerados anisotrópicos si en la operación de moldeo se aplica un campo magnético orientado.

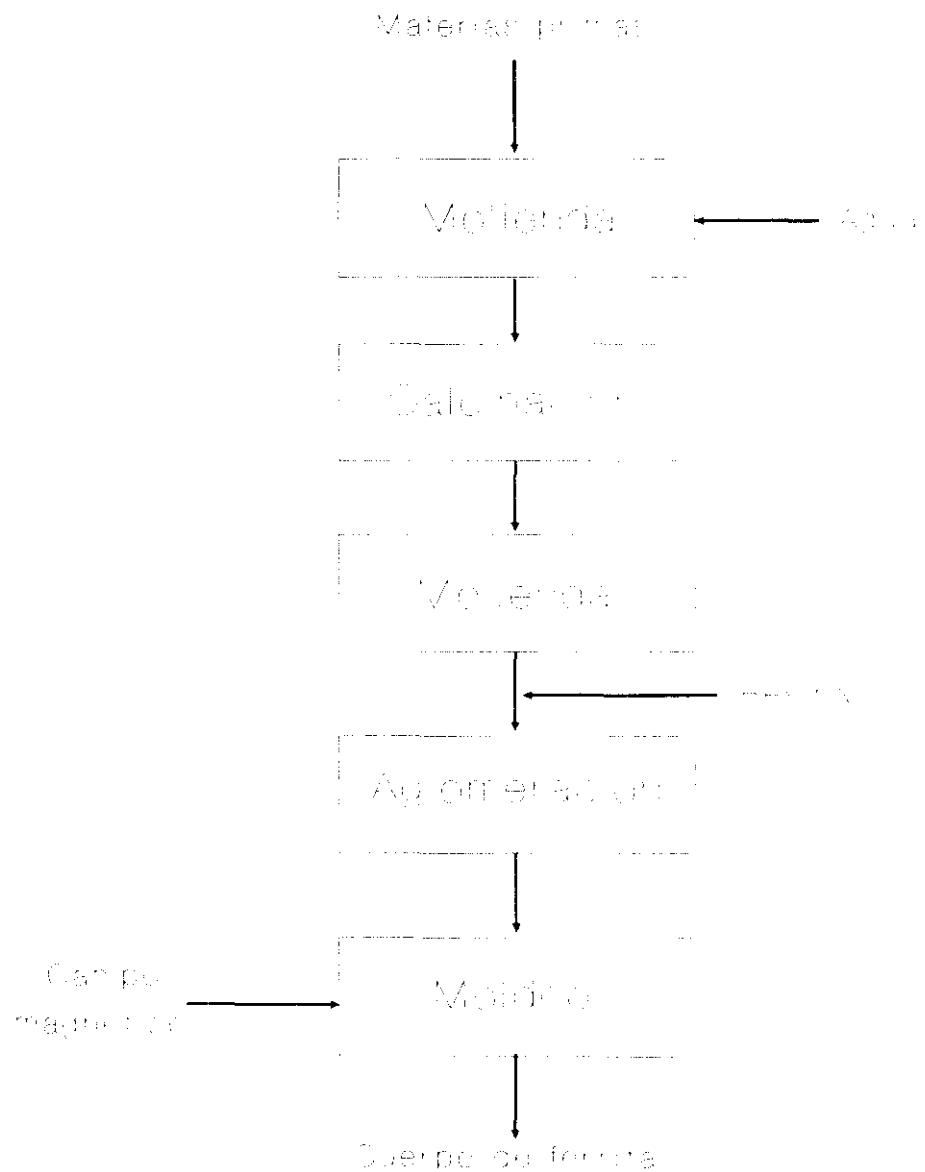


Figura 2.30.- Síntesis de plastroferritas

La reducción de las propiedades magnéticas debido a la menor fracción de fase magnética se contrarresta por ciertas ventajas técnicas y económicas; por ejemplo, las plastroferritas presentan mejores propiedades mecánicas debido a su elasticidad y tenacidad (W. Ervens y col., 1990).

Síntesis vitrocerámica.- Este procedimiento se utiliza, principalmente, para la obtención de monocristales. El crecimiento de monocristales de $MFe_{12}O_{19}$ (M= Ba, Sr ó Pb) a partir de BaO y Fe_2O_3 por fusión obliga a trabajar a más de 1.500 °C y a presión elevada (H. Hibst, 1982).

El punto de fusión puede disminuirse aumentando la proporción de bario o mediante la adición de otros óxidos, de tal forma que se pueden obtener ferritas libres de Fe(II) a presión atmosférica. Estos óxidos pueden ser Na_2O ó B_2O_3 (H. Hibst, 1982; F. Haberey y A. Kockel, 1976); las fusiones con óxido de boro presentan más ventajas ya que tanto sus valores de volatilidad y viscosidad como sus puntos de fusión son bajos. En la figura 2.31 se presenta el diagrama ternario para obtener productos cristalinos o amorfos con estos óxidos (I. Yasuko y col., 1989).

La fase vítrea es el medio reactivo, similar a una disolución en la que la movilidad de los átomos es reducida (C. Chaumont, 1992), está compuesta por un vitrificante (B_2O_3), un modificador (BaO) y óxido férrico. La calcinación provoca la cristalización de la hexaferrita de bario en una estructura vítrea formada por el modificador y el vitrificante.

No se debe trabajar con bajos contenidos de hierro, ya que se provoca la desvitrificación durante el enfriamiento; por otra parte, con altos contenidos de dicho elemento, durante la calcinación, se forma de Fe_2O_3 además de la hexaferrita (B. T. Shirk y W. R. Buessem, 1970).

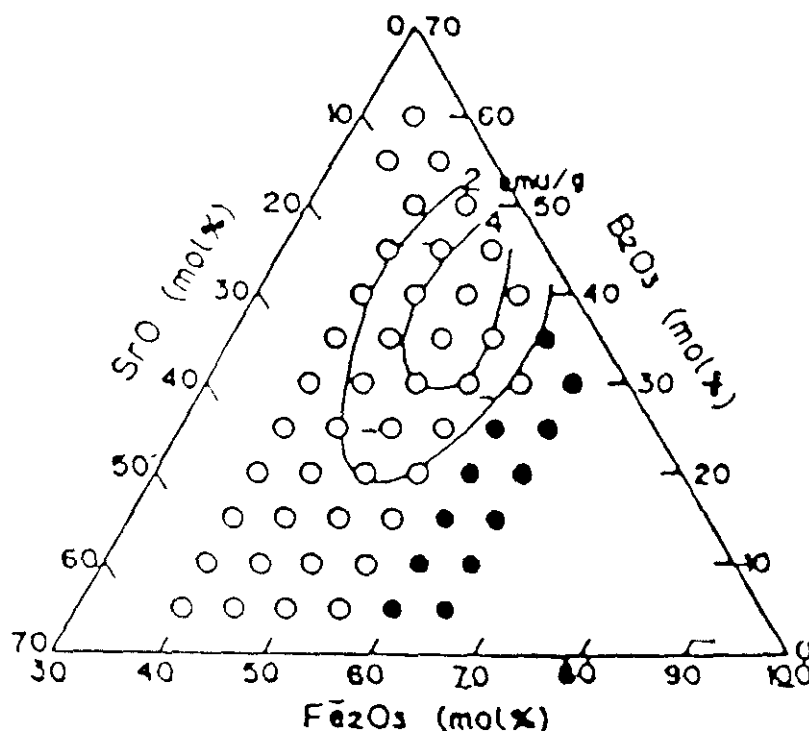


Figura 2.31.- Diagrama de dosificación para la síntesis vitrocerámica de ferritas

En la figura 2.32 se recoge el diagrama de flujo de este procedimiento de crecimiento de monocristales. Consiste en la fusión de los componentes básicos de la ferrita y de un compuesto de boro (borato sódico, ácido bórico u óxido) como formador vítreo, siendo la temperatura requerida del orden de 1.350°C . Posteriormente se somete la mezcla a un enfriamiento rápido para obtener cristales completamente vitrificados con alto contenido en Fe_2O_3 . La siguiente etapa consiste en la calefacción entre 500° y 900°C para inducir la formación de la ferrita. Por último, se trata con ácido acético para disolver la matriz vítrea (K. Kamiyama, 1984; K. Katori, 1986).

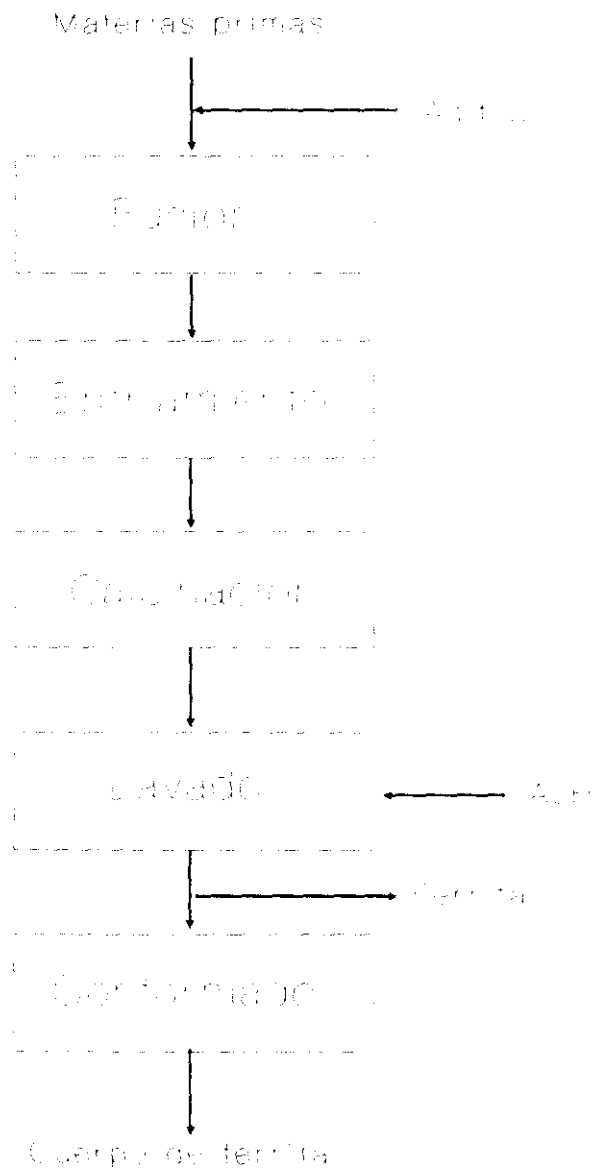


Figura 2.32.- Síntesis vitrocerámica de hexaferritas

El proceso vitrocerámico de producción de hexaferrita presenta la ventaja de suministrar una mezcla íntima de iones a nivel atómico, con la subsiguiente nucleación y crecimiento. Simultáneamente, este método prevé el crecimiento a gran escala del grano como en la síntesis cerámica (*D. Bahadur y D. Chakravorty, 1989*). Como inconveniente presenta la necesidad de trabajar a temperaturas muy superiores a los métodos cerámicos convencionales para conseguir la fusión. Se puede utilizar siembra para favorecer la nucleación de la ferrita, empleando una hexaferrita amorfa de estructura indefinida (*Toda Kogyo Corp., 1983; T. M. Robynson y M. Labeyrie, 1987*).

Procedimiento de coprecipitación. - Consiste en homogeneizar una mezcla de cloruros de Fe(III), Ba ó Sr (pudiendo incluirse, además, otros metales como Ti, Co ó Sm para mejorar las propiedades -*H. Endo, 1981; A. Yamamoto, 1988*-), en una disolución acuosa de hidróxido o de carbonato sódico, u otro tipo de base, en concentración mayor a 3 molar a temperatura entre 20° y 90 °C. Así, se produce la coprecipitación de los óxidos de hierro y del metal no férreo. La segunda etapa de obtención pasa por la filtración del coprecipitado y posterior secado a temperatura inferior a 100 °C . El polvo obtenido se calcina a 600°-1.000 °C durante 1-6 horas; en esta etapa la ferrita puede aparecer impurificada por α -Fe₂O₃ que se elimina por lavado con ácido clorhídrico diluido. Pueden alcanzarse partículas con un diámetro cercano a 0,2 μ m dependiendo del tratamiento térmico y de las condiciones de coprecipitación. Por último, el sólido obtenido se somete a compactación y sinterización de forma similar a la seguida en el método cerámico. En la figura 2.33 se incluye un diagrama de bloques de este proceso.

Cuando se utiliza una mezcla de carbonato e hidróxido sódicos, el producto de la coprecipitación es una mezcla ultrafina de Fe(OH)₃ y MCO₃ (M= Ba, Sr). La ferrita se forma a partir de 750 °C, cuando se descompone el carbonato. Al aumentar el tiempo de calcinación, a temperatura constante, se incrementa la pureza de la ferrita.

Otro método de trabajo para modificar las propiedades magnéticas consiste en dejar gotear una disolución de cloruros férrico y de bario o estroncio, que puede contener cloruros de otros metales, sobre una disolución básica de elevado pH (C. W. Chang y col., 1990).

En el mecanismo de reacción no se forman las fases intermedias MFe_2O_4 , $M_2Fe_2O_5$ ó $MFeO_{3,x}$ ($M = Ba, Sr$) que se producen en el método cerámico tradicional. Al progresar la reacción, el coprecipitado cambia a la fase $\alpha-Fe_2O_3$ a 650 °C y se convierte finalmente en $MFe_{12}O_{19}$ ($M = Ba, Sr$) a unos 800 °C (K. Haneda y col., 1974).

Este procedimiento presenta las siguientes ventajas (S. K. Date y col., 1989):

- formación de partículas ultrafinas uniformes de gran superficie específica;
- se alcanza homogeneidad química a escala atómica, si se comienza con disoluciones íntimamente mezcladas;
- se obtienen materiales de alta pureza y libres de tensiones que no necesitan ser molidos;
- es posible la conformación de las partículas trabajando a temperaturas relativamente bajas;
- estas ferritas son mucho más reactivas y se sintetizan a temperaturas inferiores a las del método cerámico;
- los parámetros de funcionamiento de las ferritas obtenidas por este método son, en general, 20% superiores a los de las ferritas preparadas por el método cerámico convencional (S. Kulkarni y col., 1989).

Con un método de trabajo que combina las ventajas de los procesos de coprecipitación y de fusión de sales se pueden obtener productos finamente divididos de fuerza coercitiva muy alta. Así, cuando se calientan coprecipitados que contienen cloruro sódico se obtienen preparaciones monofásicas de ferrita de bario con elevados valores de sus propiedades magnéticas y con

pequeños diámetros de partícula. Las partículas cristalizan en una matriz de NaCl como una monodispersión con un pronunciado hábito hexagonal y una distribución de tamaños de partícula estrecha, encontrándose cada placa separada de sus vecinas por un estrato de sal. Después de disolver el cloruro sódico con agua, se obtiene un polvo finamente dividido, sin sinterizar y muy dispersable, con especial interés para su utilización como pigmentos magnéticos (K. Odan, 1988).

Procedimiento de síntesis hidrotérmica.- En la figura 2.34 se recoge un diagrama de bloques de este procedimiento de síntesis. Se prepara una dispersión de óxido, hidróxido u oxihidróxido de Fe(III) (la utilización de α -FeOOH mejora las preparaciones de ferrita (A. Martín y F. Carmona, 1978)) en una disolución acuosa de hidróxido bórico (M. Hayakawa, 1983).

Posteriormente se desarrolla la reacción a presión, en autoclave, a una temperatura entre 250° y 350 °C con una velocidad de calefacción lenta (<5°/min) - el tiempo de reacción oscila entre 15 y 25 horas- en atmósfera oxidante, con el fin de prevenir la posible reducción del óxido férrico por el hidrógeno formado en la reacción del agua con el acero inoxidable del reactor.

El producto obtenido se lava con disoluciones ácidas de baja concentración hasta la eliminación de los iones Fe^{2+} . Los tamaños de los cristales sintetizados se encuentran en el rango de partículas monodominio (D. Barb y col., 1986).

Por último, se realiza la conformación de la pieza y se sinteriza a 1.000 °C, alcanzándose una buena densificación (S. Kormaneni, 1988).

Esta síntesis puede complicarse por la aparición de otras fases; por ejemplo, en el menor rango de temperatura (<180 °C), se forma la estructura $\text{BaO} \cdot 4,5\text{Fe}_2\text{O}_3$, no ferrimagnética, que se

consigue también introduciendo un gas oxidante en una suspensión alcalina de $\text{Fe}(\text{OH})_2$, que contenga ion bario, obtenida a partir de diferentes sales (por ejemplo, $\text{FeCl}_2\text{-BaCl}_2\text{-NaOH}$) (N. Nagai, 1987).



Figura 2.34.- Síntesis hidrotérmica de ferritas tipo M

En contraste con el método cerámico, se obtiene una ferrita finamente dividida y con una distribución de tamaños de partícula comparativamente estrecha; por eso, evita las etapas de molienda y compactación. Como inconvenientes, presenta la necesidad de trabajar a altas presiones y el prolongado tiempo de reacción.

La mayor ventaja de este tipo de síntesis es la producción de una suspensión de óxidos metálicos extremadamente finos que, en algunos casos, puede incorporarse al método cerámico sin el paso de calcinación o presinterización. Además, puede obtenerse un producto con una estructura cristalina perfecta, con una composición química definida y que puede depurarse fácilmente mediante un simple lavado (M. L. Wang y col., 1992).

Síntesis por precursores organometálicos.- Consiste en la formación de precursores organometálicos (malonatos, hidracinacarboxilatos hidratados, citratos, compuestos piridínicos, etc.) de hierro y bario o estroncio (P. Ravindranathan y K. C. Patil, 1987; S. Aoki y Y. Ozaki, 1987), que después del secado se calcinan en un rango de temperaturas que oscila entre los 900° y los 1.000 °C para producir la hexaferrita.

Para obtener los precursores se mezcla una disolución acuosa de sales de los metales seleccionados (nitratos, cloruros o sulfatos, normalmente) con disoluciones del compuesto orgánico con el que se desea sintetizar el organometálico. Además se adiciona una base para incrementar el pH y facilitar la formación de una disolución homogénea. Posteriormente se calienta hasta evaporación del agua (R. T. Richardson, 1980) o hasta eliminación de la base excedente, precipitando el sólido, en este caso, por goteo en etanol (V. K. Sankaranarayanan y col., 1993). Por último, el sólido se filtra y se lava. En la figura 2.35 se presenta un diagrama de bloques representativo de este procedimiento.

Este método de trabajo se recomienda para la síntesis de ferritas tipo espinela (R. T. Richardson, 1980; E. Mendelovici y col., 1990). También se ha logrado la síntesis de fases intermedias en la obtención de la hexaferrita (P. S. Bassi y col., 1989).

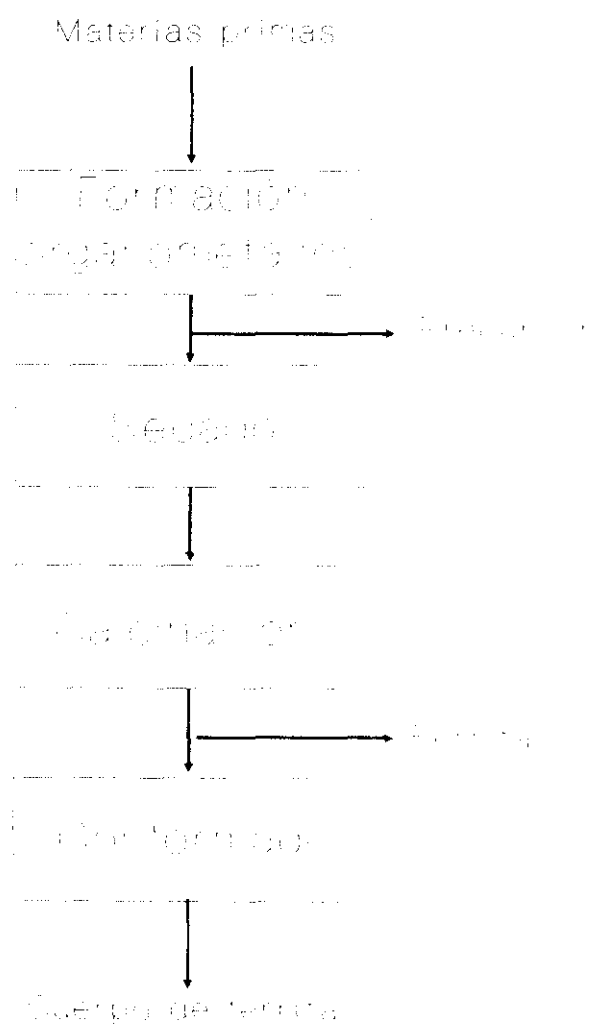


Figura 2.35.- Síntesis de ferritas por precursores organometálicos

En la bibliografía se recoge un buen número de procedimientos para la síntesis de hexaferritas, pero todavía no han encontrado su aplicación industrial. Entre ellos se pueden citar: el método sol-gel (*P. Brahma y col., 1990*), la obtención de películas de ferrita mediante pirólisis (*M. Matsumoto y col., 1989*), la pirólisis de un aerosol (*M. V. Cabañas y col., 1992*), la síntesis a baja temperatura mediante cristalización a partir de un gel (*X. J. Fan y col., 1988*), el método del precursor (*R. Ardiaca y col., 1987*), el método de combustión (*S. Castro y col., 1993*), etc.

2.4.5 APLICACIONES

Las principales características de las ferritas hexagonales son su alta fuerza coercitiva, su baja densidad y su coste reducido (*T. G. Reynolds, 1980*). Por eso, estas ferritas han reemplazado a otros materiales magnéticos en sistemas ya existentes, particularmente en el caso de las aplicaciones estáticas donde aparecen pequeños campos desimanadores, como es el caso de los altavoces.

Aprovechando el alto valor de su campo coercitivo, las ferritas tipo M han encontrado aplicación en motores de corriente continua basados en imanes permanentes, especialmente en aplicaciones dentro de la industria del automóvil, como pueden ser los elevadores de ventanilla y los motores de los limpiacristales que emplean segmentos de ferrita para proporcionar el flujo necesario.

Una tercera aplicación se fija en aquellos casos donde sean necesarios grandes bloques anisotrópicos, como en los enriquecedores de mena magnéticos.

Las aplicaciones descritas absorben el 70 % de la producción total. Parece que la producción a gran escala se polariza hacia sistemas que requieren imanes relativamente grandes. El resto de la producción se distribuye sobre un amplio rango de aplicaciones

tales como: máquinas de afeitar, mezcladores de café y otros pequeños electrodomésticos.

Desde 1960 hasta 1990 la producción de imanes permanentes en el mundo occidental aumentó de 16.000 a 220.000 toneladas (figura 2.36). El mercado de las ferritas duras pasó desde un 27% en 1960 a un 97% en 1990, como se recoge en la figura 2.37, debido a su bajo coste que las hace óptimas en aquellas aplicaciones donde el tamaño pequeño y el peso bajo no son imprescindibles.

Otras aplicaciones de las hexaferritas M, al margen de los imanes permanentes, se encuentran en el campo de las microondas, registro en cinta magnética y magnetoóptica. Estos productos son de interés para dispositivos de microondas de tipo resonante (aisladores autoresonantes, filtros y circuladores). Asimismo, se emplean como componentes magnéticos de polarización en memorias magnéticas de burbuja. Los dominios magnéticos de burbuja son dominios reversos cilíndricos en un cristal fino con su eje dominante normal a la superficie.

Actualmente, aprovechando que la dirección de fácil imanación es perpendicular al plano de las placas, se utilizan como medios de registro vertical (*F. Licci y col., 1988; K. Matsumoto y col., 1989*). También, la dirección vertical de la imanación las hace extremadamente apropiadas como medio de registro de alta densidad o de onda corta (*S. G. Appleton y col., 1989*).

Además, la hexaferrita de bario encuentra aplicaciones en registro digital (*D. E. Speliotis, 1987*), en registro de audio y video, para almacenamiento de datos y para floppy disks (discos blandos) y en registro de alta densidad de cassettes compactas.

Sin embargo, la alta coercitividad de la ferrita pura la convierte en inadecuada como medio de registro magnético (*M. C. A. Mathur y col., 1989*).

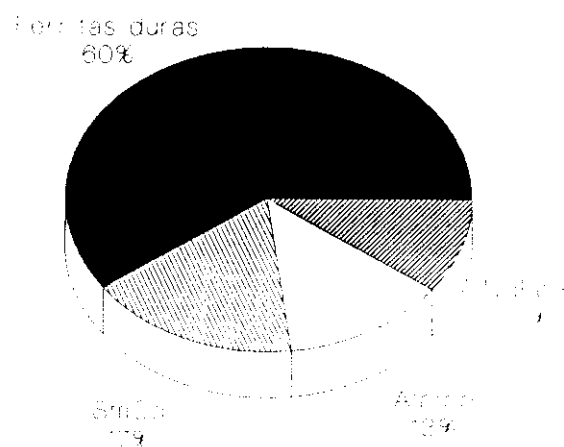


Figura 2.36.- Mercado de imanes permanentes

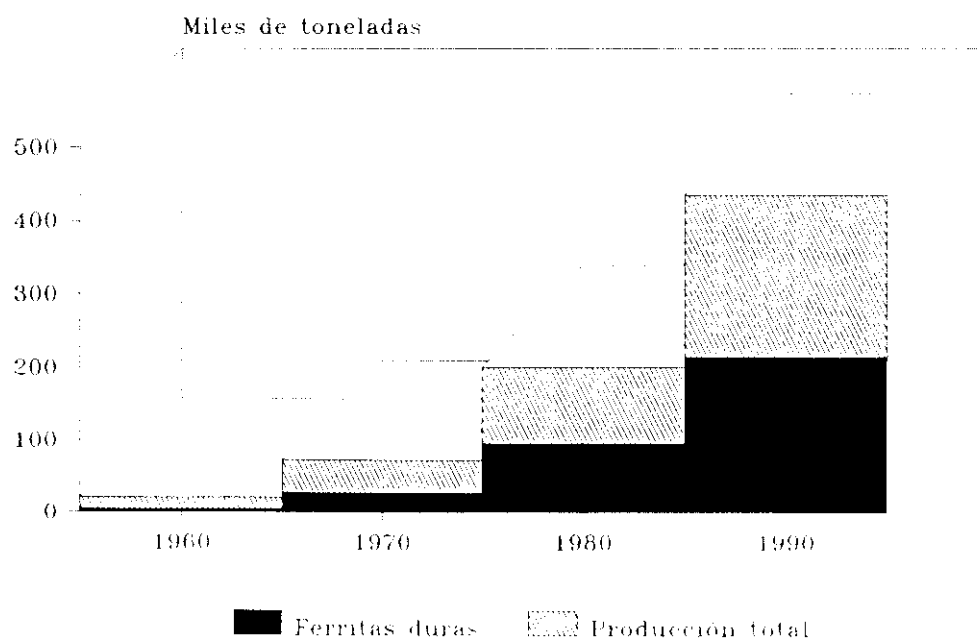


Figura 2.37.- Producción de hexaferritas en el mundo

En España, la tipología de los fabricantes de materiales magnéticos es de empresas de pequeño tamaño que completan su catálogo con productos importados. La fabricación de imanes permanentes es muy pequeña y no existen fabricantes de ferritas duras basadas en óxidos de bario o estroncio, mientras que la producción de ferritas blandas se encuentra localizada en una sola fábrica perteneciente a la multinacional Philips que destina el 97 % de lo que produce a la exportación (*Dirección General de Electrónica y Nuevas Tecnologías, 1991*).

En la tabla 2.14 se resume el reparto del mercado nacional de materiales magnéticos.

Tabla 2.14.- Mercado de materiales magnéticos en España
(MMptas.)

Productos	1988	1990	1995
Al-Ni-Co	2000	2311	3318
SmCo	300	366	603
Nd-Fe-B	100	132	265
Ferritas duras	800	900	1209
Ferritas blandas	1500	1673	2196

***III. OXIPRECIPITACION DE LEJIAS FERROSAS
DEL DECAPADO CON ACIDO SULFURICO***

En este capítulo se presentan y discuten los resultados de los experimentos de oxiprecipitación de lejías sulfúricas de decapado de hierro, para relacionar las características de los precipitados -función de las variables de este proceso- con la calidad de las hexaferritas que se obtengan con ellos. Se ha estructurado en los siguientes apartados:

- Selección de las variables que influyen en la oxiprecipitación.
- Descripción de la instalación experimental utilizada para desarrollar los experimentos de oxidación-precipitación, así como el procedimiento operativo.
- Selección de los intervalos experimentales de trabajo.
- Estudio sistemático de la oxiprecipitación.
- Determinación del mecanismo de reacción de la oxiprecipitación.
- Modelo cinético, estudiando la influencia de las variables en la eliminación de Fe(II) y el control cinético.
- Propuesta de los modelos matemáticos que representan la síntesis de goetita y magnetita dentro de los intervalos de las condiciones experimentales de obtención.

3.1 SELECCION DE VARIABLES.

Estudios anteriores realizados en nuestro departamento (*F. López Mateos, 1970; C. Negro, 1994*), concluyen que las variables que más influyen en los procesos de oxiprecipitación son: pH, temperatura, velocidad de agitación, tipo y caudal de agente oxidante.

La materia prima de partida fue lejías de decapado de hierro con ácido sulfúrico con una concentración de Fe(II) en disolución entre 36 y 60 g/l y una acidez libre entre 80 y 250 g/l, procedentes de la Unidad de Laminación del Complejo Siderúrgico de Avilés (ENSIDESA).

Como agente básico precipitante se optó por el hidróxido amónico por presentar interesantes ventajas, como son: la fácil adición a la disolución de forma continua y controlada, ser un producto asequible, no interferir en la calidad de los precipitados y generar como residuo un efluente de sulfato amónico de fácil reutilización.

Como parámetros de calidad de los precipitados se seleccionaron las intensidades de difracción de los picos característicos de la goetita ($d_{hkl} = 4,18 \text{ \AA}$) y de la magnetita ($d_{hkl} = 2,53 \text{ \AA}$) (ver Apéndice I) corregidos mediante patrón (*Kiyama, M. y col., 1972; Kuei-Jung y col., 1981; Lacaba, M., 1983; Ajay, K. y col., 1985; Dufour, J., 1990*). Por otra parte, para determinar la eficacia de la oxiprecipitación como tratamiento de recuperación de las lejías de decapado, se determinaron el Fe(II) eliminado y la velocidad de reacción.

3.2 INSTALACION EXPERIMENTAL

En la figura 3.1 se presenta un esquema del equipo experimental utilizado en los ensayos de oxiprecipitación. Se distinguen las siguientes partes:

1.- Reactor.- Se trata de un matraz cilíndrico encamisado con capacidad de 5 l. Está dotado con toma de muestras por la parte inferior y con seis bocas, una en el cuerpo del reactor para la medida del pH y cinco en la tapa para el eje de agitación, control de temperatura, adición de agente básico, condensador para evitar pérdidas del reactor y, la última, para la introducción del agente oxidante mediante el difusor.

2.- Baño termostático.- Para la calefacción se utilizó un baño termostático con recirculación del agua mediante una bomba peristáltica y control digital de la temperatura.

3.- Difusor.- Se utiliza un difusor de placa porosa para obtener un tamaño de burbuja uniforme y de pequeño diámetro.

4.- Agitador.- Se instaló un agitador de 4 palas a distinta altura y en contradisposición por parejas, construido en vidrio. El motor posee una potencia de salida de 50 W. y un rango de velocidades entre 30 y 2.200 r.p.m.

5.- Termómetro.- Para el control de la temperatura a lo largo de la reacción.

6.- pH-metro.- Se utilizó un pH-metro autocalibrable y con compensación de la temperatura.

7.- Condensador.- Para evitar las pérdidas por evaporación.

8.- Embudo de adición.- Para dosificar la base durante la oxiprecipitación.

III Oxiprecipitación de lejías ferrosas del decapado con ácido sulfúrico

9.- Rotámetro.- Uno para controlar el caudal de aire y otro para controlar el caudal de oxígeno, previamente calibrados (Gregson, W. V., 1980).

10.- Agente oxidante.- El aire se tomó de la línea general de aire comprimido y el oxígeno de botellas con pureza 99,96%.

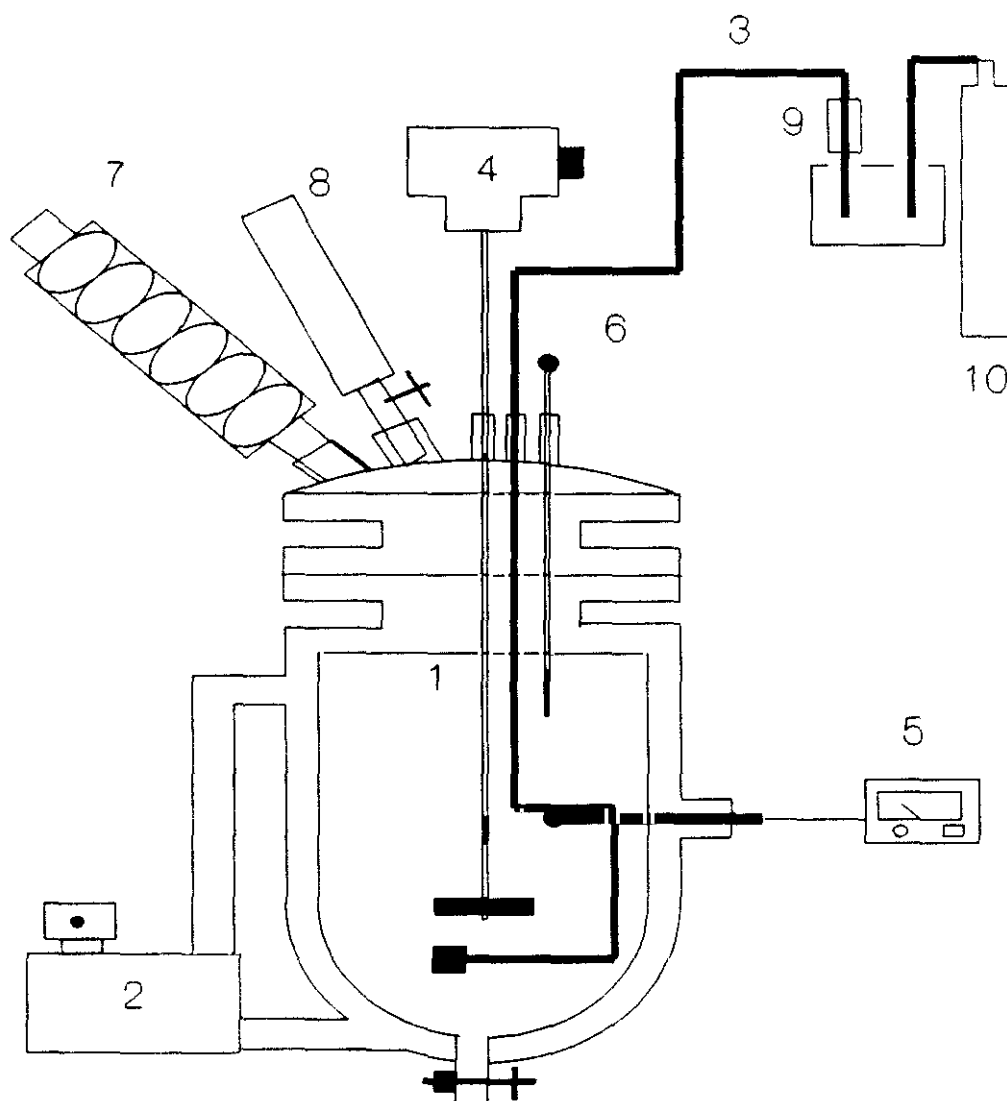


Figura 3.1.- Equipo experimental utilizado para la oxiprecipitación

3.3 PROCEDIMIENTO OPERATIVO

Se introducen 3 l. de lejías en el reactor, conectándose el sistema de calefacción hasta alcanzar la temperatura programada. Manteniendo constante la temperatura, se introduce la corriente del agente oxidante con el caudal deseado a través del difusor y se inicia la agitación a la velocidad seleccionada. En este momento comienza la adición de amoníaco de forma continua hasta alcanzar el pH elegido, que se mantiene hasta el final de la reacción.

Para los ensayos previos dirigidos a determinar los rangos experimentales de estudio de las variables, la reacción se daba por finalizada a los 180 minutos para los ensayos realizados a 25° y 45 °C y 90 minutos para los experimentos a 70 °C; o, también, cuando el pH se estabilizaba, lo que indica el final del proceso.

En los experimentos de la investigación sistemática se realizó la toma periódica de muestras con el fin de estudiar el mecanismo de reacción y la cinética de eliminación de Fe(II) en disolución. El ensayo se daba por finalizado, bien cuando la variación del pH era muy lenta (indicativa de la larga duración del proceso), o cuando el análisis de Fe(II) de dos muestras consecutivas coincidían.

Al final de la reacción, el producto se filtra a presión de 5 kg/cm². El precipitado se lava con agua caliente para eliminar impurezas y se seca en estufa a 60 °C durante 48 h. El análisis de Fe(II) se realiza por dicromatometría.

La caracterización de los sólidos obtenidos se realiza por difracción de rayos X (XRD), para determinar las fases nucleadas, y microscopía electrónica de barrido (SEM), para estudiar la morfología de las partículas. Para la difracción se empleó un goniómetro Siemens Kristalloflex 810 dotado de soporte informático para la recogida de datos; para el estudio por SEM se utilizó el microscopio JEOL modelo JSM-6400.

3.4 INTERVALOS EXPERIMENTALES DE TRABAJO

Se han realizado doce series de experimentos previos de oxiprecipitación (tablas 3.1 a 3.12) con el fin de estudiar la influencia de las distintas variables (pH, temperatura, velocidad de agitación, caudal del agente oxidante, utilizando aire y oxígeno) y fijar los rangos de dichas variables para obtener los productos que interesen. Sus intervalos de experimentación son:

- *Temperatura.*- Se estudia a tres niveles: 25° (temperatura ambiente), 45° y 70°C, que son las temperaturas que se emplean en el decapado.
- *pH.*- El límite inferior de estudio se fija en aquel valor en el que, para cada temperatura, la velocidad de reacción sea apreciable (pH= 4 para T= 25 °C y pH= 3 para 45° y 70 °C). El valor superior es aquél para el que la duración del proceso no disminuye apreciablemente o no conduce a la obtención de productos de mayor calidad (pH= 8).
- *Velocidad de agitación.*- Entre 0 y 1.000 r.p.m., es decir, desde la transferencia de materia por difusión hasta franca turbulencia.
- *Caudal y concentración de oxígeno en el agente oxidante.*- Se ha fijado el caudal entre 5 y 20 l/min y se ha utilizado aire (21% de O₂) y oxígeno (99,96% de O₂), para estudiar la influencia sobre la velocidad de oxidación.

En la presentación de los resultados en las tablas se ha utilizado la siguiente nomenclatura:

- EXP: número de experimento.
- N: velocidad de agitación (r.p.m.).
- Q_a: caudal de aire como oxidante (l/min).
- Q_o: caudal de oxígeno como oxidante (l/min).

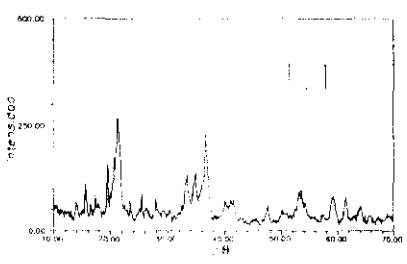
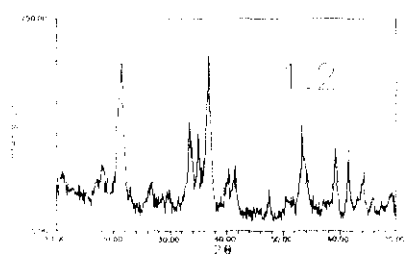
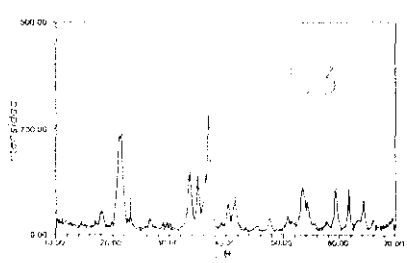
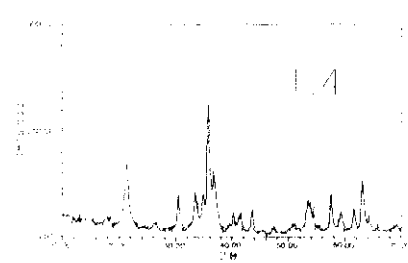
III Oxiprecipitación de lejías ferrosas del decapado con ácido sulfúrico

- $I_{\alpha\text{-FeOOH}}$: intensidad del pico de difracción de rayos X característico de la goetita que corresponde a un espaciado $d_{hkl} = 4,18 \text{ \AA}$ (pulsos/cm²).
- $I_{\text{Fe}_3\text{O}_4}$: intensidad del pico de difracción de rayos X característico de la magnetita que corresponde a un espaciado $d_{hkl} = 2,53 \text{ \AA}$ (pulsos/cm²).
- $C_{\text{Fe(II)}}$: concentración inicial de Fe(II) de la lejía (g/l).
- $C_{\text{Fe(II)}}$: concentración final de Fe(II) de la lejía (g/l).
- $C_{\text{Fe(III)}}$: concentración final de Fe(III) de la lejía (g/l).
- %Fe_e: porcentaje de Fe(II) eliminado de la disolución.
- t: tiempo de reacción (min).

Asimismo, junto a cada tabla se muestran los difractogramas de los productos correspondientes a cada ensayo, indicándose en ordenadas la intensidad de difracción (pulsos/cm²) y en abscisas el ángulo de giro del goniómetro.

TABLA 3.1.- Estudio de la oxiprecipitación. Influencia del pH.

CONDICIONES DE OPERACION CONSTANTES: - T: 25 °C - N: 750 r.p.m. - Q _a : 10 l/min								
EXP	pH	RESULTADOS FINALES						
		I _{α-FeOOH}	I _{Fe₃O₄}	C _{if_{Fe}(t)}	C _{ff_{Fe}(t)}	C _{ff_{Fe}(t)}	% Fe _{cl}	t
1.1	4	288	-	45,40	28,96	0,12	25,0	180
1.2	5	201	-	39,13	1,21	0,00	96,2	170
1.3	6	236	-	46,83	0,08	0,00	99,9	90
1.4	7	178	317	46,20	0,28	0,02	99,8	85

DIFRACTOGRAMAS DE LOS PRECIPITADOS	
	
	

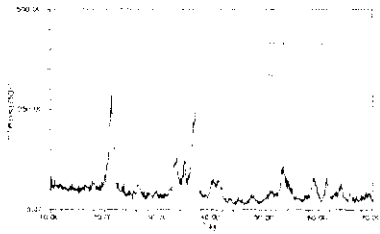
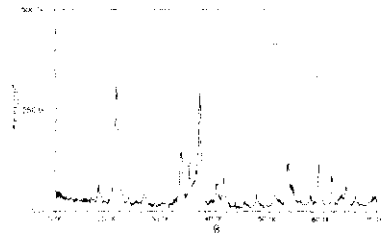
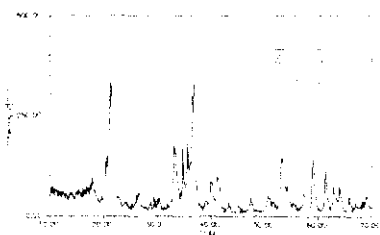
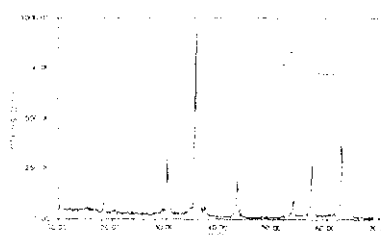
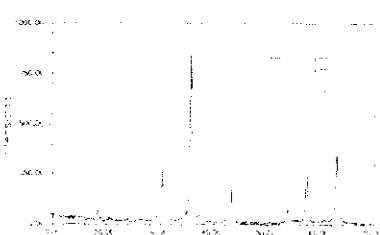
III Oxiprecipitación de lejías ferrosas del decapado con ácido sulfúrico

TABLA 3.2.- Estudio de la oxiprecipitación. Influencia del pH.

CONDICIONES DE OPERACION CONSTANTES: - T: 45 °C - N: 750 r.p.m. - Q _a : 10 l/m								
EXP	pH	RESULTADOS FINALES						
		I _{α-FeOOH}	I _{Fe₃O₄}	C _{Fe(OH)}	C _{Fe(OH)}	C _{Fe(OH)}	% Fe _{cl}	t
2.1	3	305	-	45,12	29,26	0,42	35,0	180
2.2	4	414	-	47,05	21,15	0,38	55,0	180
2.3	5	291	-	48,18	5,88	0,14	88,0	180
2.4	6	271	271	44,80	0,05	0,00	98,0	60
2.5	7	-	740	38,36	0,22	0,00	99,4	45
DIFRACTOGRAMAS DE LOS PRECIPITADOS								

TABLA 3.3.- Estudio de la oxiprecipitación. Influencia del pH

CONDICIONES DE OPERACION CONSTANTES: - T: 70 °C - N: 750 r.p.m. - Q _a : 10 l/m								
EXP	pH	RESULTADOS FINALES						
		I _{α-FeOOH}	I _{Fe₃O₄}	C _{Fe(II)}	C _{Fe(III)}	C _{Fe(III)}	% Fe _{cl}	t
3.1	3	298	-	44,23	29,41	0,89	33,5	90
3.2	4	311	-	57,80	33,32	0,46	42,3	90
3.3	5	351	185	42,22	6,75	0,21	84,0	90
3.4	6	-	940	41,88	0,84	0,00	98,0	90
3.5	7	-	879	37,90	0,22	0,00	99,4	90
3.6	8	-	788	43,15	0,34	0,00	99,2	90

DIFRACTOGRAMAS DE LOS PRECIPITADOS	
	
	
	

III Oxiprecipitación de lejías ferrosas del decapado con ácido sulfúrico

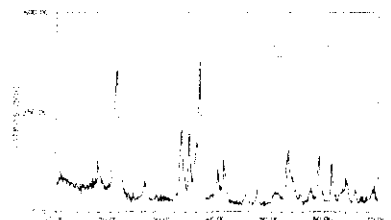
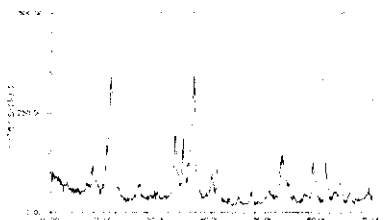
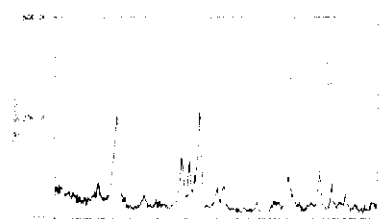
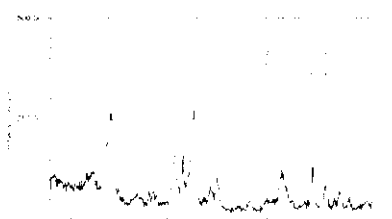
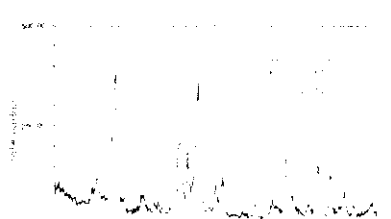
TABLA 3.4.- Estudio de la oxiprecipitación. Influencia de la velocidad de agitación.

CONDICIONES DE OPERACION CONSTANTES: - T: 25 °C - pH: 5 - Q _a : 10 l/m							
EXP	N	RESULTADOS FINALES					
		I _{α-FeOOH}	C _{FeIII}	C _{FeII}	C _{FeIII}	% Fe _{cl}	t
4.1	0	284	46,61	9,38	0,24	80,0	180
4.2	250	331	48,03	18,99	0,21	60,5	180
4.3	500	369	47,55	19,13	0,31	60,0	180
4.4	750	201	39,13	1,21	0,00	96,9	170
4.5	1.000	245	36,60	8,62	0,14	76,4	180

DIFRACTOGRAMAS DE LOS PRECIPITADOS	

TABLA 3.5.- Estudio de la oxiprecipitación. Influencia de la velocidad de agitación.

CONDICIONES DE OPERACION CONSTANTES: - T: 45 °C - pH: 5 - Q _a : 10 l/m							
EXP	N	RESULTADOS FINALES					
		I _{ce-FeOOH}	C _{IFe(II)}	C _{IFe(III)}	C _{IFe(III)}	% Fe _{ci}	t
5.1	0	379	38,00	0,38	0,00	98,9	180
5.2	250	342	39,91	0,11	0,00	99,7	125
5.3	500	258	36,94	0,14	0,00	99,6	115
5.4	750	291	48,18	5,88	0,42	88,9	180
5.5	1.000	385	37,72	0,38	0,00	99,0	85

DIFRACTOGRAMAS DE LOS PRECIPITADOS	
	
	
	

III Oxiprecipitación de leñas ferrosas del decapado con ácido sulfúrico

TABLA 3.6.- Estudio de la oxiprecipitación. Influencia de la velocidad de agitación

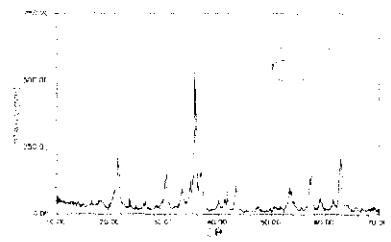
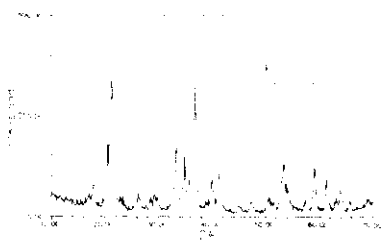
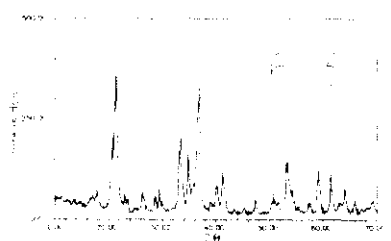
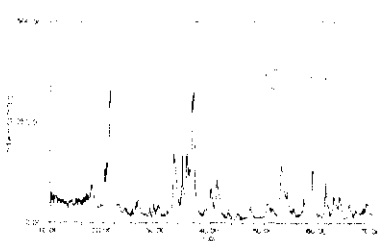
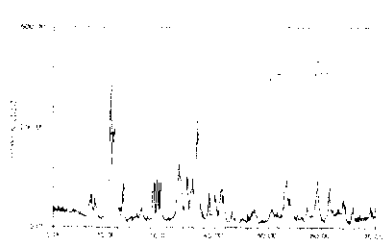
CONDICIONES DE OPERACION CONSTANTES: - T: 70 °C - pH: 5 - Q _a : 10 l/m								
EXP	N	RESULTADOS FINALES						
		I _{α-FeOOH}	I _{Fe₃O₄}	C _{FeOH}	C _{FeOH}	C _{FeOH}	% Fe _{cl}	t
6.1	0	220	536	55,99	15,90	0,31	71,6	90
6.2	250	352	-	40,67	9,35	0,25	77,0	90
6.3	500	393	-	40,14	7,41	0,36	82,2	90
6.4	750	351	185	42,22	6,75	0,42	84,0	90
6.5	1.000	274	146	39,62	5,44	0,21	86,3	90
DIFRACTOGRAMAS DE LOS PRECIPITADOS								
								
								
								

TABLA 3.7.- Estudio de la oxiprecipitación. Influencia del caudal de aire como oxidante

CONDICIONES DE OPERACION CONSTANTES: - T: 25 °C - N: 1.000 r.p.m. - pH: 5							
EXP	Q _a	RESULTADOS FINALES					
		I _{α-FeOOH}	C _(FeII)	C _(FeIII)	C _(FeIII)	% Fe _{cl}	t
7.1	5	287	45,30	3,02	0,27	93,3	180
7.2	10	245	36,60	8,62	0,14	76,4	180
7.3	15	307	46,54	4,32	0,27	91,0	180
7.4	20	150	47,12	1,27	0,08	98,0	180

DIFRACTOGRAMAS DE LOS PRECIPITADOS	

TABLA 3.8.- Estudio de la oxiprecipitación. Influencia del caudal de aire como oxidante.

CONDICIONES DE OPERACION CONSTANTES: - T: 45 °C - N: 1.000 r.p.m. - pH: 5							
EXP	Q _a	RESULTADOS FINALES					
		I _{α-FeOOH}	C _(FeII)	C _(FeIII)	C _(FeII)	% Fe _{cl}	t
8.1	5	368	45,35	0,00	0,00	99,9	165
8.2	10	385	37,70	0,38	0,02	99,0	85
8.3	15	390	47,73	0,27	0,00	99,4	135
8.4	20	273	44,72	0,22	0,00	99,5	135

DIFRACTOGRAMAS DE LOS PRECIPITADOS	

TABLA 3.9.- Estudio de la oxiprecipitación. Influencia del caudal de aire como oxidante.

CONDICIONES DE OPERACION CONSTANTES: - T: 70 °C - N: 1.000 r.p.m. - pH: 5								
EXP	Q _a	RESULTADOS FINALES						
		I _{Fe-FeOOH}	I _{Fe₂O₃}	C _{FeOOH}	C _{Fe₂O₃}	C _{Fe₂SO₄}	% Fe _{cl}	t
9.1	5	132	607	40,75	11,90	0,42	70,6	90
9.2	10	274	146	39,62	5,44	0,21	86,3	90
9.3	15	565	106	40,89	3,88	0,27	90,5	90
9.4	20	540	109	45,98	3,23	0,18	93,0	90

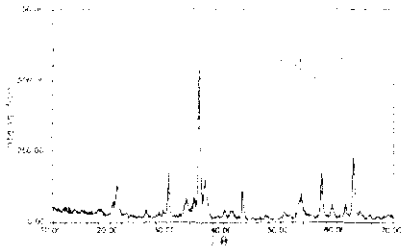
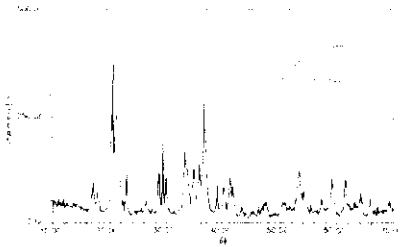
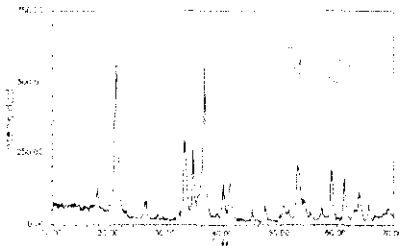
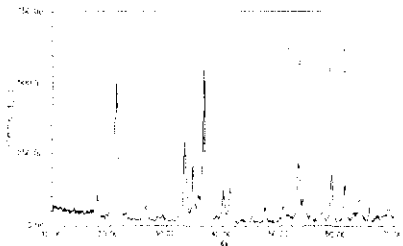
DIFRACTOGRAMAS DE LOS PRECIPITADOS	
	
	

TABLA 3.10.- Estudio de la oxiprecipitación. Influencia del caudal de oxígeno como oxidante.

CONDICIONES DE OPERACION CONSTANTES: - T: 25 °C - N: 1.000 r.p.m. - pH: 5							
EXP	Q _o	RESULTADOS FINALES					
		I _{α-FeOOH}	C _{i(FeII)}	C _{f(FeII)}	C _{f(FeIII)}	% Fe _{cl}	t
10.1	5	342	54,60	1,27	0,00	98,0	35
10.2	10	213	46,69	0,14	0,00	99,7	25
10.3	15	342	47,81	0,00	0,00	99,9	20
10.4	20	248	47,73	0,11	0,00	99,7	23

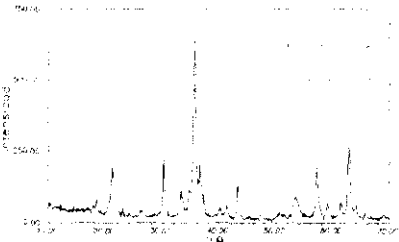
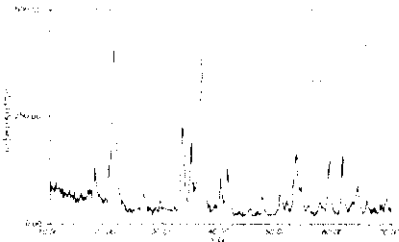
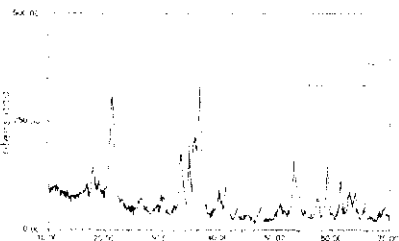
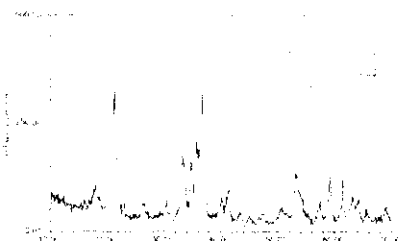
DIFRACTOGRAMAS DE LOS PRECIPITADOS	

TABLA 3.11.- Estudio de la oxiprecipitación. Influencia del caudal de oxígeno como oxidante.

CONDICIONES DE OPERACION CONSTANTES: - T: 45 °C - N: 1000 r.p.m. - pH: 5							
EXP	Q _o	RESULTADOS FINALES					
		I _{α-FeOOH}	C _{Fe(II)}	C _{Fe(III)}	C _{Fe(II)}	% Fe _{cl}	t
11.1	5	402	43,49	0,11	0,21	99,7	27
11.2	10	306	38,69	0,06	0,00	99,8	30
11.3	15	351	39,13	0,14	0,00	99,6	20
11.4	20	328	36,00	0,14	0,02	99,6	20

DIFRACTOGRAMAS DE LOS PRECIPITADOS	

TABLA 3.12.- Estudio de la oxiprecipitación. Influencia del caudal de oxígeno como oxidante.

CONDICIONES DE OPERACION CONSTANTES: - T: 70 °C - N: 1.000 r.p.m. - pH: 5								
EXP	Q ₀	RESULTADOS FINALES						
		I _{α-FeOOH}	I _{Fe₃O₄}	C _{total}	C _{hect.}	C _{hem.}	% Fe _{cl}	t
12.1	5	198	660	44,51	0,02	0,00	99,9	25
12.2	10	421	135	53,35	0,21	0,00	99,6	30
12.3	15	307	213	46,08	0,11	0,00	99,8	22
12.4	20	327	209	41,82	0,11	0,00	99,5	25
DIFRACTOGRAMAS DE LOS PRECIPITADOS								
								
								

Influencia del pH.— En las tablas 3.1, 3.2 y 3.3 se recogen los resultados experimentales obtenidos en las series de experimentos realizadas para estudiar la influencia del pH. Se fijaron las variables: aire, como oxidante, un caudal de 10 l/min, valor suficientemente elevado para asegurar la oxidación del Fe(II) y velocidad de agitación de 750 r.p.m. que provoca la turbulencia necesaria en el medio para favorecer la homogeneización del agente básico en el medio y el contacto gas-líquido. Estudiando los difractogramas, se puede observar la presencia de picos extraños a los óxidos de hierro nucleados, especialmente solapados con el pico correspondiente a un espaciado $d_{hkl} = 4,18 \text{ \AA}$, pertenecientes al sulfato amónico y a otros sulfatos férricos básicos en menor medida (*M. Kiyama, 1974; J. Subrt y col., 1984*), ya que en el rango de la experimentación se favorece la nucleación de estos compuestos, especialmente para pH inferior o igual a 5 y temperatura baja. La presencia de sulfatos se comprueba al realizar el microanálisis de las muestras obtenidas en los ensayos; en la tabla 3.13 se recogen los resultados del análisis expresados en porcentaje atómico para distintas muestras, detectándose la presencia de azufre en todas ellas, indicativa de la nucleación de dichos sulfatos.

Tabla 3.13.— Microanálisis de productos de las tablas 3.1 a 3.3

Muestra	Hierro	Azufre	Oxígeno
1.1	12,355	5,139	82,506
1.4	18,955	1,038	80,007
2.4	17,083	1,049	81,869
3.1	17,831	1,913	80,256
3.2	15,826	1,522	82,652
3.6	18,891	0,554	80,555

En la figura 3.2 se representa la calidad de los precipitados por la intensidad de los picos de difracción característicos de la goetita (correspondiente a un espaciado $d_{hkl} = 4,18 \text{ \AA}$) y de la magnetita ($d_{hkl} = 2,53 \text{ \AA}$) frente al pH, con la temperatura como tercer parámetro. Las fases nucleadas a 25 °C y pH= 4, 5 y 6 son, exclusivamente, $\alpha\text{-FeOOH}$, pero precipitando productos de peor calidad al aumentar la basicidad del medio, como se observa en la figura 3.3.

En la figura 3.4 se recogen dos micrografías a diferentes aumentos del producto obtenido en el ensayo 1.1; en la micrografía *a* se observa la heterogeneidad de la muestra que no responde a la morfología acicular característica de la goetita, pero en la micrografía *b*, tomada a más aumentos, sí se observa un crecimiento acicular incipiente, que se corresponde con el análisis de difracción de rayos X para dicho producto, que se recoge en la tabla 3.1. No obstante, en dicho difractograma no se cumple la intensidad relativa tabulada entre los picos de difracción a espaciados 4,18 Å y 2,43 Å, debido a que la estructura de la goetita no está bien formada o a un contenido en agua superior al registrado.

A pH= 7 se nuclea goetita en mezcla con magnetita.

A temperaturas superiores (45° y 70 °C), se ha estudiado el comportamiento de la reacción desde pH= 3, que es el valor mínimo que ya conduce a largos tiempos de reacción. En la figura 3.2 puede observarse que para pH= 3 se nuclea $\alpha\text{-FeOOH}$ de peor calidad, debido a que en este caso la oxidación se ve impedida por ser un valor de pH muy bajo, cercano a la hidrólisis del hidróxido correspondiente. El óptimo en la síntesis de la goetita se alcanza para pH= 4, igual que para la temperatura de 25 °C, siendo mejor para la temperatura intermedia (45 °C).

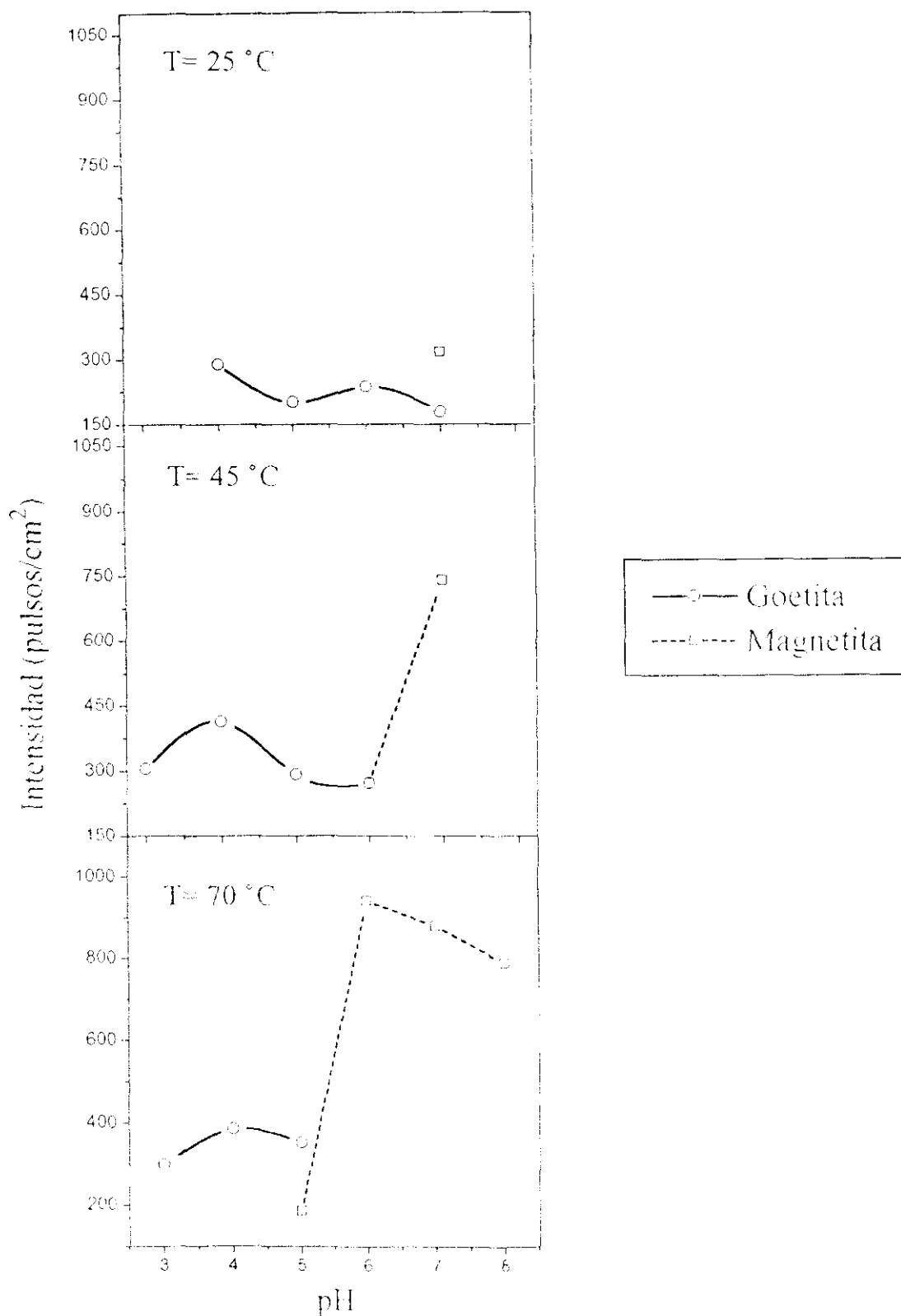
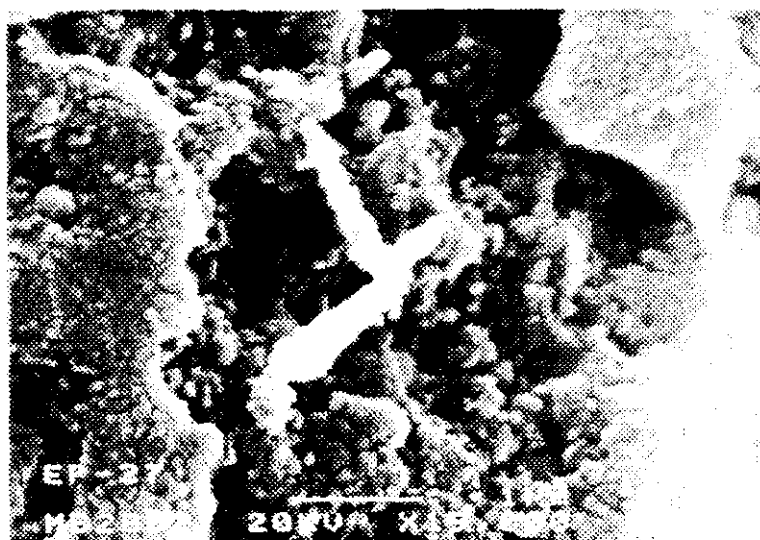
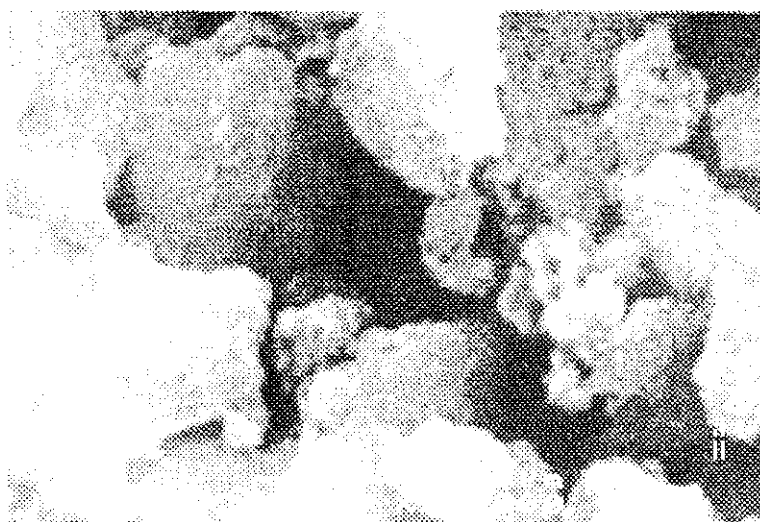


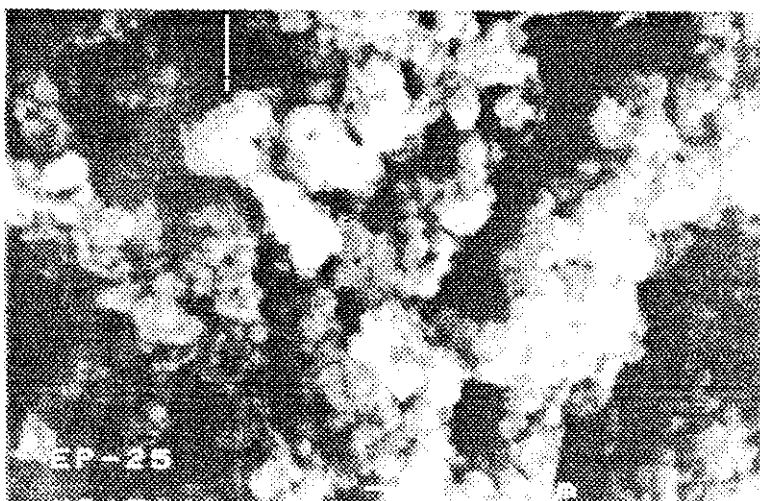
Figura 3.2.- Influencia del pH sobre la cristalinidad de la goetita y de la magnetita



pH= 4



pH= 5



pH= 6

Figura 3.3.- Micrografías de los oxiprecipitados a T= 25 °C

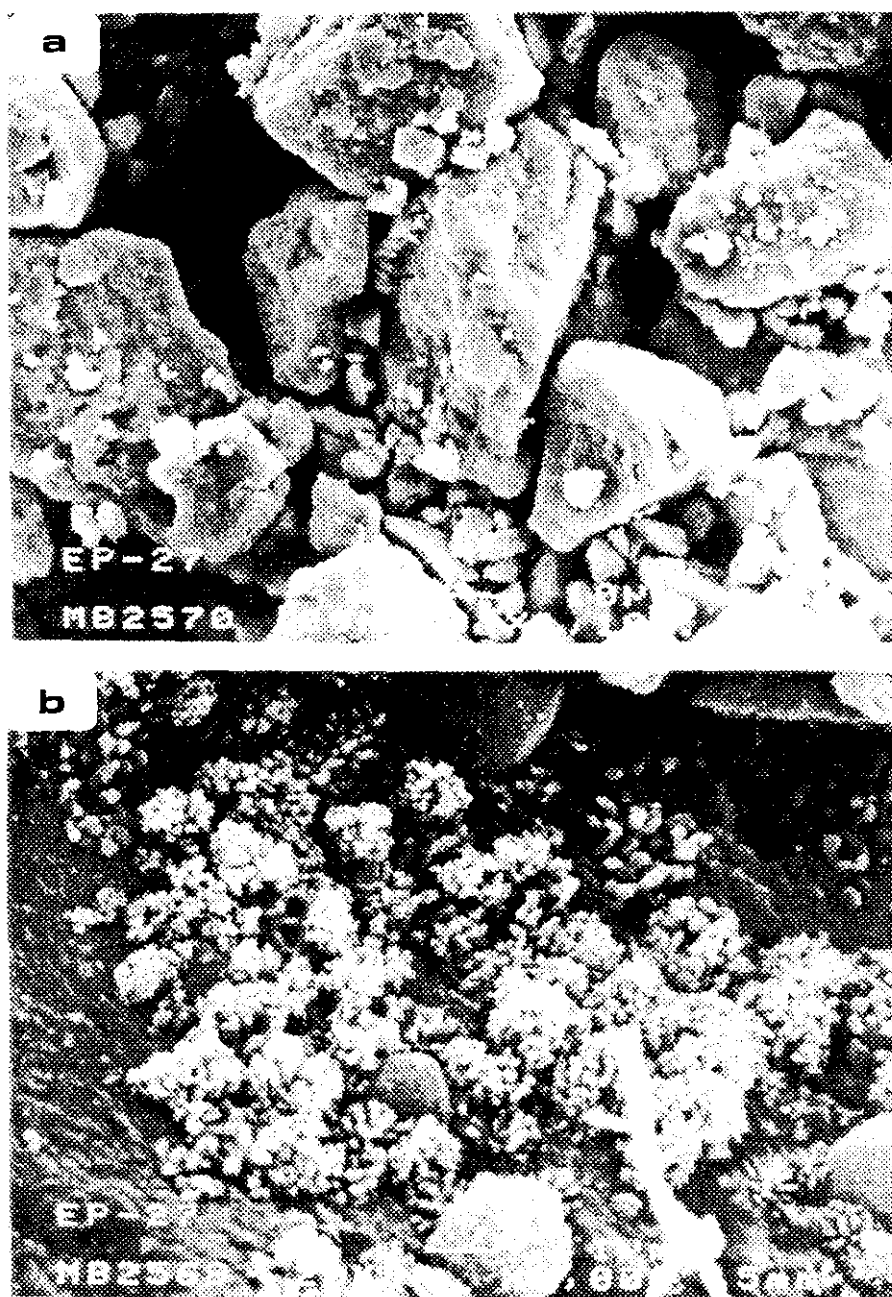


Figura 3.4.- Micrografías de los productos obtenidos a pH= 4 y
T= 25°C

En cambio se obtienen mezclas para pH más bajos según aumenta la temperatura (pH= 6 para 45°C y pH= 5 para 70°C), obteniéndose sólo magnetita a pH= 7 para 45 °C y pH= 6 para 70 °C e indicando que la síntesis de magnetita se ve favorecida por el aumento de la temperatura. Como se indicó previamente, el óptimo en la síntesis para la obtención de goetita se obtiene para pH= 4 y T= 45 °C, decreciendo la cristalinidad para 70 °C. En la figura 3.5 se muestran las micrografías correspondientes a la goetita obtenida en los ensayos 1.1 y 3.2, en ellas se observa que para un mismo pH (4), en el que sólo se nuclea goetita, y para distintas temperaturas se obtiene la misma morfología, estando más definida la cristalización al mayor nivel de temperatura.

Además, en la tabla 3.3 (estudio a 70 °C), se observa que para $\text{pH} \geq 7$ se obtiene magnetita de peor calidad, producida por una precipitación rápida, generándose numerosos núcleos de cristalización que no favorecen el crecimiento de partículas (figura 3.6).

Por otro lado, (tabla 3.1), se observa que en los ensayos realizados a pH inferior a 5 no se alcanzan grandes rendimientos en la eliminación del hierro disuelto por precipitación para los tiempos de reacción prefijados; en cambio, para valores de pH iguales o superiores, se alcanza la eliminación casi total a tiempos cortos. Se observa también que el aumento de la temperatura favorece la eliminación del Fe(II) reduciendo el tiempo, para el mismo pH, debido al incremento de la velocidad de reacción.



T= 25 °C



T= 70 °C

Figura 3.5.- Micrografías de los productos obtenidos a pH= 4.

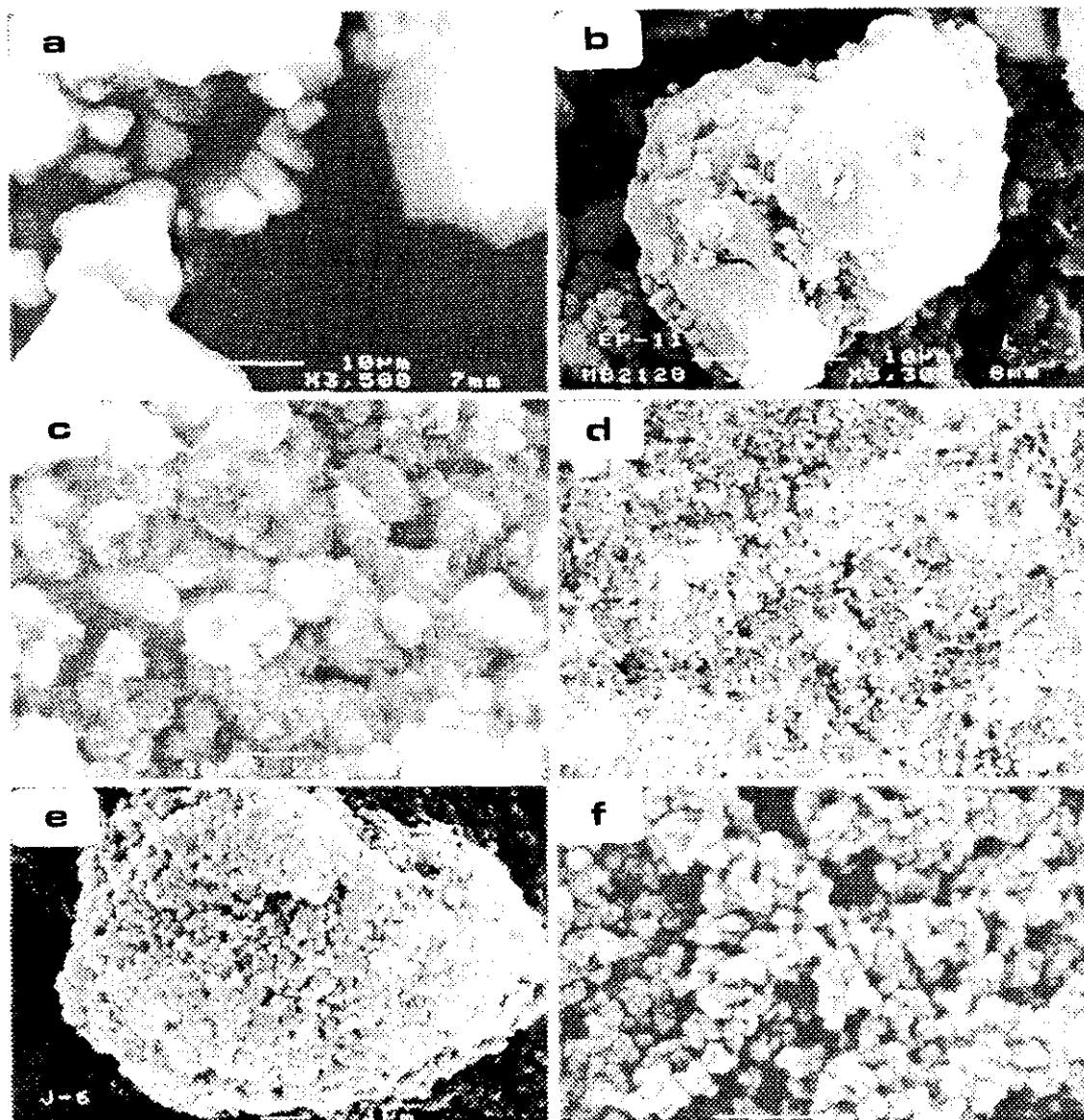


Figura 3.6.- Micrografías de los productos obtenidos a 70 °C y pH: a) 3; b) 4; c) 5; d) 6; e) 7; f) 8

Influencia de la velocidad de agitación.- Para estudiar la influencia de la velocidad de agitación se fijó el pH en 5, ya que en este valor se puede estudiar la variación en la nucleación tanto de la magnetita como de la goetita.

En la figura 3.7 se representan los resultados recogidos en las tablas 3.4, 3.5 y 3.6.

Se produce un comportamiento muy diferente entre las temperaturas de 25° y 45 °C frente a 70 °C, debido a que a esta última se desarrollan dos reacciones competitivas para nuclearse α -FeOOH y Fe_3O_4 .

Si se estudia primero la evolución de la cristalinidad de la goetita para los ensayos realizados a 25° y 45 °C, se observa la disminución de la cristalinidad del producto para un valor dado de la agitación (750 r.p.m. para 25 °C y 500 r.p.m. para 45 °C), volviendo a aumentar posteriormente. Este efecto se debe a dos factores contrapuestos: por una parte, el aumento de la velocidad de agitación provoca mayor turbulencia en el medio, inhibiendo la formación de núcleos de cristalización; pero, por otro lado, favorece la difusión del oxígeno en el medio reactivo que aumenta la velocidad de oxidación de Fe(II) a Fe(III) (E. Sada y col., 1990), incrementándose la concentración del catión férrico que favorece la nucleación de la goetita.

Operando a 70 °C, se obtiene magnetita en los ensayos realizados en ausencia de agitación y para los valores más altos de esta variable (750 y 1.000 r.p.m.). Para discutir este efecto deben considerarse previamente diversos aspectos: primero, que la goetita posee un tamaño de partícula muy superior al de la magnetita y, por lo tanto, necesita mejor estabilidad del medio para su nucleación; segundo, como ya se comentó anteriormente, a mayor velocidad se produce una mayor difusión del oxígeno en el medio, favoreciendo la oxidación del Fe(II) a Fe(III); y, por último, la alta temperatura favorece la reacción que conduce a

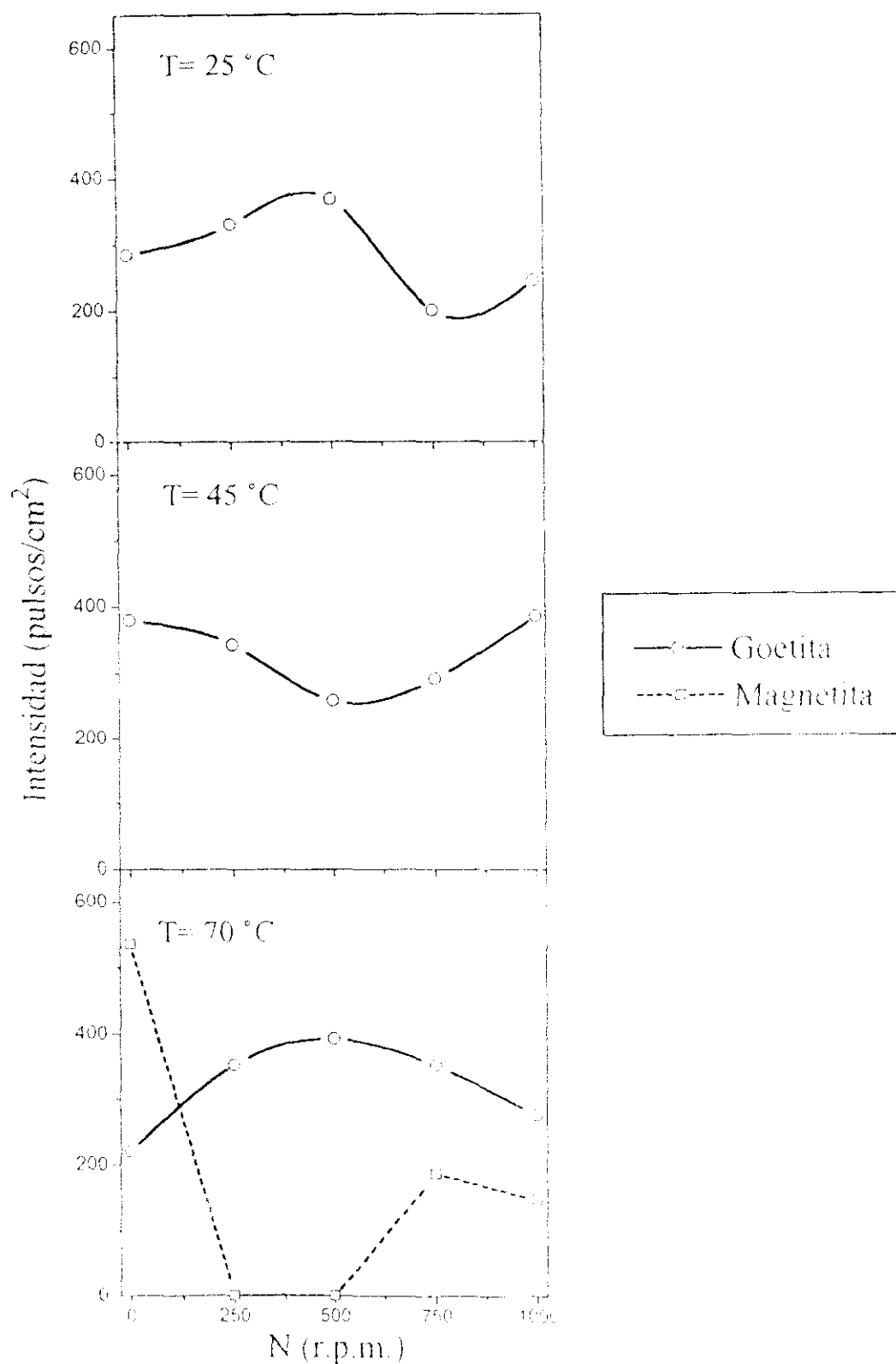


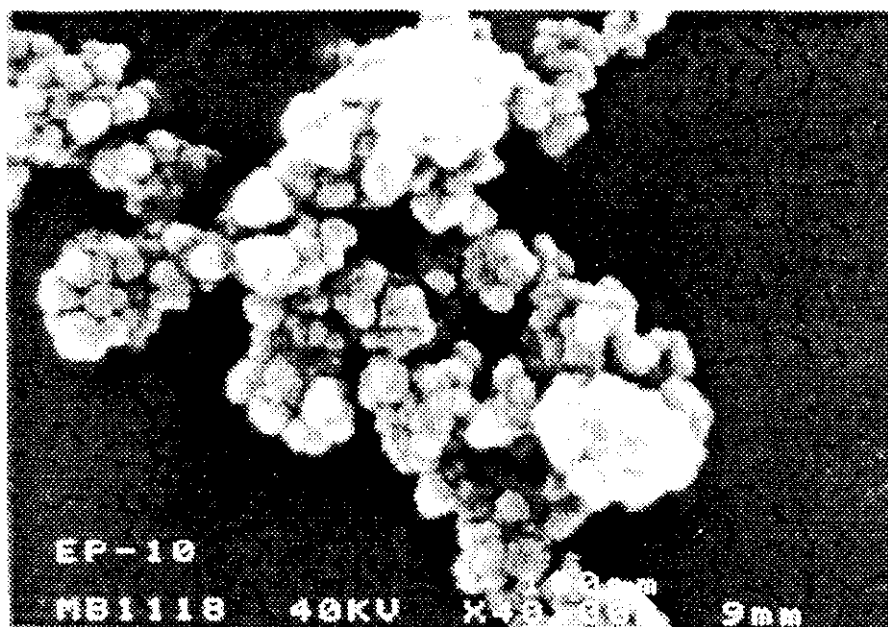
Figura 3.7.- Influencia de la velocidad de agitación sobre la cristalinidad de la goetita y de la magnetita

la síntesis de magnetita frente al mecanismo de reacción para la nucleación de goetita. Estos efectos se corroboran con los resultados obtenidos: la magnetita de mayor cristalinidad corresponde al experimento 6.1, pues la difusión del oxígeno es menor; a velocidades intermedias (ensayos 6.2 y 6.3) no se nuclea óxido ferroso-férrico, ya que el medio, al no presentar suficiente turbulencia, permite la nucleación de α -FeOOH, que necesita mayor estabilidad para su formación. Al incrementar la velocidad de agitación (mayor turbulencia) comienza a nuclearse magnetita con menores tamaños de partícula.

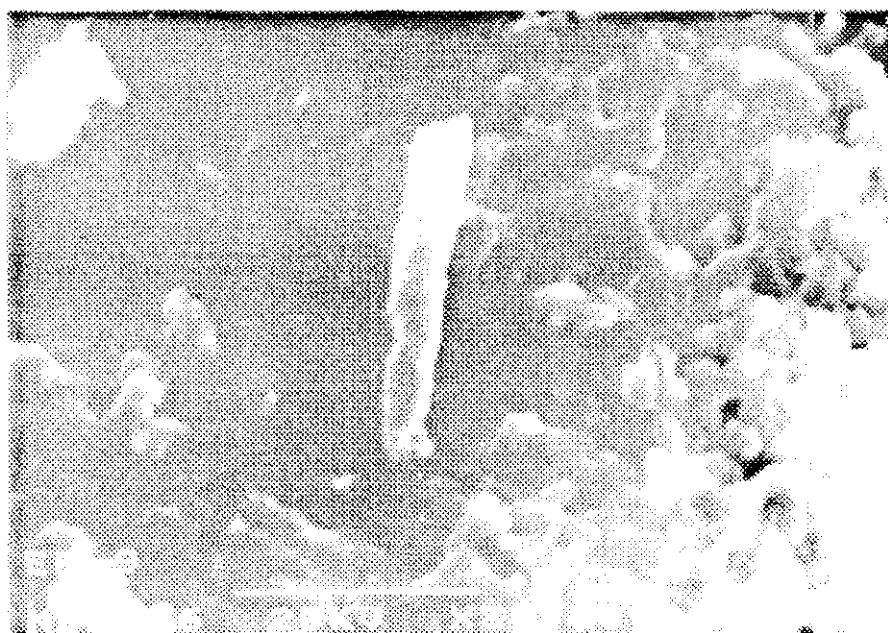
En la figura 3.8 se recogen dos micrografías correspondientes a los ensayos 6.1 (sin agitación) y 6.2 (250 r.p.m.) donde puede observarse el efecto comentado anteriormente. En la primera se ve el crecimiento cúbico-romboédrico característico de la magnetita que es la fase predominante; en cambio para el experimento 6.2 se encuentra mayor heterogeneidad, presentando tendencia a la forma acicular, indicativa de la nucleación de goetita.

En la figura 3.9 se muestran las micrografías correspondientes a los ensayos 4.3 ($T = 25\text{ }^{\circ}\text{C}$), 5.3 ($T = 45\text{ }^{\circ}\text{C}$) y 6.3 ($T = 70\text{ }^{\circ}\text{C}$), realizados a 500 r.p.m. En todos los casos se obtienen partículas de morfología acicular muy similar, en coherencia con los difractogramas obtenidos para dichos productos, aunque con menor tamaño de partícula para la mayor temperatura, porque la velocidad de precipitación es mayor.

Por otra parte, el aumento de la velocidad de agitación incide favorablemente sobre la eliminación del Fe(II) en disolución, puesto que mejora la difusión del oxígeno y el contacto gas-líquido, favoreciendo la oxidación e incrementando, por tanto, la velocidad de eliminación del hierro. Este aumento en la eliminación del Fe^{2+} se acentúa al elevarse la temperatura, al ser éste también un factor favorable.

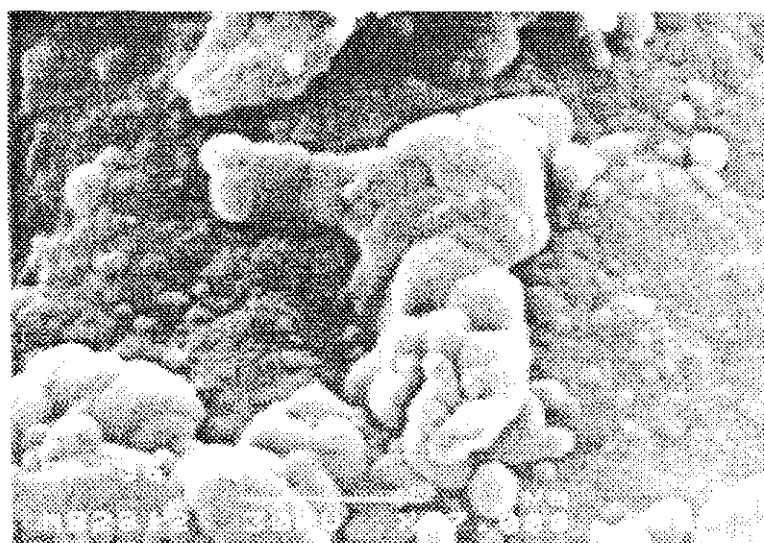


N= 0 r.p.m.



N= 250 r.p.m.

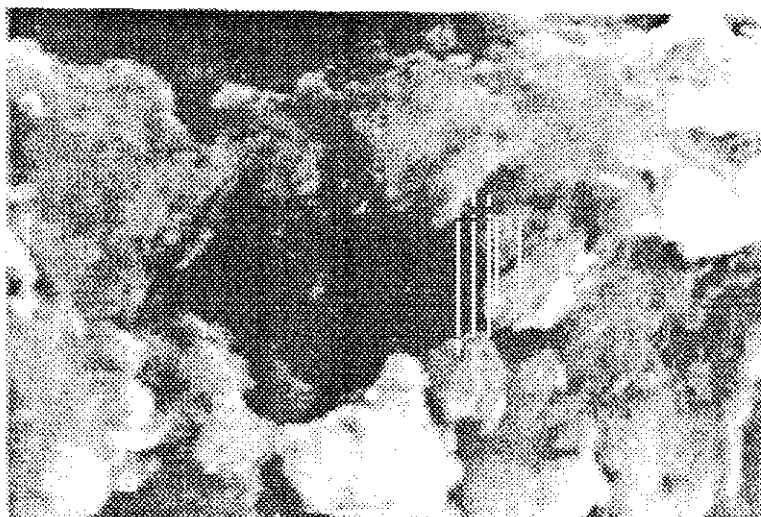
Figura 3.8.- Micrografías de los oxiprecipitados a T= 70 °C



T= 25 °C



T= 45 °C



T= 70 °C

Figura 3.9.- Micrografías de los oxiprecipitados a N= 500 r.p.m.

Influencia del caudal de aire como oxidante.- En las tablas 3.7, 3.8 y 3.9 se recogen los experimentos realizados para el estudio de la influencia del caudal de aire. En la figura 3.10 se representan los resultados obtenidos.

Al igual que en los casos anteriores, se observa una evolución muy diferente para los ensayos realizados a 70 °C frente a los experimentos desarrollados a menor temperatura.

La tendencia en la cristalinidad del α -FeOOH es análoga para las temperaturas inferior e intermedia. Aumenta la calidad de la goetita nucleada debido a la mayor oxidación del Fe(II) en disolución, alcanzándose un máximo para un caudal de 15 l/min. Para caudales superiores decrece la cristalinidad debido, probablemente, a la mayor turbulencia del medio que inhibe la cristalización de la goetita.

Para 70 °C se produce la síntesis tanto de goetita como de magnetita, observándose claramente el carácter competitivo de estas dos reacciones, como ya se explicó anteriormente, a partir de las tendencias de las isotermas de esta temperatura. Para caudales bajos se nuclea magnetita porque la oxidación es más lenta e impide que se complete la oxidación del Fe(II) precipitado previamente a su oxidación en fase líquida. Al aumentar el caudal, mejora la oxidación del Fe(II) conduciendo a la síntesis de α -FeOOH a la vez que disminuye la presencia de magnetita hasta desaparecer para 15 l/min. En este caso se obtiene una goetita de máxima cristalinidad para 15 l/min.

En la figura 3.11, donde se recogen dos micrografías del ensayo realizado a 20 l/min y 25 °C (experimento 7.4), se puede observar la coexistencia de dos fases. En la de mayor tamaño de partícula, la cristalización no está definida, en cambio en la segunda micrografía se observa una zona de estructura cristalina más definida. En la tabla 3.14 se recogen los microanálisis de ambas zonas; la composición atómica de ambos tipos de partículas

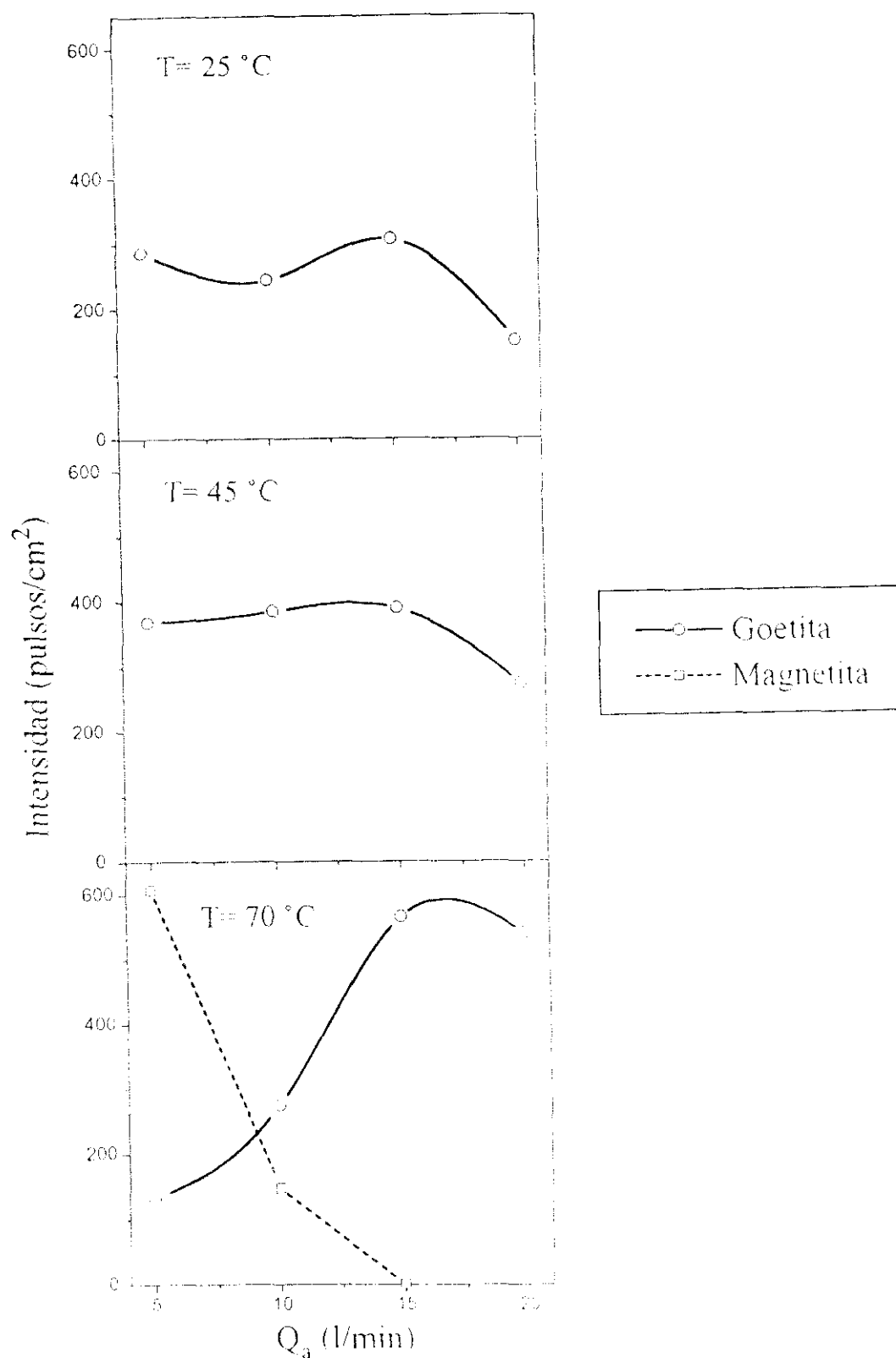


Figura 3.10.- Influencia del caudal de aire sobre la cristalinidad de la goetita y de la magnetita

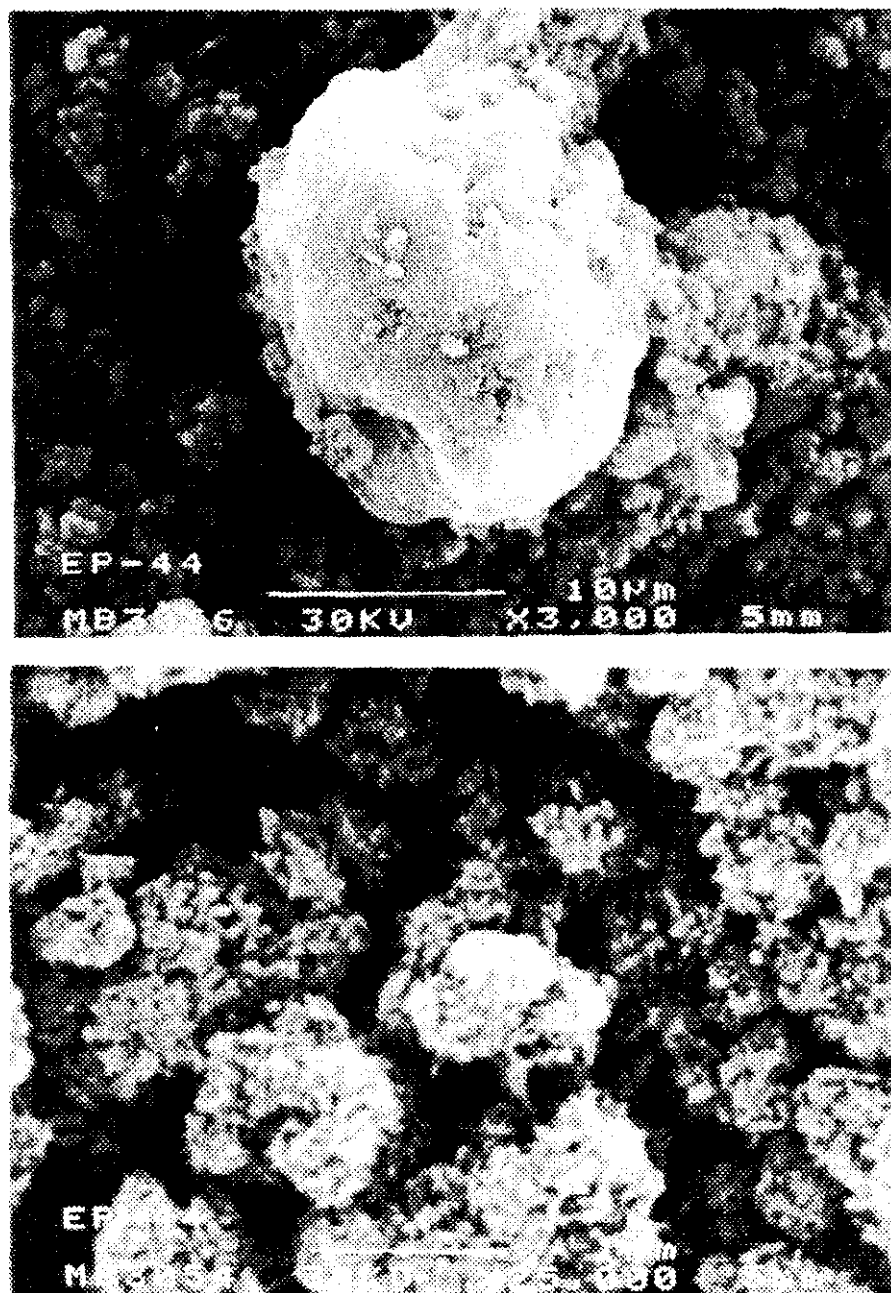


Figura 3.11.- Micrografías de las fases nucleadas en el ensayo 7.4.

es la misma, variando la composición porcentual. La cristalinidad de esta muestra es baja, debido a la aparición de fases amorfas por turbulencia creada que impide la cristalización.

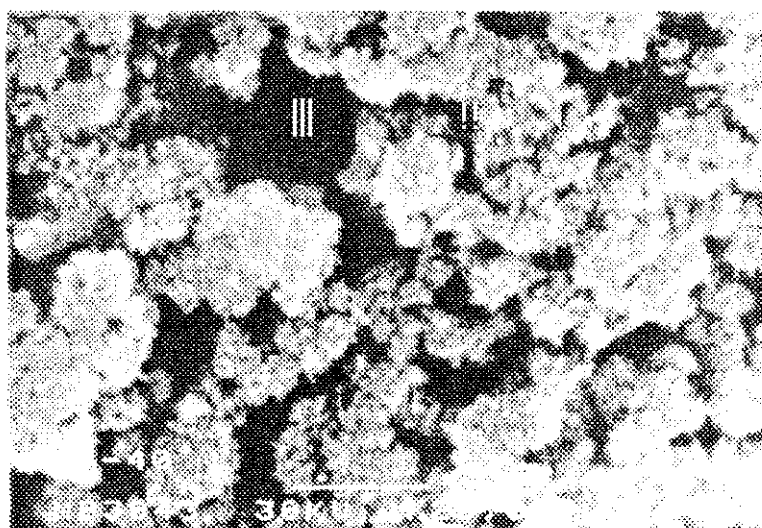
Tabla 3.14- Microanálisis de las fases nucleadas en el ensayo 7.4

Muestra	Hierro	Azufre	Oxígeno
Acicular	14,799	1,611	83,590
Escamas	18,578	1,269	80,153

En la figura 3.12 se recogen las micrografías de los productos obtenidos operando con 20 l/min para las tres temperaturas estudiadas (experimentos 7.4, 8.4 y 9.4). Se observa que el aumento de temperatura influye únicamente en la obtención de partículas más cristalinas, como ocurría en el estudio de la velocidad de agitación.

El aumento del caudal de aire provoca el incremento en la velocidad de eliminación del Fe(II). Asimismo, como ya se discutió anteriormente, el aumento de temperatura acelera la desaparición del Fe(II) en disolución.

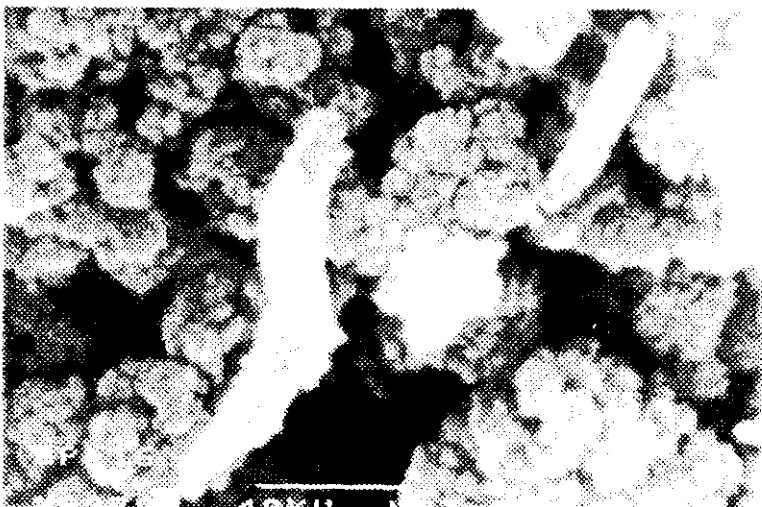
En la tabla 3.7 se observa que el resultado obtenido para el experimento 7.1 se desvía de la tendencia indicada debido, probablemente, a la heterogeneidad de la reacción realizada a bajo caudal; asimismo, la muestra 8.2 presenta un tiempo de reacción bastante más corto que el resto de los ensayos pertenecientes a su serie de experimentación, debido a que su concentración inicial en Fe(II) es muy inferior (~16%).



T= 25 °C



T= 45 °C



T= 70 °C

Figura 3.12.- Micrografías de los precipitados a $Q_d = 20$ l/min

Influencia del caudal de oxígeno como oxidante.- En las tablas 3.10, 3.11 y 3.12 se recogen los resultados de estos experimentos. Al igual que en los apartados anteriores se observa una tendencia muy diferente entre los ensayos realizados a 70 °C y los desarrollados a las dos temperaturas inferiores, como se ratifica en la figura 3.13.

Para las dos isotermas de 25° y 45 °C es mayor la cristalinidad para los ensayos realizados a 5 l/min, debido a que al trabajar con alta concentración de oxígeno (99,96%) se produce una buena oxidación y, además, al trabajar a caudales bajos, la menor turbulencia del medio permite mejor la nucleación de la goetita.

Para 10 l/min se produce el mínimo en ambas isotermas. Esta disminución de la calidad se debe a que la oxidación es muy rápida, produciendo la precipitación instantánea; pero como el caudal no es suficiente no se completa la oxidación en estado sólido, produciendo menor cristalinidad. En la figura 3.14, se recogen dos micrografías de los productos obtenidos en los ensayos 10.1 y 10.2 (5 y 10 l/min, respectivamente), se puede observar el efecto comentado: para 10 l/min se sintetizan partículas amorfas, que parecen proceder de una rápida precipitación dando lugar a una cristalización incompleta; para 5 l/min se observan partículas mejor cristalizadas, obtenidas por oxidación lenta. En cambio al trabajar a 15 l/min se produce el aumento de la cristalinidad por la oxidación total del sólido. Por último, a 20 l/min se vuelve a producir la disminución de la cristalinidad debido, posiblemente, a la gran turbulencia del medio que inhibe el crecimiento de goetita.

En la figura 3.13 se muestra la evolución de las dos fases competitivas (magnetita y goetita) a 70 °C para los distintos caudales estudiados. Al trabajar con oxígeno se sintetiza magnetita para todas las condiciones ensayadas, hecho que no ocurría en los experimentos realizados con aire; este efecto

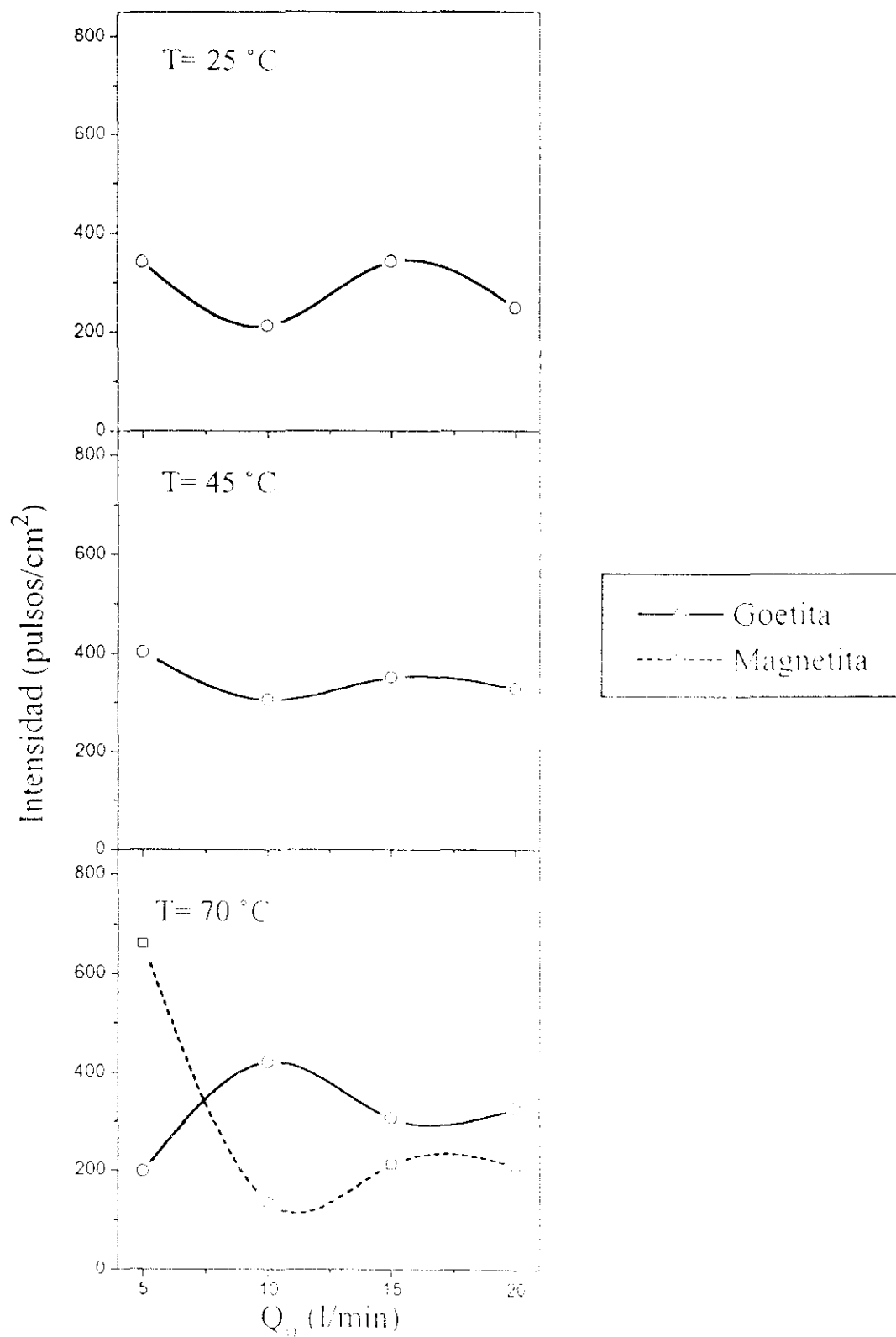
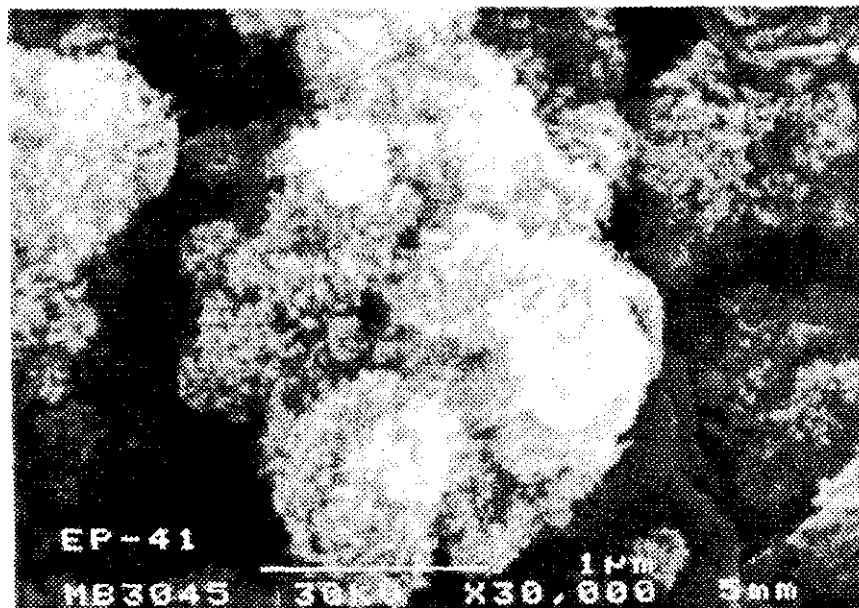
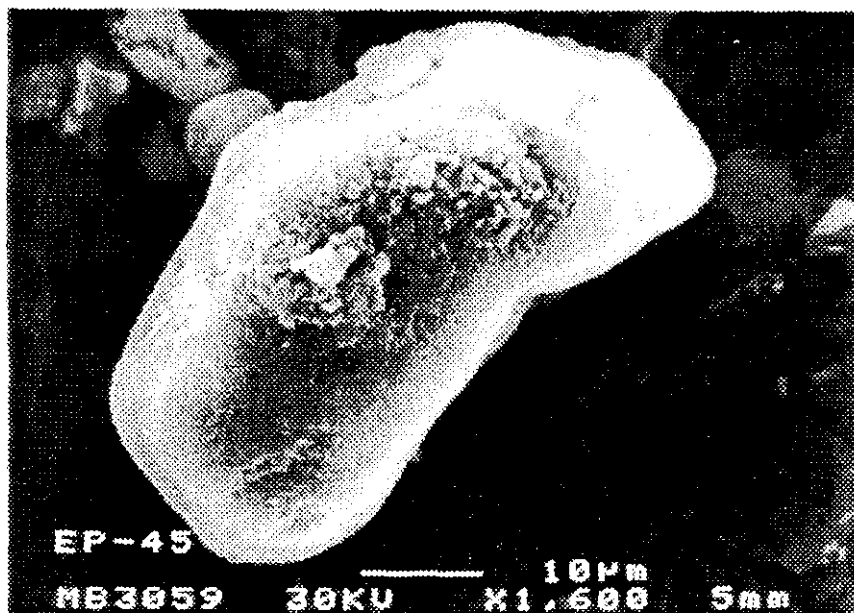


Figura 3.13.- Influencia del caudal de oxígeno sobre la cristalinidad de la goetita y de la magnetita



$Q_c = 5 \text{ l/min}$



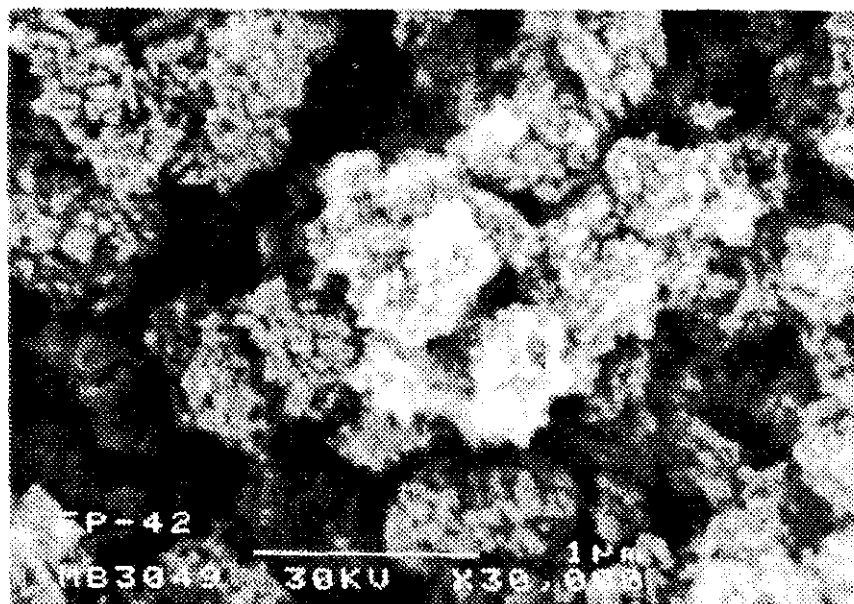
$Q_c = 10 \text{ l/min}$

Figura 3.14.- Micrografías de los productos obtenidos a $T = 25 \text{ }^{\circ}\text{C}$

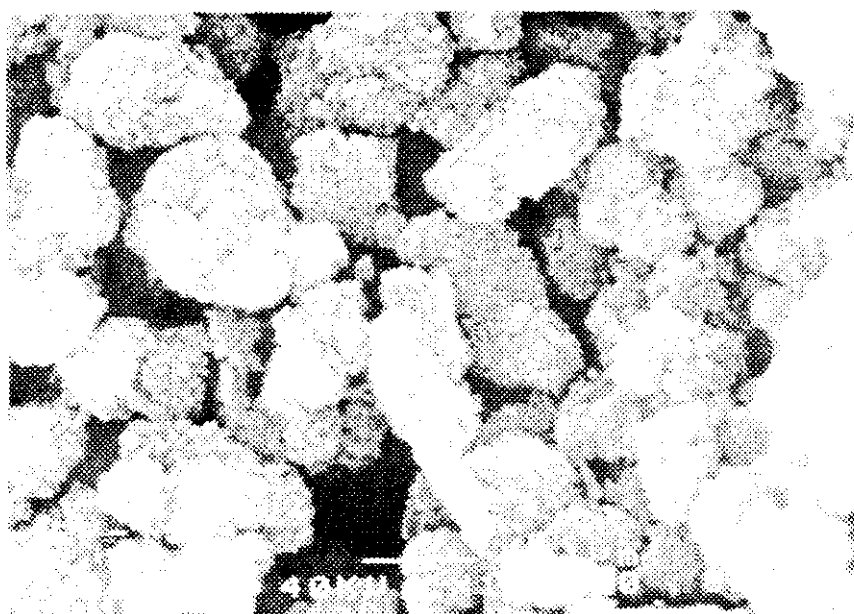
puede provocarse por la precipitación rápida del hierro en disolución que, junto al efecto que ejerce la temperatura de 70 °C, favorece la nucleación del óxido ferroso-férrico. Además en las isotermas se observa, al igual que en los experimentos utilizando aire, el carácter competitivo de los dos mecanismos de reacción para obtener α -FeOOH y Fe_3O_4 .

La cristalinidad de las fases obtenidas trabajando con aire u oxígeno a 25° y 45 °C es muy parecida. En cambio, a 70 °C, utilizando aire, se obtienen, en general, productos de mejores características, debido a que los mayores tiempos de reacción permiten el crecimiento de los núcleos de cristalización de la goetita; no obstante, es necesario trabajar a caudales más altos, siendo el óptimo para el oxígeno 10 l/min y 15 l/min para el aire. En la figura 3.15 se muestran las micrografías de los productos obtenidos en estas condiciones, apreciándose una misma estructura en ambos casos, pero menor tamaño de partícula para el primero. En la figura 3.16 se comparan, mediante sus micrografías, los productos obtenidos a 70°C y 10 l/min con aire o con oxígeno, pudiendo observarse que con oxígeno se obtienen partículas mejor cristalizadas indicadoras de mejor oxidación.

En cuanto a la eliminación de Fe(II) se puede ver en las tablas 3.10 a 3.12 que en cualquiera de las condiciones ensayadas el tiempo de eliminación total es inferior a 35 minutos, siendo la variable más influyente la concentración inicial en Fe^{2+} de la lejía.

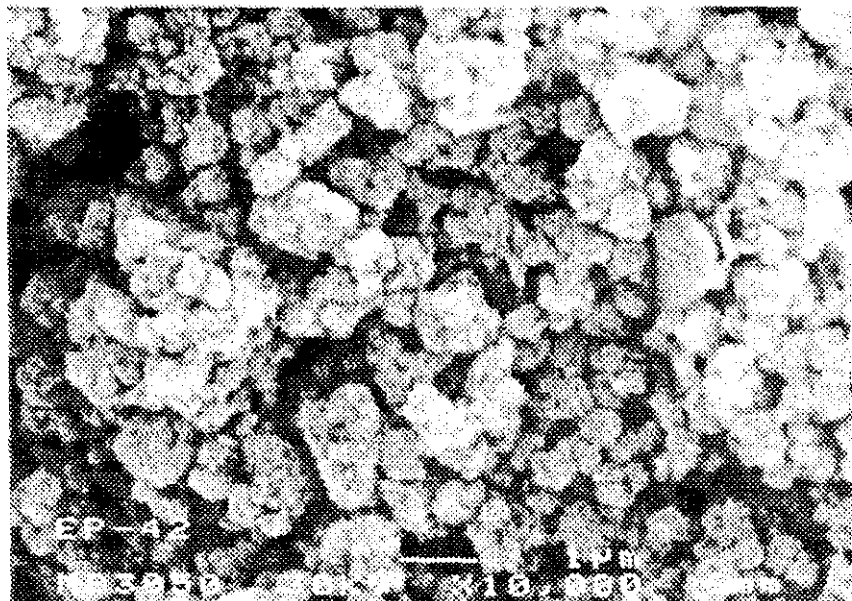


$Q_0 = 10 \text{ l/min}$

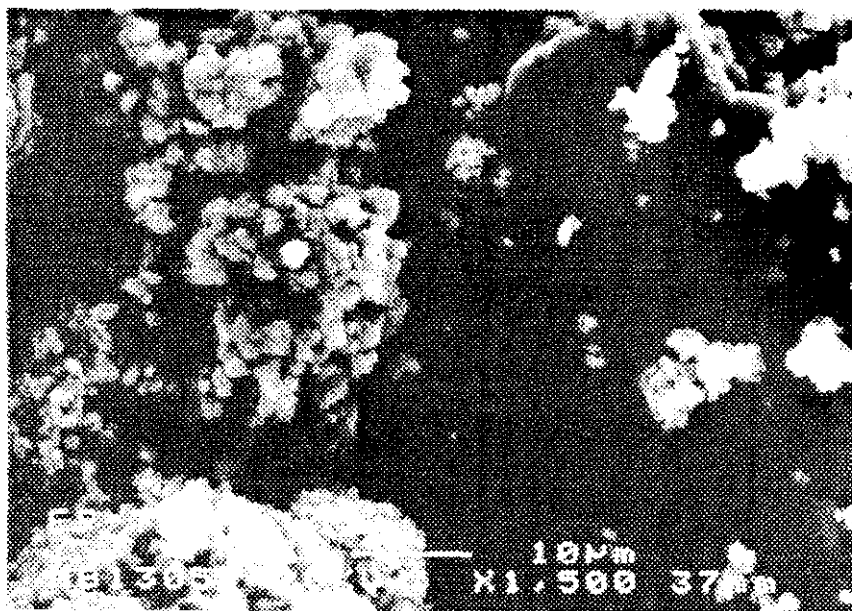


$Q_a = 15 \text{ l/min}$

Figura 3.15.- Micrografías de los productos obtenidos a $T = 70 \text{ }^{\circ}\text{C}$



$Q_a = 10 \text{ l/min}$



$Q_o = 10 \text{ l/min}$

Figura 3.16.- Micrografías de los productos obtenidos a $T = 70 \text{ }^{\circ}\text{C}$

Intervalos experimentales de estudio de variables para la investigación sistemática.- Con el fin de establecer el modelo cinético de la reacción de oxiprecipitación y de plantear sendos diseños factoriales de experimentación para proponer los modelos matemáticos de optimación de la síntesis de goetita y magnetita, se debe recordar que se persigue la nucleación de óxidos férreos de cristalinidad no muy alta y con un tamaño de partícula pequeño, parámetros que influyen favorablemente en las reacciones sólido-sólido que se desarrollan en el método cerámico de obtención de hexaferrita de bario tipo M, que es el elegido para nuestro estudio.

Por estas razones, para la síntesis de goetita se optó por el pH entre 3,5 y 4,5; la temperatura de 70 °C y el empleo de oxígeno como oxidante, ya que reduce considerablemente el tiempo de eliminación del Fe(II) en disolución; no obstante, para estudiar la cinética, se realizaron ensayos a temperatura de 45°C y con aire como agente oxidante. El estudio de la velocidad de agitación se realiza entre 500 y 1.000 r.p.m., puesto que a valores más bajos se alarga el tiempo de reacción necesario para la eliminación del 99% del hierro y es a partir de 500 r.p.m. cuando se produce una goetita de mejores características. El caudal de oxígeno se fijó entre 10 y 20 l/min, porque estos valores favorecen la oxidación total del Fe^{2+} promoviendo la nucleación de $\alpha\text{-FeOOH}$.

Para la optimación de la síntesis de magnetita se fijaron los siguientes valores y rangos para las variables estudiadas:

- T: 70 °C
- Agente oxidante: aire
- pH: 5,5 - 6,5
- Q: 5 - 10 l/min
- N: 250 - 1.000 r.p.m.

III Oxiprecipitación de lejías ferrosas del decapado con ácido sulfúrico

Se ha elegido la temperatura de 70 °C porque a este valor se favorece la nucleación de magnetita, obteniéndose desde pH 5,5 en mezcla y a partir de pH= 6 pura.

Como oxidante se ha optado por el aire ya que, además de ser un oxidante más barato (tanto en coste como en instalaciones), favorece la nucleación de magnetita frente al oxígeno. Por otro lado, la reducción del tiempo para la eliminación del 99% del Fe(II) disuelto que se alcanza con el oxígeno no compensa el aumento de coste, teniendo en cuenta que las reacciones con aire tampoco suponen tiempos excesivamente largos.

Para el caudal se escogió el intervalo 5 - 10 l/min, porque a mayor concentración de O_2 en el medio se favorece la nucleación del óxhidróxido férrico.

Por último, la velocidad de agitación se fijó entre 250 y 1.000 r.p.m.. A valores inferiores se desarrollan ensayos muy heterogéneos que imposibilitan el control, con lo que no se puede asegurar la nucleación correcta de la magnetita; en el límite superior de 1.000 r.p.m. se produce suficiente turbulencia en el medio, favoreciendo la nucleación de Fe_3O_4 que posee un tamaño de partícula menor que el de la goetita.

3.5 ESTUDIO SISTEMATICO DE LA OXIPRECIPITACION DEL HIERRO DE LAS LEJIAS SULFURICAS.

En las tablas 3.15 a 3.74 se recogen los datos de los ensayos realizados en el estudio sistemático para determinar el modelo cinético de la reacción de oxiprecipitación y proponer los modelos matemáticos de la síntesis de goetita y de magnetita.

En la presentación de dichas tablas se utiliza una doble nomenclatura: los experimentos en los que se incluye la letra C son los realizados únicamente con la finalidad de estudiar la cinética, mientras que los experimentos cuya identificación comienza por DGO o por DIM corresponden a los ensayos que se desarrollaron tanto para deducir el modelo cinético como para formular los modelos matemáticos de síntesis de goetita y de magnetita, respectivamente.

Tabla 3.15.- Datos del experimento C 1

VARIABLES				RESULTADOS FINALES				
pH	T (°C)	N (r.p.m.)	Q _d (l/min)	C _{Fe(II)} (g/l)	C _{Fe(III)} (g/l)	C _{Fe(III)} (g/l)	%Fe _{cl}	t (min)
3,5	45	500	10	41,45	21,83	0,67	47,3	350

ANÁLISIS CONTINUO			
MUESTRA	t	C _{Fe(III)}	%Fe _{cl}
1	10	31,42	24,2
2	20	31,20	24,7
3	30	30,87	25,5
4	40	30,65	26,1
5	50	30,54	26,3
6	60	30,32	26,9
7	70	30,21	27,1
8	80	30,10	27,4
9	90	29,88	27,9
10	100	28,66	30,9
11	110	28,55	31,1
12	120	28,22	31,9
13	200	27,67	33,2
14	250	26,46	36,2
15	300	24,14	41,8
16	350	21,83	47,3

Tabla 3.16.- Datos del experimento C 2

VARIABLES				RESULTADOS FINALES				
pH	T (°C)	N (r.p.m.)	Q _a (l/min)	C _{Fe(III)} (g/l)	C _{Fe(II)} (g/l)	C _{Fe(III)} (g/l)	%Fe _{cl}	t (min)
3,5	45	500	20	40,25	25,96	0,88	35,5	240
ANALISIS CONTINUO								
MUESTRA	t		C _{Fe(III)}		%Fe _{cl}			
1	10		33,48		16,8			
2	47		31,04		22,9			
3	70		30,65		23,8			
4	100		29,97		25,5			
5	130		28,47		29,3			
6	160		27,70		31,2			
7	190		27,48		31,7			
8	220		26,94		33,1			
9	240		25,96		35,5			

Tabla 3.17.- Datos del experimento C 3

VARIABLES				RESULTADOS FINALES				
pH	T (°C)	N (r.p.m.)	Q _a (l/min)	C _{Fe(II)} (g/l)	C _{Fe(III)} (g/l)	C _{H₂O₂} (g/l)	%Fe _{cl}	t (min)
3,5	45	1.000	10	38,86	27,26	0,53	29,9	225

ANÁLISIS CONTINUO			
MUESTRA	t	C _{Fe(II)}	%Fe _{cl}
1	15	33,81	13,0
2	30	32,50	16,4
3	60	30,87	20,6
4	75	30,71	21,0
5	90	30,65	21,1
6	120	30,65	21,1
7	135	30,48	21,6
8	150	30,37	21,9
9	165	29,70	23,6
10	180	28,48	26,7
11	195	28,15	27,6
12	210	27,38	29,5
13	225	27,26	29,9

Tabla 3.18.- Datos del experimento C 4

VARIABLES				RESULTADOS FINALES				
pH	T (°C)	N (r.p.m.)	Q _a (l/min)	C _{if_{FeII}} (g/l)	C _{ff_{FeII}} (g/l)	C _{fre_{FeII}} (g/l)	%Fe _{cl}	t (min)
3,5	45	1.000	20	40,27	21,67	0,71	46,2	240

ANÁLISIS FINALES			
MUESTRA	t	C _{FeII}	%Fe _{cl}
1	5	32,15	20,1
2	35	31,93	20,7
3	65	30,97	23,8
4	95	28,77	28,5
5	125	28,59	29,0
6	155	28,03	30,4
7	185	27,48	31,8
8	215	24,18	39,9
9	240	21,67	46,2

Tabla 3.19.- Datos del experimento C 5

VARIABLES				RESULTADOS FINALES				
pH	T (°C)	N (r.p.m.)	Q _a (l/min)	C _{fFeII} (g/l)	C _{fFeIII} (g/l)	C _{fFeIII} (g/l)	%Fe _{cl}	t (min)
4,0	45	750	15	40,75	19,80	0,24	51,4	240
ANÁLISIS CONTINUO								
MUESTRA		t		C _{fFeII}		%Fe _{cl}		
1		5		30,15		26,0		
2		35		29,15		28,5		
3		65		28,27		30,6		
4		95		27,61		32,2		
5		125		26,18		35,7		
6		155		25,41		37,6		
7		185		25,08		38,5		
8		215		24,75		39,3		
9		240		19,80		51,4		

Tabla 3.20.- Datos del experimento C 6

VARIABLES				RESULTADOS FINALES				
pH	T (°C)	N (r.p.m.)	Q _a (l/min)	C _{iFe(II)} (g/l)	C _{fFe(II)} (g/l)	C _{fFe(III)} (g/l)	%Fe _{cl}	t (min)
4,0	45	750	15	40,05	18,04	0,28	54,9	240
ANALISIS CONTINUO								
MUESTRA	t		C _{fFe(III)}		%Fe _{cl}			
1	5		32,68		18,4			
2	35		27,94		30,2			
3	65		27,39		31,6			
4	95		24,25		39,4			
5	125		23,41		41,6			
6	155		22,77		43,3			
7	185		22,33		44,2			
8	215		21,89		45,3			
9	240		18,04		54,9			

Tabla 3.21.- Datos del experimento C 7

VARIABLES				RESULTADOS FINALES				
pH	T (°C)	N (r.p.m.)	Q _a (l/min)	C _{Fe(II)} (g/l)	C _{Fe(III)} (g/l)	C _{Fe(III)} (g/l)	%Fe _{cl}	t (min)
4,5	45	500	10	41,45	22,16	0,43	46,5	111
ANALISIS CONTINUO								
MUESTRA	t		C _{Fe(II)}		%Fe _{cl}			
1	5		36,05		13,0			
2	20		33,41		19,4			
3	30		31,02		25,2			
4	40		30,32		26,9			
5	50		29,88		27,9			
6	60		29,10		29,8			
7	70		26,70		35,6			
8	80		24,25		41,5			
9	90		24,19		41,7			
10	100		23,59		43,1			
11	110		22,16		46,5			

Tabla 3.22.- Datos del experimento C 8

VARIABLES				RESULTADOS FINALES				
pH	T (°C)	N (r.p.m.)	Q _a (l/min)	C _{if_{rell}} (g/l)	C _{ff_{rell}} (g/l)	C _{fres_{rell}} (g/l)	%Fe _{cl}	t (min)
3,5	70	500	10	32,94	17,67	0,09	46,4	240
ANALISIS CONTINUO								
MUESTRA	t		C _{f_{rell}}		%Fe _{cl}			
1	5		24,57		25,4			
2	35		23,10		29,9			
3	65		21,78		33,9			
4	95		20,51		37,7			
5	125		19,27		41,5			
6	155		18,79		42,9			
7	185		18,61		43,5			
8	215		17,87		45,7			
9	240		17,67		46,3			

Tabla 3.23.- Datos del experimento C 9

VARIABLES				RESULTADOS FINALES				
pH	T (°C)	N (r.p.m.)	Q _a (l/min)	C _{Fe_{sol}} (g/l)	C _{Fe_{sol}} (g/l)	C _{Fe_{sol}} (g/l)	%Fe _{cl}	t (min)
3,5	70	500	20	43,01	27,83	0,38	35,3	300

ANÁLISIS CONTINUO			
MUESTRA	t	C _{Fe_{sol}}	%Fe _{cl}
1	30	35,59	17,2
2	60	35,25	18,0
3	90	34,44	19,9
4	120	34,34	20,2
5	150	33,19	22,8
6	180	31,03	27,9
7	210	28,75	33,2
8	240	28,29	34,2
9	270	27,96	35,0
10	300	27,83	35,3

Tabla 3.24.- Datos del experimento C 10

VARIABLES				RESULTADOS FINALES				
pH	T (°C)	N (r.p.m.)	Q _a (l/min)	C _{Fe(II)} (g/l)	C _{Fe(III)} (g/l)	C _{Fe(III)} (g/l)	%Fe _{cl}	t (min)
3,5	70	1.000	20	43,42	21,14	0,54	51,3	300

ANÁLISIS CONTINUO			
MUESTRA	t	C _{Fe(III)}	%Fe _{cl}
1	30	34,32	21,0
2	60	33,39	23,1
3	90	30,66	29,4
4	120	29,45	32,2
5	150	27,80	36,0
6	180	26,78	38,3
7	210	25,39	41,5
8	240	22,96	47,1
9	270	21,37	50,8
10	300	21,14	51,3

Tabla 3.25.- Datos del experimento C 11

VARIABLES				RESULTADOS FINALES				
pH	T (°C)	N (r.p.m.)	Q _a (l/min)	C _{if(FeII)} (g/l)	C _{f(FeII)} (g/l)	C _{f(FeIII)} (g/l)	%Fe _{el}	t (min)
4,0	70	750	15	32,95	8,38	0,05	74,6	240
ANALISIS CONTINUO								
MUESTRA		t		C _{f(FeII)}		%Fe _{el}		
1		5		25,91		21,4		
2		35		21,67		34,2		
3		65		18,54		43,7		
4		95		16,75		49,2		
5		125		16,31		50,5		
6		155		13,18		60,0		
7		185		11,50		65,1		
8		215		9,16		72,2		
9		240		8,38		74,6		

Tabla 3.26.- Datos del experimento C 12

VARIABLES				RESULTADOS FINALES				
pH	T (°C)	N (r.p.m.)	Q _a (l/min)	C _{Fe(II)} (g/l)	C _{Fe(III)} (g/l)	C _{Fe(III)} (g/l)	%Fe _{cl}	t (min)
4,0	70	750	15	33,74	9,42	0,12	72,1	240
ANALISIS CONTINUO								
MUESTRA	t		C _{Fe(III)}		%Fe _{cl}			
1	8		25,87		23,3			
2	38		21,68		35,7			
3	68		20,22		40,1			
4	98		17,31		48,7			
5	128		15,11		55,2			
6	158		13,63		59,6			
7	188		11,95		64,6			
8	218		10,18		69,8			
9	240		9,42		72,1			

Tabla 3.27.- Datos del experimento C 13

VARIABLES				RESULTADOS FINALES				
pH	T (°C)	N (r.p.m.)	Q _a (l/min)	C _{if_{Fe(II)}} (g/l)	C _{ff_{Fe(II)}} (g/l)	C _{f_{Fe(III)}} (g/l)	%Fe _{cl}	t (min)
4,5	70	500	10	40,60	0,43	0,05	98,9	240

ANALISIS CONTINUO			
MUESTRA	t	C _{Fe(II)}	%Fe _{cl}
1	20	29,37	27,6
2	50	28,60	29,5
3	80	25,56	37,0
4	110	21,25	47,7
5	140	16,83	58,5
6	170	10,67	73,7
7	200	3,99	90,2
8	230	0,99	97,6
9	240	0,43	98,9

Tabla 3.28.- Datos del experimento C 14

VARIABLES				RESULTADOS FINALES				
pH	T (°C)	N (r.p.m.)	Q _a (l/min)	C _{Fe(II)} (g/l)	C _{Fe(III)} (g/l)	C _{D(III)} (g/l)	%Fe _{cl}	t (min)
4,5	70	500	20	43,06	13,68	0,31	68,2	240

ANALISIS CONTINUO			
MUESTRA	t	C _{Fe(III)}	%Fe _{cl}
1	30	28,30	34,3
2	60	26,97	37,4
3	90	24,32	43,5
4	120	22,48	47,8
5	150	21,18	50,8
6	180	19,71	54,2
7	210	15,23	64,6
8	240	13,68	68,2

Tabla 3.29.- Datos del experimento C 15

VARIABLES				RESULTADOS FINALES				
pH	T (°C)	N (r.p.m.)	Q _a (l/min)	C _{Fe(II)} (g/l)	C _{Fe(III)} (g/l)	C _{Fe(III)} (g/l)	%Fe _{cl}	t (min)
4,5	70	1.000	20	42,09	5,56	0,18	86,8	300

ANÁLISIS CONTINUO			
MUESTRA	t	C _{Fe(III)}	%Fe _{cl}
1	30	29,93	28,9
2	60	28,98	31,1
3	90	26,60	36,8
4	120	23,07	45,2
5	150	19,10	54,6
6	180	16,68	60,4
7	210	12,66	69,9
8	240	10,43	75,2
9	270	7,93	81,2
10	300	5,56	86,8

Tabla 3.30.- Datos del experimento C 16

VARIABLES				RESULTADOS FINALES				
pH	T (°C)	N (r.p.m.)	Q _o (l/min)	C _{Fe(II)} (g/l)	C _{Fe(III)} (g/l)	C _{Fe₂(II)} (g/l)	%Fe _{cl}	t (min)
3,5	45	500	10	46,13	31,50	0,54	31,7	180
ANALISIS CONTINUO								
MUESTRA		t		C _{Fe(III)}		%Fe _{cl}		
1		30		36,59		20,7		
2		60		35,32		23,4		
3		90		34,04		26,2		
4		120		33,11		28,2		
5		150		32,22		30,1		
6		180		31,50		31,7		

Tabla 3.31.- Datos del experimento C 17

VARIABLES				RESULTADOS FINALES				
pH	T (°C)	N (r.p.m.)	Q ₀ (l/min)	C _{FeII} (g/l)	C _{FeIII} (g/l)	C _{FeIII} (g/l)	%Fe _{cl}	t (min)
4,0	45	750	15	45,75	18,77	0,06	59,0	180

ANÁLISIS CONTINUO			
MUESTRA	t	C _{FeII}	%Fe _{cl}
1	30	34,47	24,7
2	60	30,05	34,3
3	90	27,70	39,4
4	120	24,07	47,4
5	150	20,90	54,3
6	180	18,77	59,0

Tabla 3.32.- Datos del experimento C 18

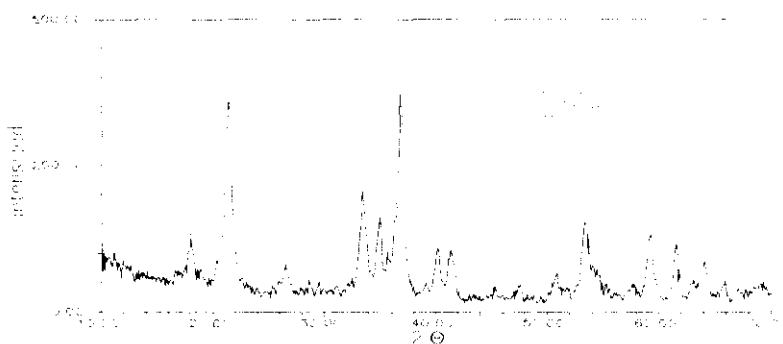
VARIABLES				RESULTADOS FINALES				
pH	T (°C)	N (r.p.m.)	Q ₀ (l/min)	C _{Fe(II)} (g/l)	C _{Fe(III)} (g/l)	C _{Fe(III)} (g/l)	%Fe _{cl}	t (min)
4,5	45	500	10	45,71	4,35	0,11	90,5	180

ANÁLISIS CONTINUO			
MUESTRA	t	C _{Fe(II)}	%Fe _{cl}
1	30	31,50	31,1
2	60	23,97	47,6
3	90	18,19	60,2
4	120	13,10	71,3
5	150	9,52	79,2
6	180	4,35	90,5

Tabla 3.33.- Datos del experimento DGO 1

VARIABLES			RESULTADOS FINALES					
pH	N (r.p.m.)	Q ₀ (l/min)	I _{α-FeOOH} (pul/cm ²)	C _{if_{FeII}} (g/l)	C _{f_{FeII}} (g/l)	C _{f_{FeIII}} (g/l)	%Fe _{cl}	t (min)
3,5	500	10	367	42,66	7,14	0,23	83,3	270

DIFRACTOGRAMA DEL PRECIPITADO



ANÁLISIS CONTINUO

MUESTRA	t	C _{f_{FeII}}	%Fe _{cl}
1	15	32,4	24,0
2	30	29,2	31,4
3	45	25,6	40,0
4	60	24,0	43,8
5	75	20,8	51,3
6	90	18,6	56,4
7	105	16,9	60,4
8	120	15,3	64,2
9	135	13,6	68,1
10	165	10,6	75,0
11	180	10,4	75,5
12	210	9,4	77,9
13	240	8,3	80,6
14	270	7,1	83,3

Tabla 3.34.- Datos del experimento DGO 2

VARIABLES			RESULTADOS FINALES					
pH	N (r.p.m.)	Q _o (l/min)	I _{α-FeOOH} (pul/cm ²)	C _{Fe(II)} (g/l)	C _{Fe(III)} (g/l)	C _{Fe(III)} (g/l)	%Fe _{cl}	t (min)
4,5	500	10	374	42,24	0,06	0,00	99,9	180

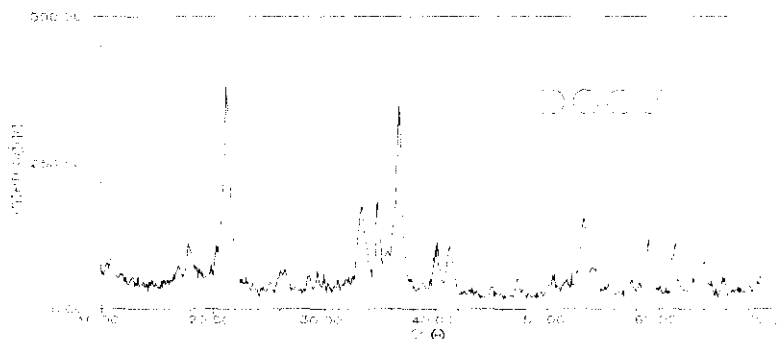
DIFRACTOGRAMA DEL PRECIPITADO

ANALISIS CONTINUO			
MUESTRA	t	C _{Fe(II)}	%Fe _{cl}
1	15	29,84	29,4
2	30	27,22	35,5
3	45	23,75	43,8
4	60	19,32	54,3
5	75	15,05	64,4
6	90	10,98	74,0
7	105	6,50	84,6
8	120	3,02	92,8
9	135	0,45	98,9
10	150	0,22	99,5
11	165	0,11	99,7
12	180	0,06	99,9

Tabla 3.35.- Datos del experimento DGO 3

VARIABLES			RESULTADOS FINALES					
pH	N (r.p.m.)	Q ₀ (l/min)	I _{α-FeOOH} (pul/cm ²)	C _{iferr} (g/l)	C _{fferr} (g/l)	C _{ferr} (g/l)	%Fe _{cl}	t (min)
3,5	1.000	10	397	39,84	4,27	0,06	89,3	270

DIFRACTOGRAMA DEL PRECIPITADO



ANALISIS CONTINUO

MUESTRA	t	C _{Fe(II)}	%Fe _{cl}
1	15	27,95	29,8
2	30	22,67	43,1
3	45	18,75	52,9
4	60	16,73	58,0
5	75	13,71	65,6
6	90	12,94	67,5
7	105	11,34	71,5
8	120	10,77	73,0
9	135	9,77	75,5
10	150	8,96	77,5
11	165	8,02	79,9
12	180	7,63	80,8
13	210	6,51	83,7
14	240	5,61	85,9
15	270	4,27	89,3

Tabla 3.36.- Datos del experimento DGO 4

VARIABLES			RESULTADOS FINALES					
pH	N (r.p.m.)	Q _o (l/min)	I _{α-FeOOH} (pul/cm ²)	C _{f_{FeIII}} (g/l)	C _{f_{FeII}} (g/l)	C _{f_{FeIII}} (g/l)	%Fe _{cl}	t (min)
4,5	1.000	10	454	40,75	0,22	0,00	99,5	65

ANÁLISIS CONTINUO			
MUESTRA	t	C _{f_{FeIII}}	%Fe _{cl}
1	15	20,61	49,4
2	30	5,71	86,0
3	45	1,12	97,3
4	60	0,34	99,2
5	65	0,22	99,5

Tabla 3.37.- Datos del experimento DGO 5

VARIABLES			RESULTADOS FINALES					
pH	N (r.p.m.)	Q ₀ (l/min)	I _{α-FeOOH} (pul/cm ²)	C _{Fe(II)} (g/l)	C _{Fe(III)} (g/l)	C _{Fe(III)} (g/l)	%Fe _{cl}	t (min)
3,5	500	20	380	42,07	14,12	0,16	66,4	140

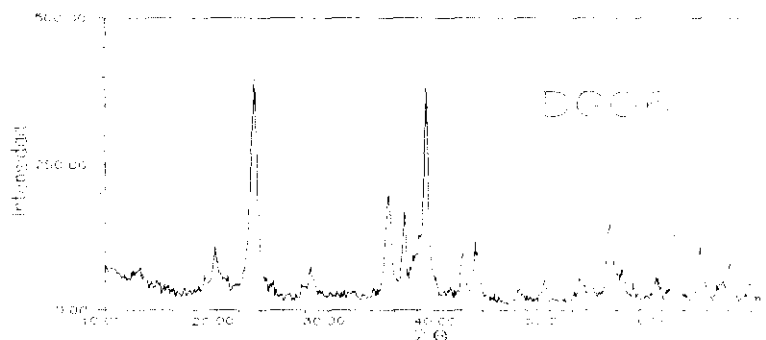
DIFRACTOGRAMA DEL PRECIPITADO

ANÁLISIS CONTINUO			
MUESTRA	t	C _{Fe(II)}	%Fe _{cl}
1	10	32,92	21,7
2	20	30,07	28,5
3	30	28,47	32,3
4	40	26,89	36,1
5	50	25,15	40,2
6	60	23,86	43,3
7	70	23,08	45,1
8	80	22,08	47,5
9	90	19,38	53,9
10	100	18,52	56,0
11	110	17,79	57,7
12	120	17,14	59,2
13	140	14,12	66,4

Tabla 3.38.- Datos del experimento DGO 6

VARIABLES			RESULTADOS FINALES					
pH	N (r.p.m.)	Q ₀ (l/min)	I _{α-FeOOH} (pul/cm ²)	C _{Fe(II)} (g/l)	C _{Fe(III)} (g/l)	C _{Fe(III)} (g/l)	%Fe _{cl}	t (min)
4,5	500	20	398	43,13	1,98	0,00	95,4	115

DIFRACTOGRAMA DEL PRECIPITADO



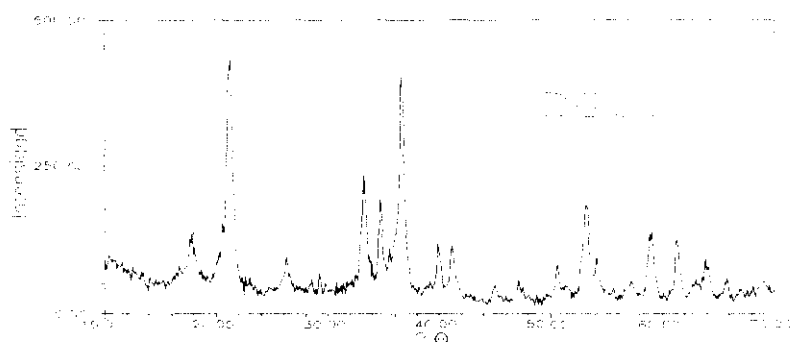
ANALISIS CONTINUO

MUESTRA	t	C _{Fe(II)}	%Fe _{cl}
1	5	34,84	19,2
2	10	31,41	27,2
3	15	28,12	34,8
4	20	27,00	37,4
5	25	24,16	43,9
6	30	22,08	48,8
7	35	20,87	51,6
8	40	19,27	55,3
9	45	17,60	59,2
10	50	16,02	62,9
11	55	14,39	66,6
12	60	12,52	71,0
13	65	11,43	73,5
14	75	8,24	80,9
15	90	4,46	90,0
16	115	1,98	95,4

Tabla 3.39.- Datos del experimento DGO 7

VARIABLES			RESULTADOS FINALES					
pH	N (r.p.m.)	Q _o (l/min)	I _{α-FeOOH} (pul/cm ²)	C _{Fe(III)} (g/l)	C _{Fe(II)} (g/l)	C _{Fe(III)} (g/l)	%Fe _{cl}	t (min)
3,5	1.000	20	440	42,32	11,56	0,23	72,7	140

DIFRACTOGRAMA DEL PRECIPITADO



ANÁLISIS CONTINUO

MUESTRA	t	C _{Fe(III)}	%Fe _{cl}
1	15	30,65	27,6
2	30	24,92	41,1
3	45	20,85	50,7
4	60	18,67	55,9
5	75	16,40	61,3
6	90	15,19	64,1
7	105	13,76	67,5
8	120	12,98	69,3
9	135	12,83	69,7
10	150	12,35	70,8
11	165	11,90	71,9
12	180	11,56	72,7

Tabla 3.40.- Datos del experimento DGO 8

VARIABLES			RESULTADOS FINALES					
pH	N (r.p.m.)	Q _o (l/min)	I _{α-FeOOH} (pul/cm ²)	C _{Fe(III)} (g/l)	C _{Fe(II)} (g/l)	C _{Fe(III)} (g/l)	%Fe _{cl}	t (min)
4,5	1.000	20	477	42,68	0,44	0,12	99,0	60

DIFRACTOGRAMA DEL PRECIPITADO

ANÁLISIS CONTINUO			
MUESTRA	t	C _{Fe(II)}	%Fe _{cl}
1	15	20,32	52,4
2	30	8,79	79,4
3	45	1,83	95,7
4	60	0,44	99,0

Tabla 3.41.- Datos del experimento DGO 9

VARIABLES			RESULTADOS FINALES					
pH	N (r.p.m.)	Q ₀ (l/min)	I _{α-FeOOH} (pul/cm ²)	C _{ifell} (g/l)	C _{fall} (g/l)	C _{frell} (g/l)	%Fe _{cl}	t (min)
4	750	15	466	42,26	2,02	0,04	95,2	180

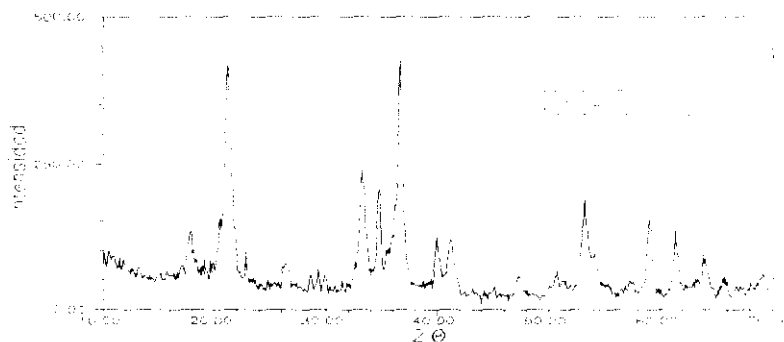
DIFRACTOGRAMA DEL PRECIPITADO

ANÁLISIS CONTINUO			
MUESTRA	t	C _{Fell}	%Fe _{cl}
1	15	30,30	28,3
2	30	26,87	36,4
3	45	19,61	53,6
4	60	14,41	65,9
5	75	12,89	69,5
6	90	10,69	74,7
7	105	8,79	79,2
8	120	6,85	83,8
9	135	5,45	87,1
10	150	3,89	90,8
11	165	3,13	92,6
12	180	2,02	95,2

Tabla 3.42.- Datos del experimento DGO 10

VARIABLES			RESULTADOS FINALES					
pH	N (r.p.m.)	Q _o (l/min)	I _{α-FeOOH} (pul/cm ²)	C _{Fe(II)} (g/l)	C _{Fe(II)} (g/l)	C _{Fe(II)} (g/l)	%Fe _{cl}	t (min)
4	750	15	452	46,59	4,71	0,07	89,9	180

DIFRACTOGRAMA DEL PRECIPITADO



ANALISIS CONTINUO

MUESTRA	t	C _{Fe(II)}	%Fe _{cl}
1	15	32,57	30,1
2	30	30,33	34,9
3	45	25,34	45,6
4	60	20,92	55,1
5	75	16,91	63,7
6	90	14,07	69,8
7	105	11,09	76,2
8	120	8,99	80,7
9	135	7,73	83,4
10	150	6,66	85,7
11	165	5,96	87,2
12	180	4,71	89,9

Tabla 3.43.- Datos del experimento DGO 11

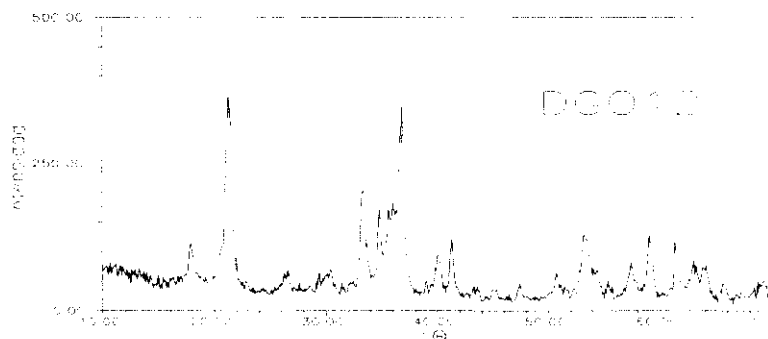
VARIABLES			RESULTADOS FINALES					
pH	N (r.p.m.)	Q _o (l/min)	I _{α-FeOOH} (pul/cm ²)	C _{Fe(II)} (g/l)	C _{Fe(III)} (g/l)	C _{Fe(III)} (g/l)	%Fe _{cl}	t (min)
4	750	15	444	41,98	4,49	0,17	89,3	180

ANÁLISIS CONTINUO			
MUESTRA	t	C _{Fe(II)}	%Fe _{cl}
1	15	30,27	27,9
2	30	27,25	35,1
3	45	21,91	47,8
4	60	18,30	56,4
5	75	16,25	61,3
6	90	13,31	68,3
7	105	8,94	78,7
8	120	8,35	80,1
9	135	6,55	84,4
10	150	5,96	85,8
11	165	4,95	88,2
12	180	4,49	89,3

Tabla 3.44.- Datos del experimento DGO 12

VARIABLES			RESULTADOS FINALES					
pH	N (r.p.m.)	Q ₀ (l/min)	I _{α-FeOOH} (pul/cm ²)	C _{f(FeII)} (g/l)	C _{f(FeIII)} (g/l)	C _{f(FeIII)} (g/l)	%Fe _{cl}	t (min)
4	750	15	400	41,38	1,60	0,07	96,1	225

DIFRACTOGRAMA DEL PRECIPITADO



ANÁLISIS CONTINUO

MUESTRA	t	C _{f(FeII)}	%Fe _{cl}
1	15	26,58	35,8
2	30	23,14	44,1
3	45	17,41	57,9
4	60	13,58	67,2
5	75	10,22	75,3
6	90	6,74	83,7
7	105	5,05	87,8
8	120	3,93	90,5
9	135	3,37	91,9
10	150	3,03	92,7
11	165	2,64	93,6
12	180	2,36	94,3
13	195	1,98	95,2
14	210	1,83	95,6
15	225	1,60	96,1

Tabla 3.45.- Datos del experimento DGO 13

VARIABLES			RESULTADOS FINALES					
pH	N (r.p.m.)	Q _o (l/min)	I _{α-FeOOH} (pul/cm ²)	C _{Fe(II)} (g/l)	C _{Fe(III)} (g/l)	C _{Fe(III)} (g/l)	%Fe _{cl}	t (min)
4,8	750	15	360	42,91	0,57	0,00	98,7	55

ANÁLISIS CONTINUO			
MUESTRA	t	C _{Fe(II)}	%Fe _{cl}
1	15	22,97	46,5
2	30	11,99	72,1
3	45	2,91	93,2
4	55	0,57	98,7

DIFRACTOGRAMA DEL PRECIPITADO

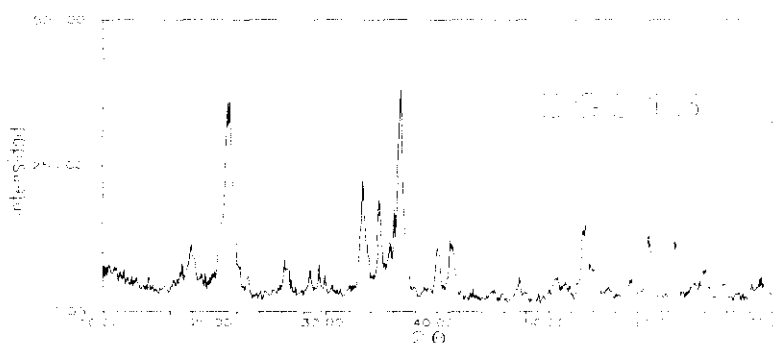


Tabla 3.46.- Datos del experimento DGO 14

VARIABLES			RESULTADOS FINALES					
pH	N (r.p.m.)	Q ₀ (l/min)	I _{α-FeOOH} (pul/cm ²)	C _{Fe(II)} (g/l)	C _{Fe(III)} (g/l)	C _{Fe(III)} (g/l)	%Fe _{cl}	t (min)
4	1.170	15	408	42,38	1,68	0,23	96,0	150

DIFRACTOGRAMA DEL PRECIPITADO

ANALISIS CONTINUO			
MUESTRA	t	C _{Fe(II)}	%Fe _{cl}
1	15	23,77	43,9
2	30	19,42	54,2
3	45	11,80	72,2
4	60	9,16	78,4
5	75	7,90	81,4
6	90	6,82	83,9
7	105	6,17	85,4
8	120	4,35	89,7
9	135	2,97	93,0
10	150	1,68	96,0

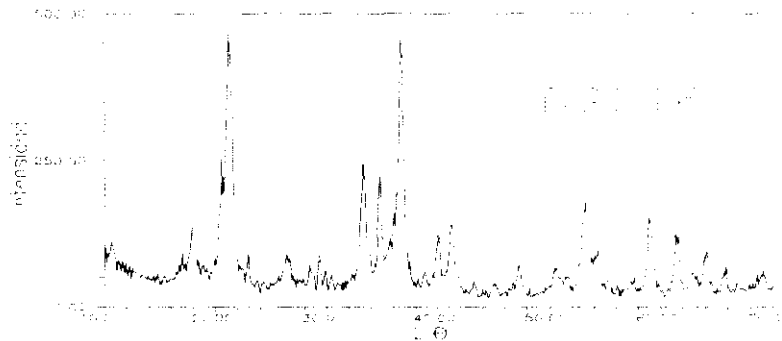
Tabla 3.47.- Datos del experimento DGO 15

VARIABLES			RESULTADOS FINALES					
pH	N (r.p.m.)	Q ₀ (l/min)	I _{α-FeOOH} (pul/cm ²)	C _{Fe_{tot}} (g/l)	C _{Fe_{sol}} (g/l)	C _{Fe_{prec}} (g/l)	%Fe _{el}	t (min)
4	330	15	424	43,22	2,69	0,41	93,8	200

ANÁLISIS CONTINUO			
MUESTRA	t	C _{Fe_{tot}}	%Fe _{el}
1	15	30,65	29,1
2	30	27,40	36,6
3	45	25,09	42,0
4	60	22,23	48,6
5	75	20,21	53,3
6	90	19,87	54,0
7	105	17,62	59,2
8	120	16,38	62,1
9	135	13,25	69,4
10	150	12,20	71,8
11	165	9,54	77,9
12	180	7,48	82,7
13	200	2,69	93,8

Tabla 3.48.- Datos del experimento DGO 16

VARIABLES			RESULTADOS FINALES					
pH	N (r.p.m.)	Q _o (l/min)	I _{α-FeOOH} (pul/cm ²)	C _{Fe(II)} (g/l)	C _{Fe(III)} (g/l)	C _{Fe(III)} (g/l)	%Fe _{cl}	t (min)
4	330	23,4	468	43,41	0,22	0,00	99,5	130

DIFRACTOGRAMA DEL PRECIPITADO	
	

ANÁLISIS CONTINUO			
MUESTRA	t	C _{Fe(II)}	%Fe _{cl}
1	15	26,72	38,5
2	30	18,75	56,8
3	45	13,75	68,3
4	60	11,79	72,8
5	75	5,73	86,8
6	90	2,69	93,8
7	105	1,80	95,9
8	120	0,92	97,9
9	130	0,22	99,5

Tabla 3.49.- Datos del experimento DGO 17

VARIABLES			RESULTADOS FINALES					
pH	N (r.p.m.)	Q ₀ (l/min)	I _{α-FeOOH} (pul/cm ²)	C _(FeII) (g/l)	C _(FeIII) (g/l)	C _(FeIII) (g/l)	%Fe _{cl}	t (min)
4	750	6,6	487	39,88	0,34	0,16	99,1	180

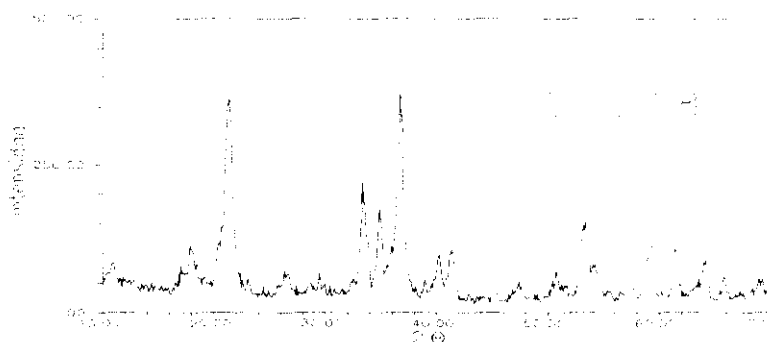
DIFRACTOGRAMA DEL PRECIPITADO

ANÁLISIS CONTINUO			
MUESTRA	t	C _{FeII}	%Fe _{cl}
1	15	27,79	30,3
2	30	23,18	41,9
3	45	16,00	59,9
4	60	9,08	77,2
5	75	4,93	87,6
6	90	2,86	92,8
7	105	1,91	95,2
8	120	1,34	96,6
9	135	1,10	97,3
10	150	0,92	97,7
11	165	0,66	98,4
12	180	0,34	99,1

Tabla 3.50.- Datos del experimento DGO 18

VARIABLES			RESULTADOS FINALES					
pH	N (r.p.m.)	Q _o (l/min)	I _{α-FeOOH} (pul/cm ²)	C _{Fe(II)} (g/l)	C _{Fe(II)} (g/l)	C _{Fe(III)} (g/l)	%Fe _{cl}	t (min)
4	750	15	456	41,05	4,49	0,03	89,1	180

DIFRACTOGRAMA DEL PRECIPITADO



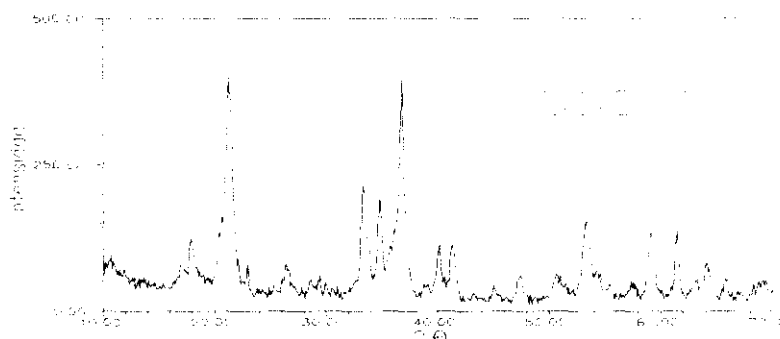
ANALISIS CONTINUO

MUESTRA	t	C _{Fe(II)}	%Fe _{cl}
1	15	28,28	31,1
2	30	24,86	39,5
3	45	22,12	46,1
4	60	17,29	57,9
5	75	15,94	61,2
6	90	12,35	69,9
7	105	10,20	75,2
8	120	8,80	78,6
9	135	6,99	83,0
10	150	6,05	85,3
11	165	5,16	87,4
12	180	4,49	89,1

Tabla 3.51.- Datos del experimento DGO 19

VARIABLES			RESULTADOS FINALES					
pH	N (r.p.m.)	Q ₀ (l/min)	I _{α-FeOOH} (pul/cm ²)	C _{Fe(II)} (g/l)	C _{Fe(III)} (g/l)	C _{Fe(III)} (g/l)	%Fe _{cl}	t (min)
4	750	15	432	41,34	3,62	0,18	91,2	180

DIFRACTOGRAMA DEL PRECIPITADO



ANÁLISIS CONTINUO

MUESTRA	t	C _{Fe(II)}	%Fe _{cl}
1	15	30,30	26,7
2	30	25,43	38,5
3	45	18,86	54,4
4	60	15,27	63,1
5	75	13,03	68,5
6	90	11,09	73,2
7	105	9,75	76,4
8	120	7,62	81,6
9	135	6,17	85,1
10	150	5,38	87,0
11	165	4,39	89,4
12	180	3,63	91,2

Tabla 3.52.- Datos del experimento C 19

VARIABLES				RESULTADOS FINALES				
pH	T (°C)	N (r.p.m.)	Q _a (l/min)	C _{Fe(II)} (g/l)	C _{Fe(II)} (g/l)	C _{Fe(II)} (g/l)	%Fe _{cl}	t (min)
6,5	45	250	5	48,83	7,80	0,05	84,0	160

ANÁLISIS CONTINUO			
MUESTRA	t	C _{Fe(II)}	%Fe _{cl}
1	20	26,93	44,9
2	40	19,51	60,0
3	60	16,35	66,5
4	80	13,19	73,0
5	100	11,99	75,4
6	120	10,47	78,6
7	140	8,94	81,7
8	160	7,80	84,0

Tabla 3.53.- Datos del experimento C 20

VARIABLES				RESULTADOS FINALES				
pH	T (°C)	N (r.p.m.)	Q _a (l/min)	C _{if_{Fe(II)}} (g/l)	C _{fi_{Fe(II)}} (g/l)	C _{fr_{Fe(II)}} (g/l)	%Fe _{cl}	t (min)
6,5	45	250	10	48,42	5,99	0,08	87,6	160

ANALISIS CONTINUO			
MUESTRA	t	C _{Fe(II)}	%Fe _{cl}
1	20	20,49	57,7
2	40	14,06	71,0
3	60	11,92	75,4
4	80	9,90	79,6
5	100	7,96	83,6
6	120	5,99	87,6

Tabla 3.54.- Datos del experimento C 21

VARIABLES				RESULTADOS FINALES				
pH	T (°C)	N (r.p.m.)	Q _a (l/min)	C _{Fe(II)} (g/l)	C _{Fe(III)} (g/l)	C _{Fe(III)} (g/l)	%Fe _{cl}	t (min)
6,5	45	1.000	5	46,48	2,44	0,05	94,8	100
ANALISIS CONTINUO								
MUESTRA		t		C _{Fe(II)}		%Fe _{cl}		
1		15		24,71		46,8		
2		30		18,24		60,8		
3		45		11,35		75,6		
4		60		7,38		84,1		
5		75		4,35		90,6		
6		85		3,43		92,6		
7		100		2,44		94,8		

Tabla 3.55.- Datos del experimento C 22

VARIABLES				RESULTADOS FINALES				
pH	T (°C)	N (r.p.m.)	Q _a (l/min)	C _{Fe(II)} (g/l)	C _{Fe(II)} (g/l)	C _{Fe(II)} (g/l)	%Fe _{cl}	t (min)
6,5	45	1.000	10	46,66	2,44	0,12	94,8	90
ANALISIS CONTINUO								
MUESTRA	t		C _{Fe(II)}		%Fe _{cl}			
1	15		18,30		60,8			
2	30		9,23		80,2			
3	45		5,62		88,0			
4	60		4,35		90,7			
5	70		3,25		93,0			
6	90		2,44		94,8			

Tabla 3.56.- Datos del experimento C 23

VARIABLES				RESULTADOS FINALES				
pH	T (°C)	N (r.p.m.)	Q _a (l/min)	C _{FeOH} (g/l)	C _{FeOH} (g/l)	C _{FeOH} (g/l)	%Fe _{cl}	t (min)
6,8	45	625	7,5	47,72	2,39	0,00	95,0	75
ANALISIS CONTINUO								
MUESTRA		t		C _{FeOH}		%Fe _{cl}		
1		15		11,22		76,5		
2		30		7,00		85,3		
3		45		5,30		88,9		
4		60		3,82		92,0		
5		75		2,39		95,0		

Tabla 3.57.- Datos del experimento DIM 1

VARIABLES			RESULTADOS FINALES					
pH	N (r.p.m.)	Q _a (l/min)	I _{Fe₃O₄} (pul/cm ²)	C _{Fe(II)} (g/l)	C _{Fe(II)} (g/l)	C _{Fe(II)} (g/l)	%Fe _{cl}	t (min)
5,5	250	5	841	41,12	0,33	0,00	99,2	180

ANÁLISIS CONTINUO			
MUESTRA	t	C _{Fe(II)}	%Fe _{cl}
1	15	29,43	28,4
2	30	28,55	30,6
3	45	24,87	39,5
4	60	21,50	47,7
5	75	18,94	53,9
6	90	14,96	63,6
7	105	11,86	71,2
8	120	8,67	78,9
9	135	5,37	86,9
10	150	1,97	95,2
11	170	1,12	97,3
12	180	0,33	99,2

Tabla 3.58.- Datos del experimento DIM 2

VARIABLES			RESULTADOS FINALES					
pH	N (r.p.m.)	Q _a (l/min)	I _{Fe₃O₄} (pul/cm ²)	C _{ir₀m} (g/l)	C _{fr₀m} (g/l)	C _{fr_∞m} (g/l)	%Fe _{cl}	t (min)
6,5	250	5	964	42,10	0,22	0,00	99,5	120

ANÁLISIS CONTINUO			
MUESTRA	t	C _{Fe(II)}	%Fe _{cl}
1	15	16,51	60,8
2	30	15,76	62,6
3	45	15,49	63,2
4	60	13,02	69,1
5	75	7,74	81,6
6	90	3,85	90,9
7	105	0,78	98,1
8	120	0,22	99,5

Tabla 3.59.- Datos del experimento DIM 3

VARIABLES			RESULTADOS FINALES					
pH	N (r.p.m.)	Q _a (l/min)	I _{Fe₃O₄} (pul/cm ²)	C _{Fe(II)} (g/l)	C _{Fe(III)} (g/l)	C _{Fe(III)} (g/l)	%Fe _{cl}	t (min)
5,5	1.000	5	637	41,70	0,22	0,00	99,5	140

ANÁLISIS CONTINUO			
MUESTRA	t	C _{Fe(II)}	%Fe _{cl}
1	15	31,45	24,6
2	30	25,77	38,2
3	45	19,31	53,7
4	60	14,75	64,6
5	75	9,79	76,5
6	90	4,51	89,2
7	105	1,23	97,0
8	130	0,45	98,9
9	140	0,22	99,5

Tabla 3.60.- Datos del experimento DIM 4

VARIABLES			RESULTADOS FINALES					
pH	N (r.p.m.)	Q _a (l/min)	I _{FesO₄} (pul/cm ²)	C _{IFe(II)} (g/l)	C _{IFe(II)} (g/l)	C _{IFe(II)} (g/l)	%Fe _{cl}	t (min)
6,5	1.000	5	721	41,66	0,05	0,00	99,9	115

ANÁLISIS CONTINUO			
MUESTRA	t	C _{IFe(II)}	%Fe _{cl}
1	15	26,48	36,4
2	30	22,84	45,2
3	45	18,23	56,3
4	60	13,20	68,3
5	75	9,00	78,4
6	90	3,77	91,0
7	105	0,16	99,6
8	115	0,05	99,9

Tabla 3.61.- Datos del experimento DIM 5

VARIABLES			RESULTADOS FINALES					
pH	N (r.p.m.)	Q _a (l/min)	I _{Fe₃O₄} (pul/cm ²)	C _{Fe(III)} (g/l)	C _{Fe(III)} (g/l)	C _{Fe(III)} (g/l)	%Fe _{cl}	t (min)
5,5	250	10	791	39,55	0,22	0,00	99,4	180

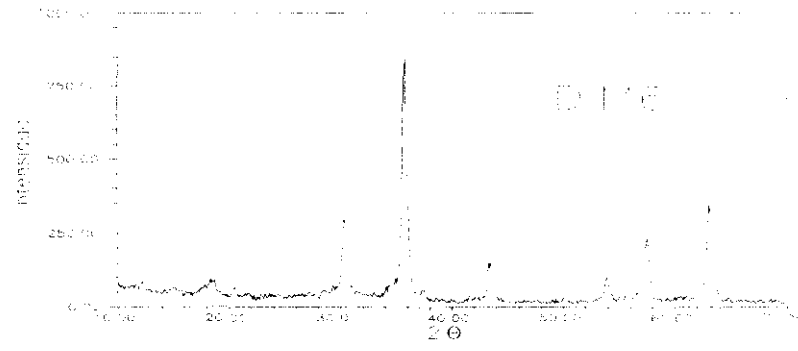
DIFRACTOGRAMA DEL PRECIPITADO

ANÁLISIS CONTINUO			
MUESTRA	t	C _{Fe(III)}	%Fe _{cl}
1	15	29,80	24,6
2	30	27,22	31,2
3	45	23,47	40,7
4	60	18,15	54,1
5	75	13,28	66,4
6	90	8,61	78,2
7	105	6,89	82,6
8	120	5,26	86,7
9	135	3,95	90,0
10	150	2,47	93,7
11	170	1,10	97,2
12	180	0,22	99,4

Tabla 3.62.- Datos del experimento DIM 6

VARIABLES			RESULTADOS FINALES					
pH	N (r.p.m)	Q _a (l/min)	I _{Fe₃O₄} (pul/cm ²)	C _{Fe(II)} (g/l)	C _{Fe(III)} (g/l)	C _{Fe(III)} (g/l)	%Fe _{cl}	t (min)
6,5	250	10	1.016	40,97	0,11	0,03	99,7	115

DIFRACTOGRAMA DEL PRECIPITADO



ANALISIS CONTINUO			
MUESTRA	t	C _{Fe(II)}	%Fe _{cl}
1	15	15,04	63,3
2	30	14,64	64,3
3	45	12,68	69,0
4	60	12,12	70,4
5	75	9,99	75,6
6	90	4,38	89,3
7	105	1,14	97,2
8	115	0,11	99,7

Tabla 3.63.- Datos del experimento DIM 7

VARIABLES			RESULTADOS FINALES					
pH	N (r.p.m.)	Q _a (l/min)	I _{Fe₃O₄} (pul/cm ²)	C _{Fe₃O₄} (g/l)	C _{Fe₂O₃} (g/l)	C _{Fe₂SiO₄} (g/l)	%Fe _{cl}	t (min)
5,5	1.000	10	750	42,54	0,06	0,00	99,9	105

DIFRACTOGRAMA DEL PRECIPITADO

ANALISIS CONTINUO			
MUESTRA	t	C _{Fe₃O₄}	%Fe _{cl}
1	15	31,30	26,4
2	30	27,39	35,6
3	45	21,33	49,9
4	60	14,37	66,2
5	75	7,79	81,7
6	90	2,13	95,0
7	105	0,06	99,9

Tabla 3.64.- Datos del experimento DIM 8

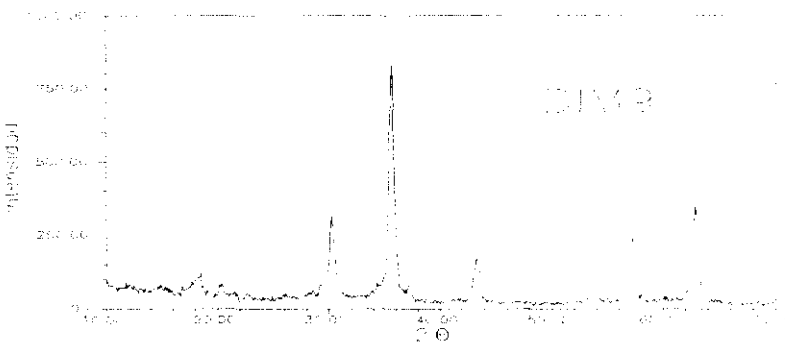
VARIABLES			RESULTADOS FINALES					
pH	N (r.p.m.)	Q _a (l/min)	I _{Fe₃O₄} (pul/cm ²)	C _{Fe(II)} (g/l)	C _{Fe(III)} (g/l)	C _{Fe(III)} (g/l)	%Fe _{cl}	t (min)
6,5	1.000	10	908	44,69	0,05	0,01	99,9	100

DIFRACTOGRAMA DEL PRECIPITADO

ANÁLISIS CONTINUO			
MUESTRA	t	C _{Fe(II)}	%Fe _{cl}
1	15	28,99	35,1
2	30	22,63	49,4
3	45	15,93	64,4
4	60	11,55	74,2
5	75	6,15	86,2
6	90	0,99	97,8
7	100	0,05	99,9

Tabla 3.65.- Datos del experimento DIM 9

VARIABLES			RESULTADOS FINALES					
pH	N (r.p.m.)	Q _a (l/min)	I _{Fe₃O₄} (pul/cm ²)	C _{Fe(II)} (g/l)	C _{Fe(III)} (g/l)	C _{Fe(III)} (g/l)	%Fe _{cl}	t (min)
6	625	7,5	1.010	38,81	0,11	0,00	99,7	61

DIFRACTOGRAMA DEL PRECIPITADO	
	

ANALISIS CONTINUO			
MUESTRA	t	C _{Fe(II)}	%Fe _{cl}
1	8	24,36	37,3
2	18	20,17	48,0
3	28	14,44	62,8
4	38	9,48	75,6
5	48	3,20	91,8
6	61	0,11	99,7

Tabla 3.66.- Datos del experimento DIM 10

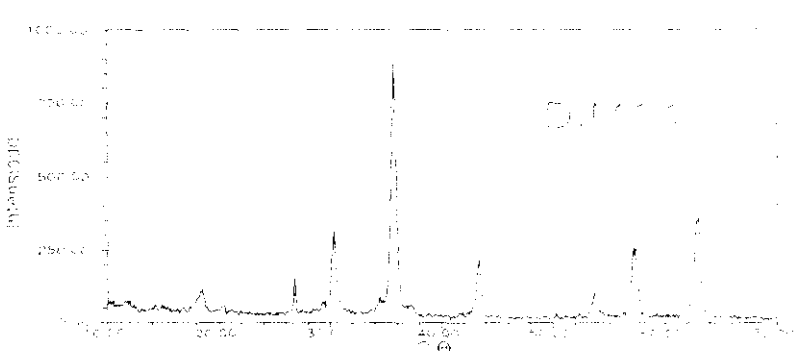
VARIABLES			RESULTADOS FINALES					
pH	N (r.p.m.)	Q _a (l/min)	I _{Fe₃O₄} (pul/cm ²)	C _{Fe(III)} (g/l)	C _{Fe(II)} (g/l)	C _{Fe(III)} (g/l)	%Fe _{cl}	t (min)
6	625	7,5	990	37,83	0,22	0,00	99,4	66

DIFRACTOGRAMA DEL PRECIPITADO

ANALISIS CONTINUO			
MUESTRA	t	C _{Fe(II)}	%Fe _{cl}
1	8	24,91	34,2
2	18	18,96	49,9
3	28	16,21	57,2
4	38	11,13	70,6
5	48	6,05	84,0
6	58	0,66	98,3
7	66	0,22	99,4

Tabla 3.67.- Datos del experimento DIM 11

VARIABLES			RESULTADOS FINALES					
pH	N (r.p.m.)	Q _s (l/min)	I _{Fe₃O₄} (pul/cm ²)	C _{Fe(III)} (g/l)	C _{Fe(II)} (g/l)	C _{Fe(III)} (g/l)	%Fe _{cl}	t (min)
6	625	7,5	956	38,25	0,06	0,00	99,9	65

DIFRACTOGRAMA DEL PRECIPITADO	
	

ANALISIS CONTINUO			
MUESTRA	t	C _{Fe(II)}	%Fe _{cl}
1	10	30,10	21,3
2	20	21,96	42,6
3	30	17,09	55,3
4	40	10,58	72,3
5	50	3,42	91,1
6	60	0,22	99,4
7	65	0,06	99,9

Tabla 3.68.- Datos del experimento DIM 12

VARIABLES			RESULTADOS FINALES					
pH	N (r.p.m.)	Q _a (l/min)	I _{Fe₃O₄} (pul/cm ²)	C _{if_{Fe₃O₄}} (g/l)	C _{ff_{Fe₃O₄}} (g/l)	C _{f_{Fe₃O₄}} (g/l)	%Fe _{cl}	t (min)
6	625	7,5	733	40,46	0,05	0,00	99,9	60

DIFRACTOGRAMA DEL PRECIPITADO	

ANALISIS CONTINUO			
MUESTRA	t	C _{Fe₃O₄}	%Fe _{cl}
1	10	23,92	40,9
2	25	9,04	77,7
3	30	5,40	86,7
4	40	0,44	98,9
5	50	0,11	99,7
6	60	0,04	99,9

Tabla 3.69.- Datos del experimento DIM 13

VARIABLES			RESULTADOS FINALES					
pH	N (r.p.m.)	Q _a (l/min)	I _{Fe₃O₄} (pul/cm ²)	C _{Fe₃O₄} (g/l)	C _{Fe₂O₃} (g/l)	C _{Fe₂(SO₄)₃} (g/l)	%Fe _{cl}	t (min)
6,8	625	7,5	829	38,47	0,05	0,00	99,9	65

DIFRACTOGRAMA DEL PRECIPITADO

ANÁLISIS CONTINUO			
MUESTRA	t	C _{Fe₃O₄}	%Fe _{cl}
1	5	8,93	76,8
2	15	2,98	92,3
3	25	5,29	86,3
4	35	1,65	95,7
5	45	0,22	99,4
6	55	0,11	99,7
7	65	0,05	99,9

Tabla 3.70.- Datos del experimento DIM 14

VARIABLES			RESULTADOS FINALES					
pH	N (r.p.m.)	Q _a (l/min)	I _{Fe₃O₄} (pul/cm ²)	C _{Fe(II)} (g/l)	C _{Fe(III)} (g/l)	C _{Fe(III)} (g/l)	%Fe _{cl}	t (min)
5,1	625	7,5	125	41,66	0,06	0,00	99,9	160

DIFRACTOGRAMA DEL PRECIPITADO

ANÁLISIS CONTINUO			
MUESTRA	t	C _{Fe(II)}	%Fe _{cl}
1	15	28,85	30,8
2	30	23,65	43,7
3	45	22,95	44,9
4	60	19,56	53,1
5	75	16,15	61,2
6	90	12,88	69,1
7	105	8,74	79,0
8	120	5,49	86,8
9	135	2,40	94,2
10	150	0,22	99,5
11	160	0,06	99,9

Tabla 3.71.- Datos del experimento DIM 15

VARIABLES			RESULTADOS FINALES					
pH	N (r.p.m.)	Q _B (l/min)	I _{Fe₃O₄} (pul/cm ²)	C _{Fe(II)} (g/l)	C _{Fe(III)} (g/l)	C _{Fe(III)} (g/l)	%Fe _{cl}	t (min)
6	1.255	7,5	990	36,38	0,22	0,11	99,4	70

DIFRACTOGRAMA DEL PRECIPITADO

ANÁLISIS CONTINUO			
MUESTRA	t	C _{Fe(III)}	%Fe _{cl}
1	10	30,53	16,1
2	20	23,37	35,8
3	30	18,52	49,1
4	40	13,12	63,9
5	50	6,94	80,9
6	60	0,88	97,6
7	70	0,22	99,4

III Oxiprecipitación de leñas ferrosas del decapado con ácido sulfúrico

Tabla 3.72.- Datos del experimento DIM 16

VARIABLES			RESULTADOS FINALES					
pH	N (r.p.m.)	Q _a (l/min)	I _{Fe₃O₄} (pul/cm ²)	C _{Fe^{III}} (g/l)	C _{Fe^{III}} (g/l)	C _{Fe^{III}} (g/l)	%Fe _{cl}	t (min)
6	0	7,5	1.163	38,14	0,22	0,00	99,4	94

DIFRACTOGRAMA DEL PRECIPITADO

ANÁLISIS CONTINUO			
MUESTRA	t	C _{Fe^{III}}	%Fe _{cl}
1	16	20,95	45,1
2	24	21,61	43,3
3	34	21,50	43,6
4	44	19,95	47,7
5	54	16,76	56,1
6	64	13,12	65,6
7	74	7,94	79,2
8	84	3,20	91,6
9	94	0,22	99,4

Tabla 3.73.- Datos del experimento DIM 17

VARIABLES			RESULTADOS FINALES					
pH	N (r.p.m.)	Q _a (l/min)	I _{Fe₃O₄} (pul/cm ²)	C _{Fe₃O₄} (g/l)	C _{Fe₂O₃} (g/l)	C _{Fe₂SO₄} (g/l)	%Fe _{cl}	t (min)
6	625	11,7	851	38,47	0,11	0,00	99,74	88

ANÁLISIS CONTINUO			
MUESTRA	t	C _{Fe₂O₃}	%Fe _{cl}
1	8	21,61	43,8
2	18	20,39	47,0
3	32	17,53	54,4
4	41	15,21	60,5
5	49	12,57	67,3
6	58	9,04	76,5
7	68	3,09	92,0
8	78	0,22	99,4
9	88	0,11	99,7

Tabla 3.74.- Datos del experimento DIM 18

VARIABLES			RESULTADOS FINALES					
pH	N (r.p.m.)	Q _a (l/min)	I _{Fe₃O₄} (pul/cm ²)	C _{Fe(II)} (g/l)	C _{Fe(III)} (g/l)	C _{Fe(III)} (g/l)	%Fe _{cl}	t (min)
6	625	3,3	900	42,75	0,11	0,00	99,74	110

DIFRACTOGRAMA DEL PRECIPITADO

ANALISIS CONTINUO			
MUESTRA	t	C _{Fe(II)}	%Fe _{cl}
1	8	28,30	33,8
2	18	24,87	41,8
3	28	21,21	50,4
4	38	19,32	54,8
5	48	16,10	62,3
6	58	15,43	63,9
7	68	13,21	69,1
8	78	9,66	77,4
9	88	6,31	85,2
10	98	2,55	94,0
11	108	0,22	99,5
12	110	0,11	99,7

Tabla 3.75.- Datos del experimento DIM 19

VARIABLES			RESULTADOS FINALES					
pH	N (r.p.m.)	Q _a (l/min)	I _{Fe₃O₄} (pul/cm ²)	C _{Fe(III)} (g/l)	C _{Fe(III)} (g/l)	C _{Fe(III)} (g/l)	%Fe _{cl}	t (min)
6	625	7,5	1.178	38,63	0,16	0,00	99,6	63

DIFRACTOGRAMA DEL PRECIPITADO

ANALISIS CONTINUO			
MUESTRA	t	C _{Fe(III)}	%Fe _{cl}
1	10	26,92	30,3
2	20	19,38	49,8
3	30	17,15	55,6
4	40	8,79	77,2
5	50	2,88	92,5
6	63	0,16	99,6

Tabla 3.76.- Datos del experimento DIM 20

VARIABLES			RESULTADOS FINALES					
pH	N (r.p.m.)	Q _a (l/min)	I _{Fe₃O₄} (pul/cm ²)	C _{IFe(II)} (g/l)	C _{fFe(II)} (g/l)	C _{fFe(III)} (g/l)	%Fe _{el}	t (min)
6	625	7,5	1.014	39,12	0,11	0,00	99,7	70

DIFRACTOGRAMA DEL PRECIPITADO

ANÁLISIS CONTINUO			
MUESTRA	t	C _{Fe(II)}	%Fe _{el}
1	10	26,25	32,9
2	20	20,85	46,7
3	30	18,74	52,1
4	40	10,32	73,6
5	50	3,21	91,8
6	60	0,27	99,3
7	70	0,11	99,7

3.6 MECANISMO DE LA REACCION DE OXIPRECIPITACION

Influencia del pH.- En las figuras 3.17 a 3.19 se presentan las isotermas de conversión del Fe(II) frente al tiempo de reacción para distintos valores del pH. Se observan dos zonas claramente definidas: la inicial, de mayor pendiente, donde la velocidad de transformación es alta; y un segundo tramo, con menor velocidad de conversión, cumpliéndose la ley de rendimientos decrecientes (A. Soler y F. López Mateos, 1967). También se hace evidente como al aumentar el pH se incrementa considerablemente la velocidad de eliminación de Fe(II).

Este comportamiento se debe a la variación del mecanismo de reacción. Para los valores más altos del pH se inicia la precipitación del Fe(II) en disolución y, posteriormente, la oxidación del Fe(OH)_2 , obteniéndose curvas de eliminación de pendiente inicial muy elevada; en cambio, para valores bajos de pH, las curvas de menor pendiente inicial indican que el mecanismo comienza por la oxidación en fase líquida del Fe(II) a Fe(III) con posterior precipitación.

Las zonas de inflexión, para valores de pH superiores a 4,5, se explican por la redisolución de parte del sólido precipitado por razones de equilibrio (A. Soler y col., 1977). Este fenómeno viene a confirmar la variación del mecanismo, ya que a pH menor de 4,5 no se produce la precipitación del Fe(II).

Por otro lado, en la figura 3.2, donde se estudian las fases nucleadas para distintos valores del pH, se observa también el cambio de mecanismo. Así, para pH= 4 y 25 °C se obtiene solamente $\alpha\text{-FeOOH}$, fase en la que todo el hierro es férrico, lo que supone la oxidación del Fe(II) a Fe(III) en fase líquida y posterior precipitación. A valores de pH intermedios (5 y 6), la precipitación de Fe(OH)_2 comienza a producirse paralelamente a la oxidación, pero con predominio de ésta cuanto más bajo sea el pH; por esta razón los productos son de peor calidad, ya que al

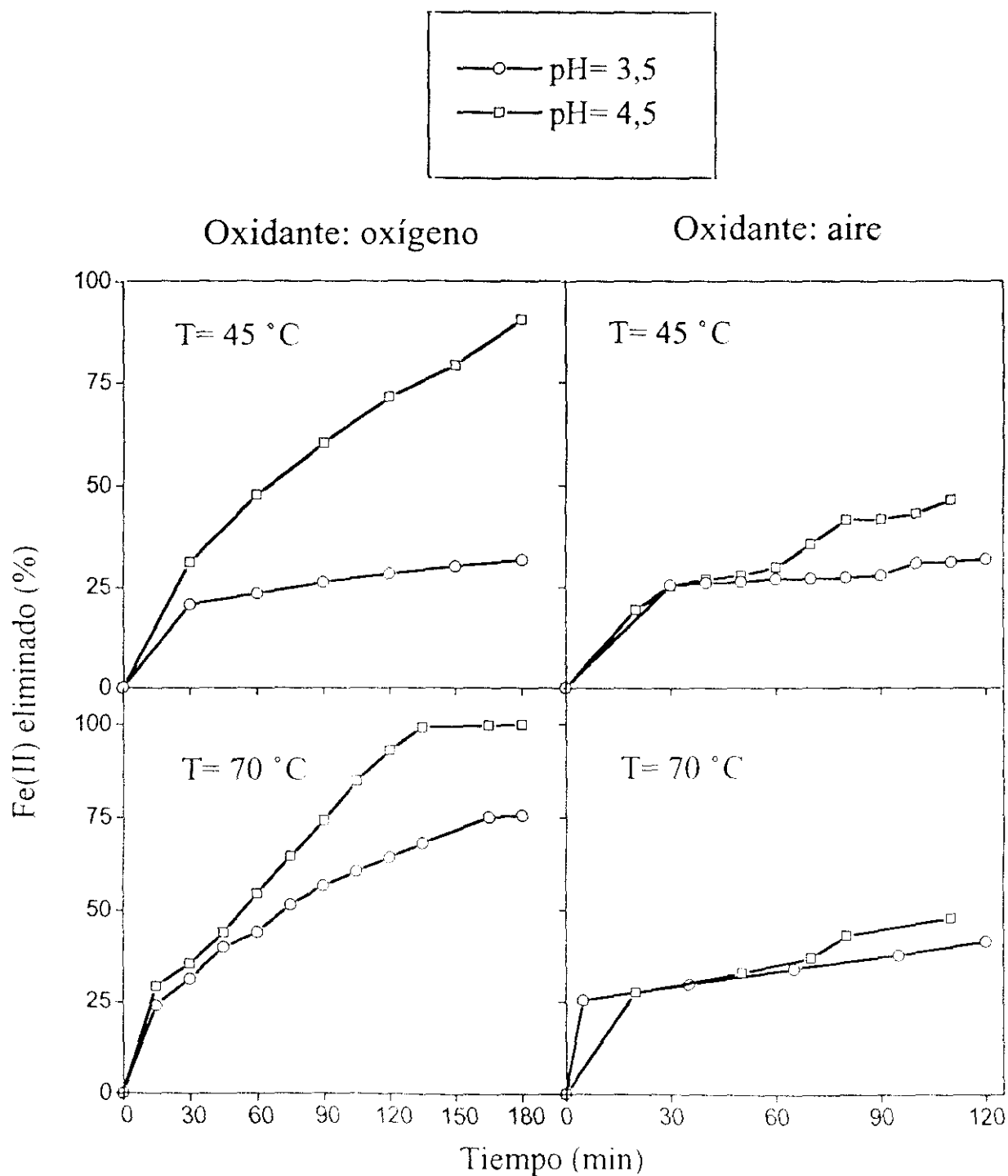


Figura 3.17.- Influencia del pH. Curvas de eliminación de Fe(II) obtenidas para N= 500 r.p.m. y Q= 10 l/min.

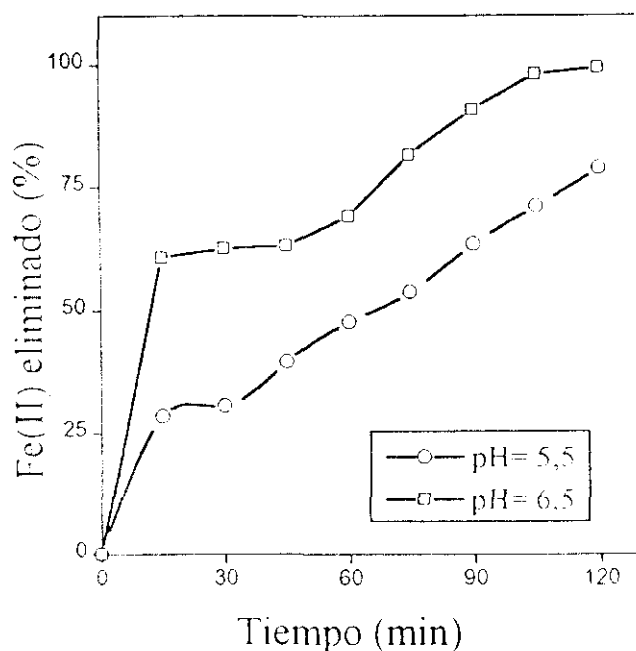


Figura 3.18.- Influencia del pH. Curvas de eliminación de Fe(II) obtenidas para $N= 250$ r.p.m., $Q_a= 5$ l/min, aire y T 70 °C.

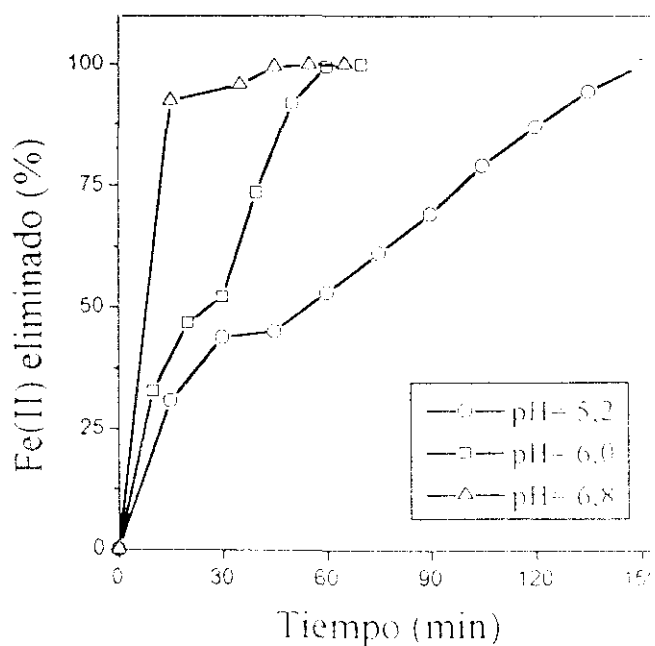


Figura 3.19.- Influencia del pH. Curvas de eliminación de Fe(II) obtenidas para $N= 625$ r.p.m., $Q_a= 7,5$ l/min, aire y T 70 °C.

precipitar parte del Fe(II) en disolución su oxidación a Fe(III) es más lenta, lo que se traduce en la difícil nucleación de la goetita. A pH= 7, los procesos de oxidación y precipitación se desarrollan simultáneamente, sin predominio aparente de ninguno de los dos, lo que conduce a la presencia de Fe_3O_4 (cuyo contenido en Fe(II) es el estequiométrico), ya que la oxidación del Fe^{2+} precipitado no ha sido completa.

En conclusión, existen dos zonas en las curvas de eliminación de Fe(II) indicativas de la existencia de un doble mecanismo según el pH. Para valores bajos (3,5-4,5) se produce primero la oxidación en fase líquida y posterior precipitación; en cambio, para el rango superior (6-8) el proceso transcurre en el sentido inverso, es decir, precipitación y oxidación. A valores intermedios se comparten ambos mecanismos.

Influencia de la temperatura.- En las figuras 3.20 a 3.23 se presentan las curvas de eliminación de Fe(II) en disolución para las mismas condiciones de pH, velocidad de agitación y caudal y tipo de agente oxidante. Se observa como el aumento de la temperatura incrementa la velocidad de eliminación de Fe(II), lo que demuestra el carácter endotérmico de la oxiprecipitación.

Asimismo, como se indicó en el apartado anterior, cuando el pH es superior a 4,5 a las temperaturas de 45° y 70 °C se obtienen pendientes idénticas (figuras 3.22 y 3.23). Este fenómeno indica que la temperatura no influye sobre el mecanismo de reacción que, en todos los casos, es el correspondiente a cada intervalo de pH.

Mirando de nuevo a la figura 3.2 se observa que trabajando a 45° y 70 °C, a pH= 3 se nuclea $\alpha\text{-FeOOH}$ de peor calidad, debido a que a pH muy bajo, cercano a la hidrólisis del Fe(III), precipita el hidróxido. El óptimo en la síntesis de la goetita

III Oxiprecipitación de lejías ferrosas del decapado con ácido sulfúrico

se alcanza para $\text{pH} = 4$, mejor para la temperatura intermedia ($45\text{ }^{\circ}\text{C}$). En cambio, la inversión del mecanismo oxidación-precipitación se produce a pH inferior al aumentar la temperatura, llegando a predominar la precipitación a $\text{pH} = 7$ para $45\text{ }^{\circ}\text{C}$ y $\text{pH} = 6$ para $70\text{ }^{\circ}\text{C}$, valores para los que se obtiene únicamente magnetita como producto.

En resumen, la temperatura incrementa la velocidad de reacción, pero no afecta al mecanismo de reacción, que es el regido por el pH al que se desarrolla la reacción.

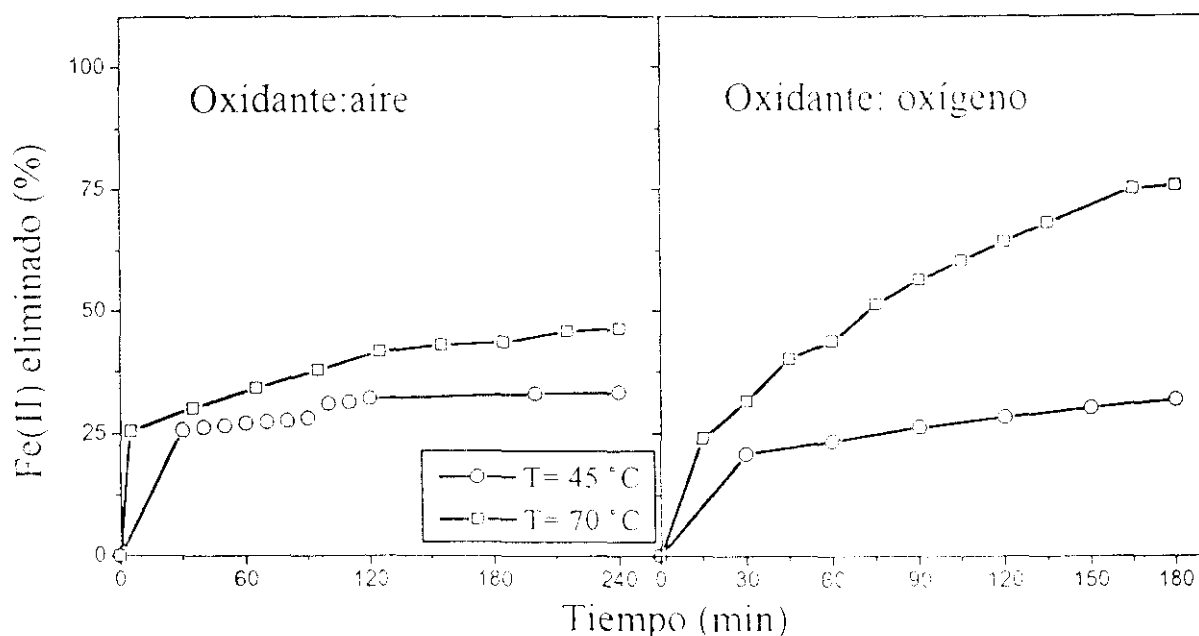


Figura 3.20.- Influencia de la temperatura. Curvas de eliminación de Fe(II) obtenidas para $\text{pH} = 3,5$, $N = 500\text{ r.p.m.}$ y $Q = 10\text{ l/min.}$

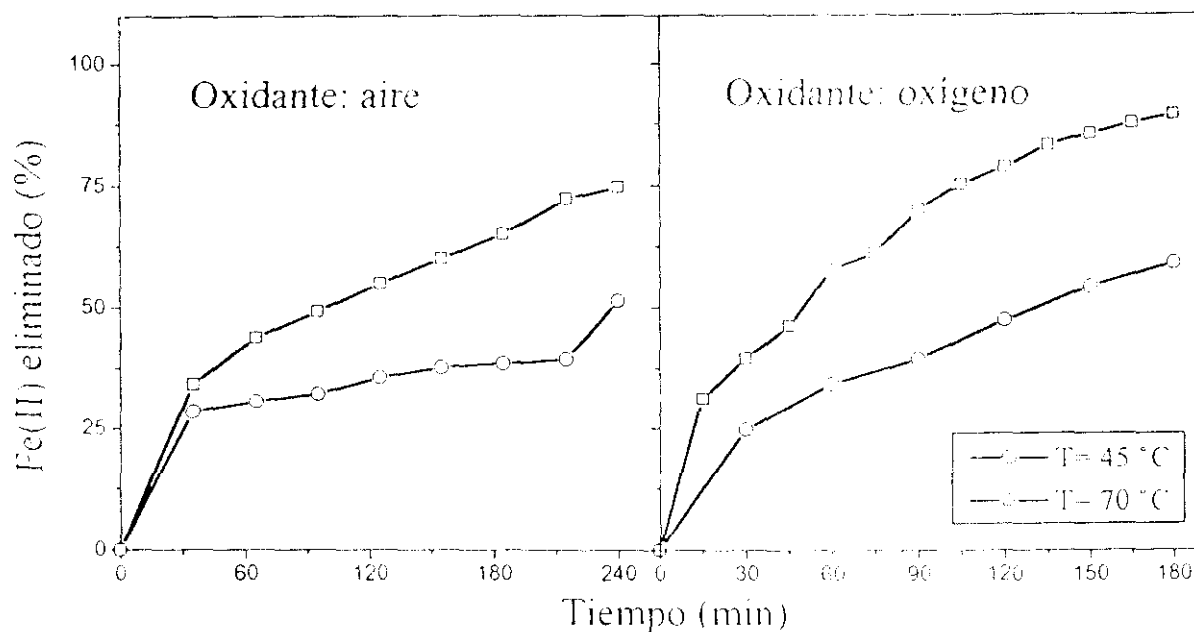


Figura 3.21.- Influencia de la temperatura. Curvas de eliminación de Fe(II) obtenidas para pH= 4, N= 750 r.p.m. y Q= 15 l/min.

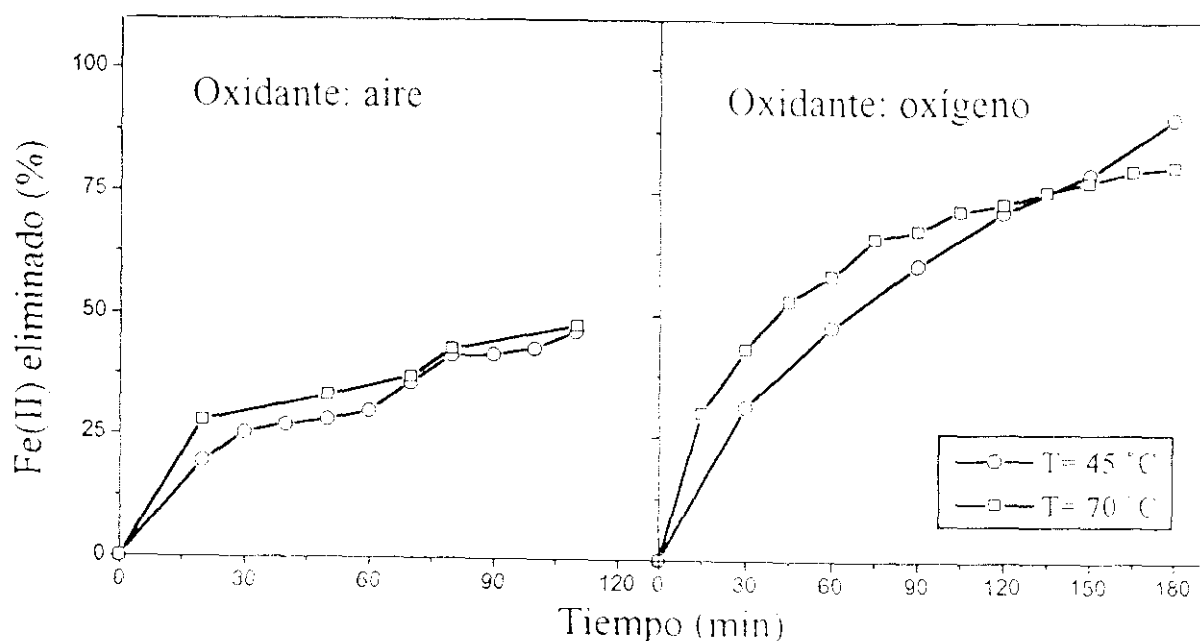


Figura 3.22.- Influencia de la temperatura. Curvas de eliminación de Fe(II) obtenidas para pH= 4,5, N= 500 r.p.m. y Q= 10 l/min.

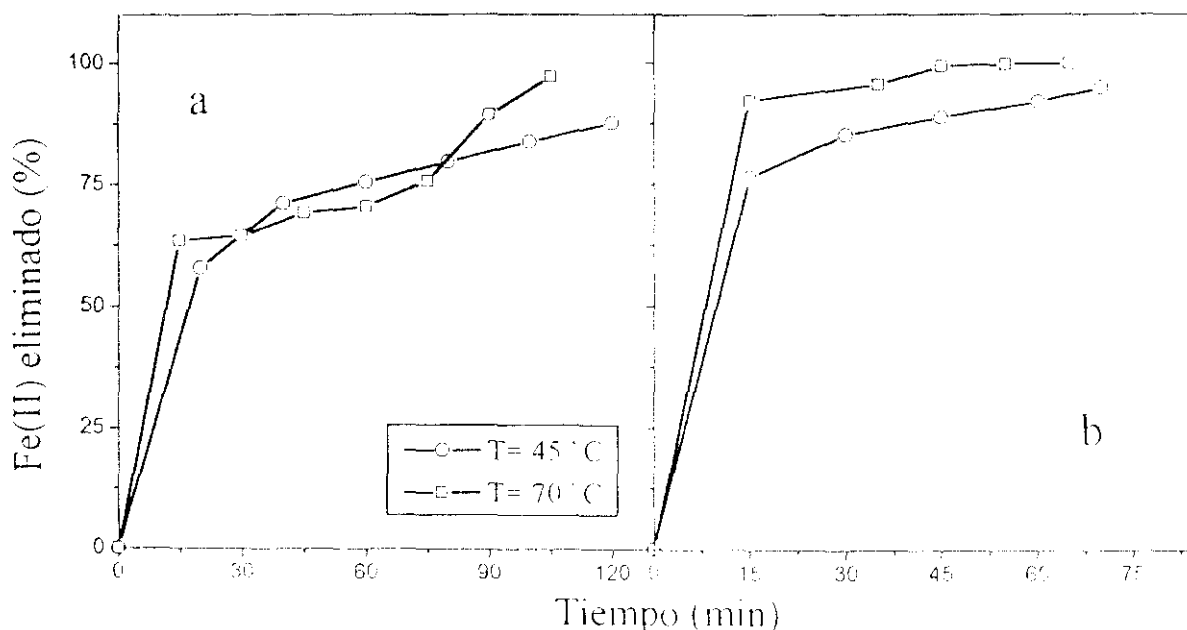


Figura 3.23.- Influencia de la temperatura. Curvas de eliminación de Fe(II) obtenidas para aire y: a) pH= 6,5, N= 250 r.p.m., Q= 10 l/min; b) pH= 6,8, N= 625 r.p.m., Q= 7,5 l/min

Influencia de la velocidad de agitación.- Para estudiar la influencia de esta variable sobre la cinética de eliminación del hierro disuelto, se han representado las figuras 3.24 a 3.29.

En todos los casos la velocidad de agitación presenta una influencia favorable sobre la velocidad de transformación del Fe(II) debido a que al aumentar la agitación se consigue mejor difusión del oxidante y una mezcla más homogénea con el agente neutralizante.

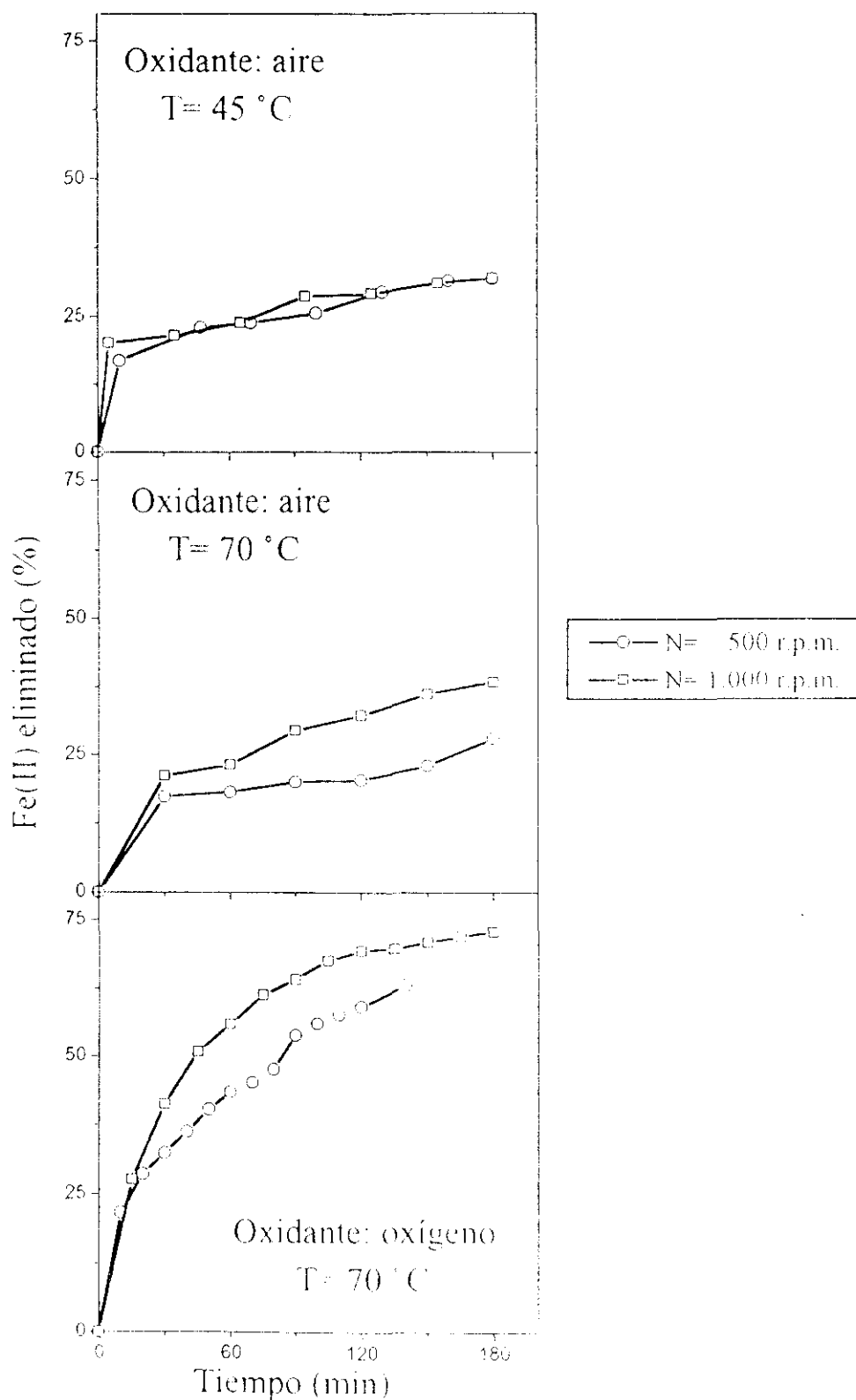


Figura 3.24.- Influencia de la velocidad de agitación. Curvas de eliminación de Fe(II) obtenidas para $\text{pH} = 3,5$ y $Q = 20$ l/min.

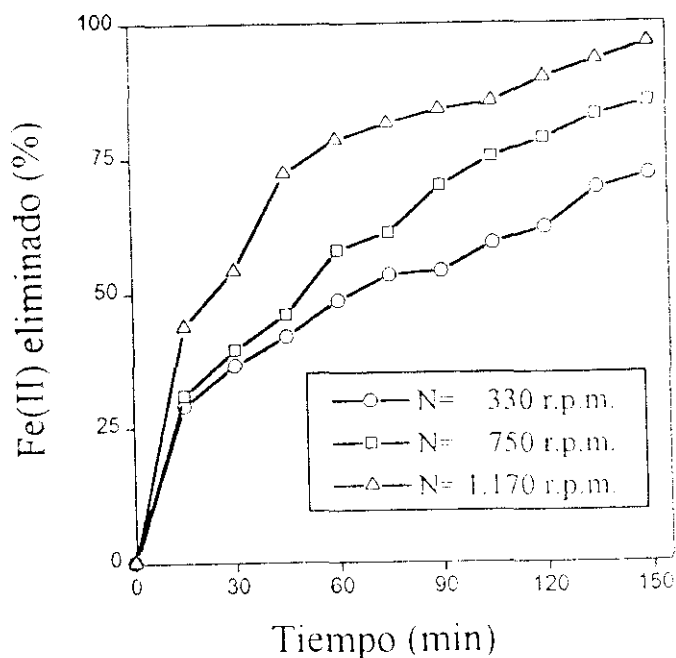


Figura 3.25.- Influencia de la velocidad de agitación. Curvas de eliminación de Fe(II) obtenidas para pH= 4, Q= 15 l/min, oxígeno y T= 70 °C.

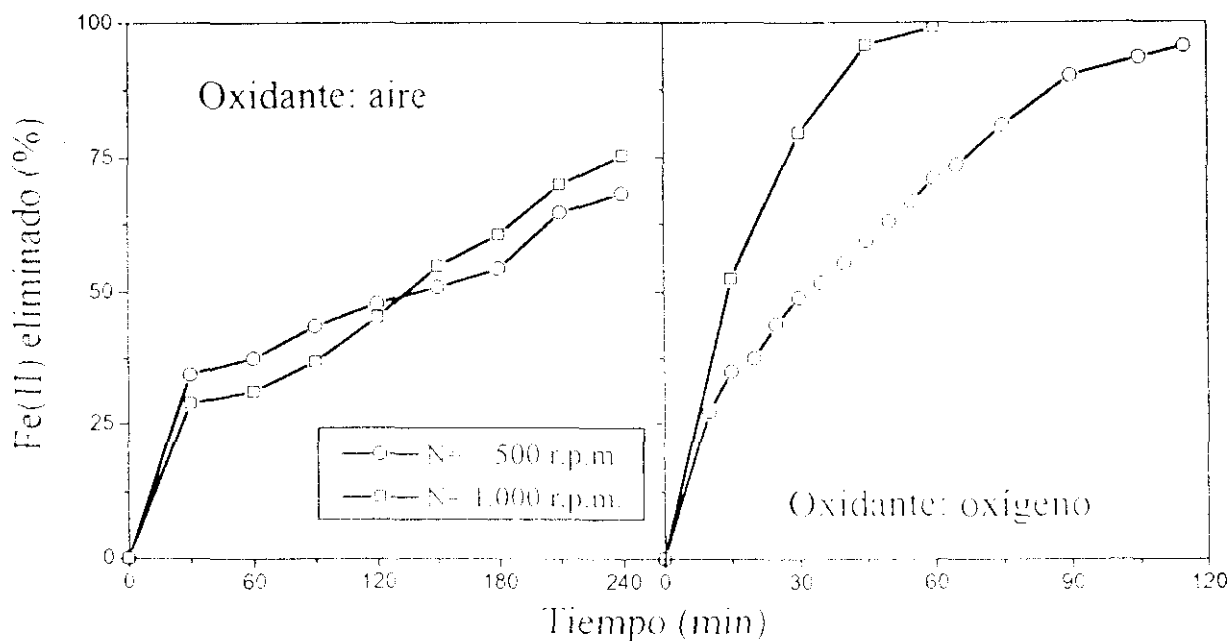


Figura 3.26.- Influencia de la velocidad de agitación. Curvas de eliminación de Fe(II) obtenidas para pH= 4,5, Q= 20 l/min, y T= 70 °C.

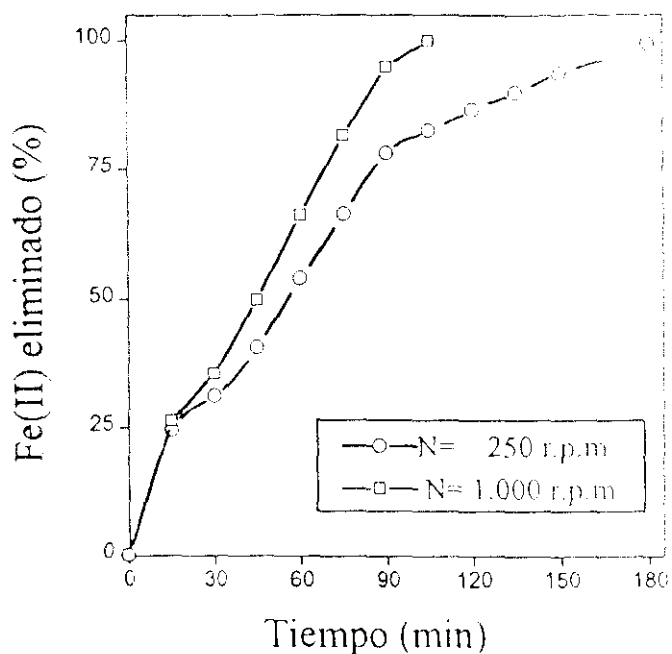


Figura 3.27.- Influencia de la velocidad de agitación. Curvas de eliminación de Fe(II) obtenidas para pH= 5,5, Q= 10 l/min, aire y T= 70 °C.

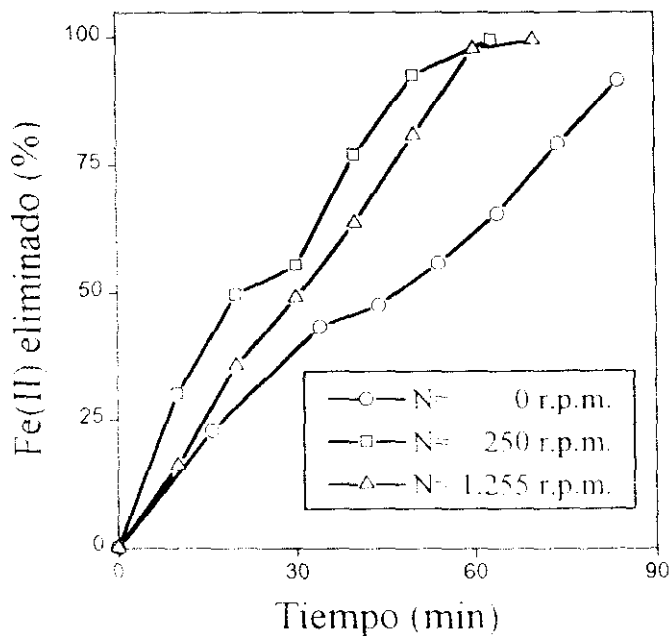


Figura 3.28.- Influencia de la velocidad de agitación. Curvas de eliminación de Fe(II) obtenidas para pH= 6, Q= 7,5 l/min, aire y T= 70 °C

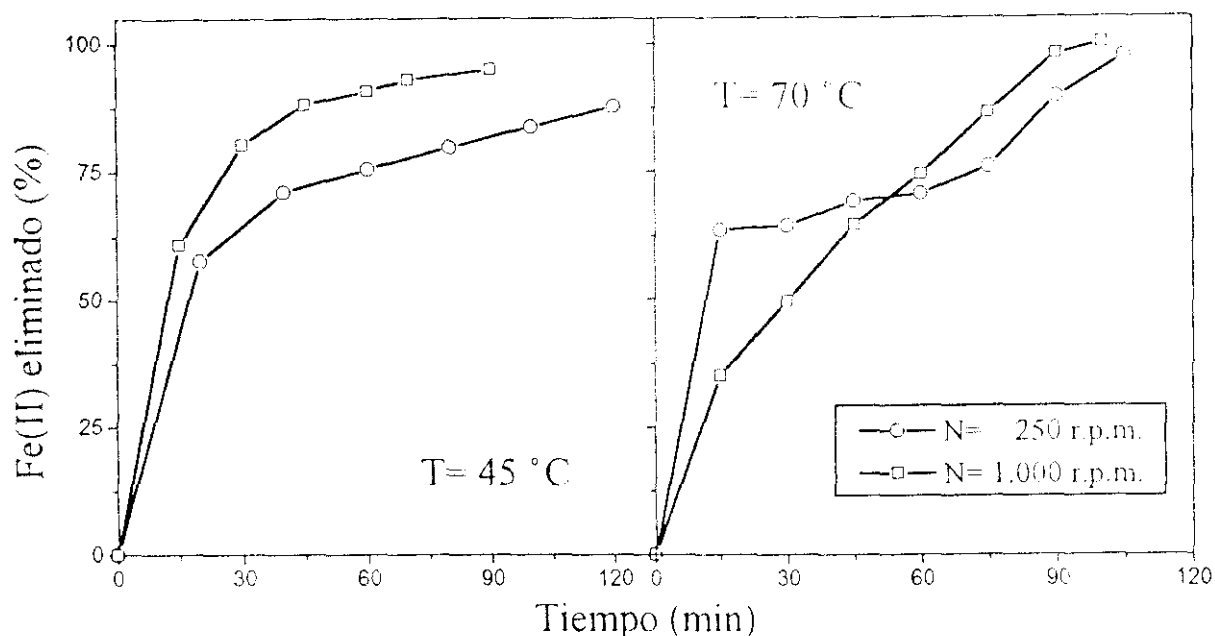


Figura 3.29.- Influencia de la velocidad de agitación. Curvas de eliminación de Fe(II) obtenidas para $\text{pH} = 6,5$, $Q = 10 \text{ l/min}$, y aire.

En la figura 3.24 se observa como para las condiciones de oxidación más desfavorables ($\text{pH} = 3,5$, caudal de aire = 20 l/min y temperatura de 45°C) la velocidad de agitación no influye prácticamente, debido a que en ambos casos la oxidación está controlada por el pH del medio; al mejorar estas condiciones, trabajando a 70°C , y al operar con oxígeno como oxidante la velocidad de agitación presenta los mayores efectos, como se comprueba también en las figuras 3.26 ($\text{pH} = 4,5$) y 3.29 ($\text{pH} = 6,5$).

En la figura 3.25 se observa la influencia gradual de la agitación, aumentando la velocidad de conversión del Fe(II) al incrementarse su velocidad desde 330 hasta 1.170 r.p.m. En cambio para pH superior (6), figura 3.28, la velocidad de agitación más alta (1.255 r.p.m.) conduce a una velocidad de eliminación del

III Oxiprecipitación de lejías ferrosas del decapado con ácido sulfúrico

Fe(II) ligeramente inferior a la velocidad intermedia (625 r.p.m.); este fenómeno puede deberse a que la turbulencia excesiva inhibe la formación de núcleos de cristalización, con lo que la precipitación se reduce, disminuyendo, por lo tanto, la conversión del hierro en disolución.

En conclusión, la velocidad de agitación favorece la eliminación del Fe(II), pero limitada por el pH: a partir de pH= 6 en que la agitación no tiene efecto.

Influencia del caudal de agente oxidante.- En las figuras 3.30 a 3.35 se representa, en forma de curvas isotermas, la eliminación de Fe(II) (en porcentaje) frente al tiempo de reacción, en minutos.

Para valores bajos de pH (3,5) y de velocidad de agitación (500 r.p.m.) -figura 3.30- no influye el caudal de aire u oxígeno, ni siquiera al aumentar la temperatura.

Sin embargo, trabajando con oxígeno en vez de aire, la velocidad de eliminación aumenta considerablemente al incrementarse la concentración de oxidante, debido a que se mejora la oxidación y, por lo tanto, la conversión del Fe(II) se desarrolla más rápidamente.

Para cualquier velocidad de agitación, al aumentar el pH, tanto para oxígeno como para aire, el incremento del caudal de oxidante favorece el aumento del Fe(II) eliminado (figuras 3.32 a 3.35).

Esta influencia del caudal de agente oxidante puede explicarse teniendo en cuenta dos factores: por un lado la capacidad oxidante del oxígeno y, por lo tanto, del aire son menores a pH más ácidos, con lo que al trabajar a pH alto se favorece la oxidación y la precipitación del Fe(II) en

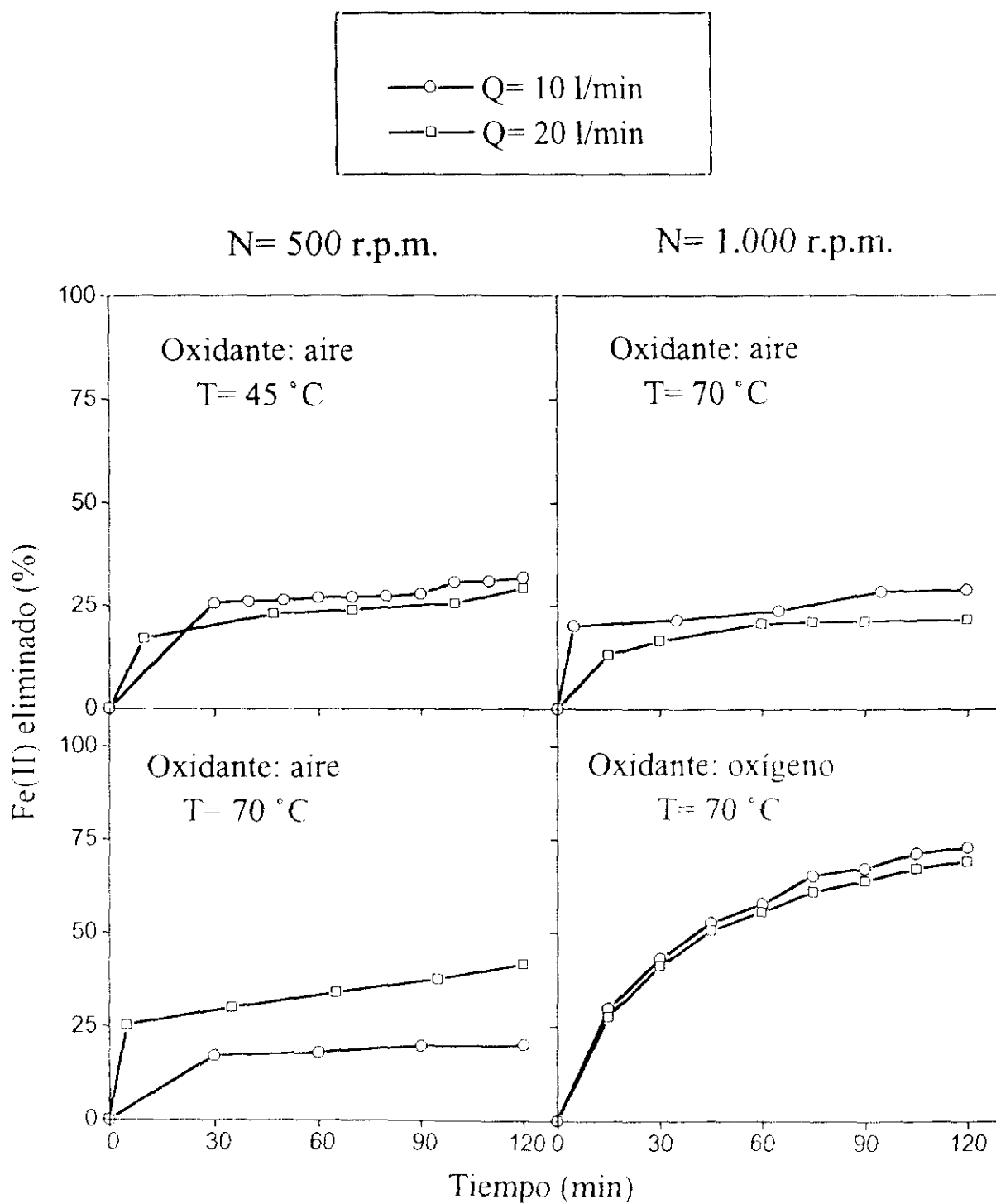


Figura 3.30.- Influencia del caudal de agente oxidante. Curvas de eliminación de Fe(II) obtenidas para pH= 3,5.

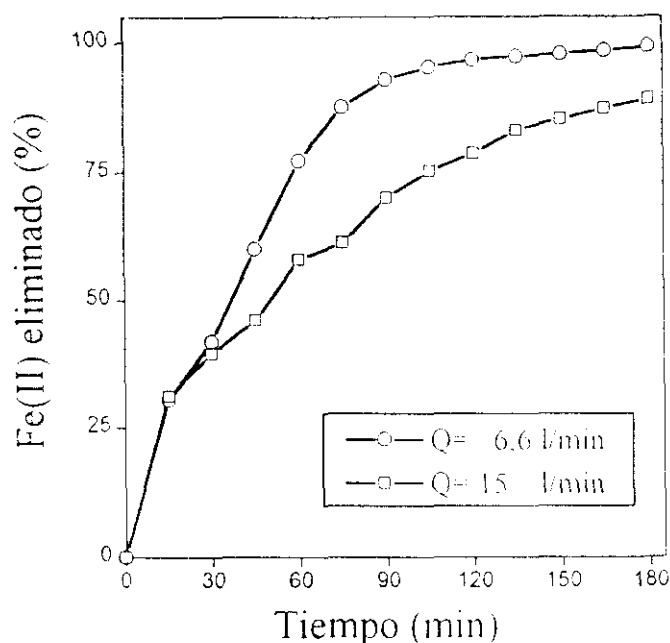


Figura 3.31.- Influencia del caudal de agente oxidante. Curvas de eliminación de Fe(II) obtenidas para pH= 4, N= 750 r.p.m., oxígeno y T= 70 °C.

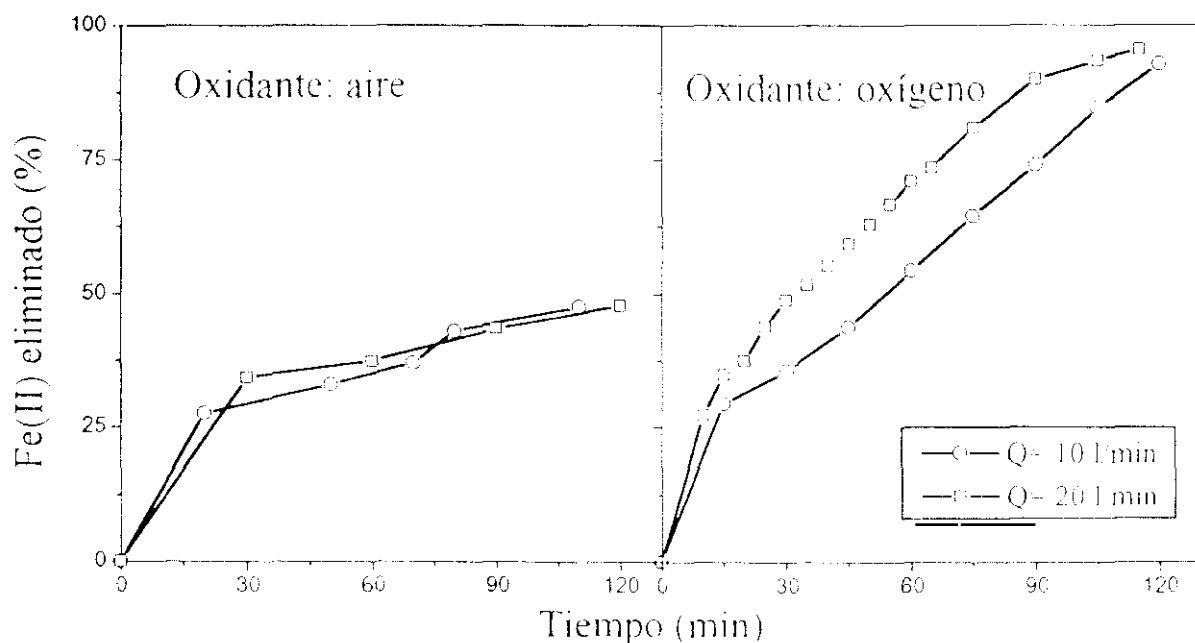


Figura 3.32.- Influencia del caudal de agente oxidante. Curvas de eliminación de Fe(II) obtenidas para pH= 4,5, N= 500 r.p.m. y T= 70 °C.

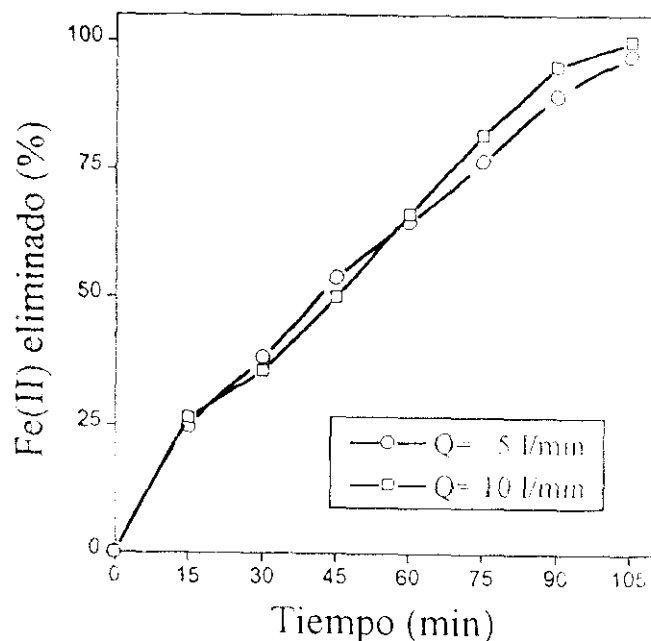


Figura 3.33.- Influencia del caudal de agente oxidante. Curvas de eliminación de Fe(II) obtenidas para pH= 5,5, N= 1.000 r.p.m., aire y T= 70 °C.

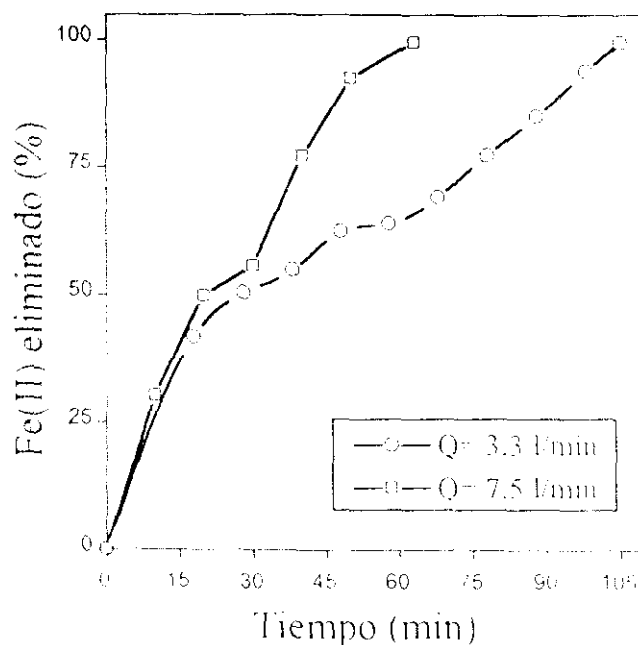


Figura 3.34.- Influencia del caudal de agente oxidante. Curvas de eliminación de Fe(II) obtenidas para pH= 6, N= 625 r.p.m., T= 70 °C y aire.

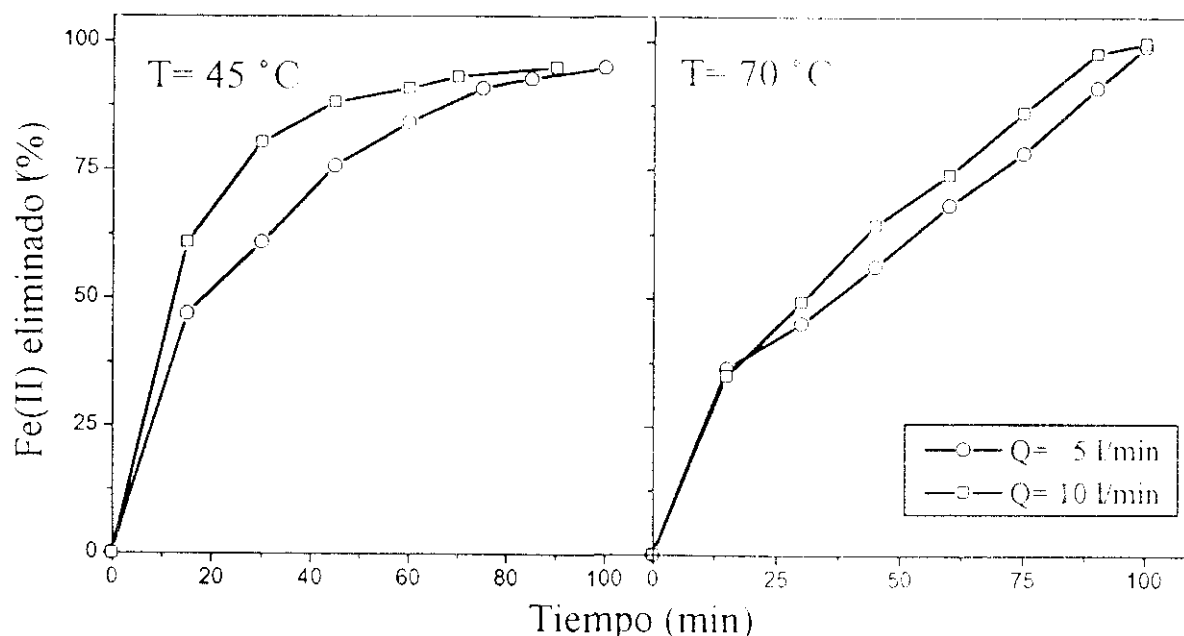


Figura 3.35.- Influencia del caudal de agente oxidante. Curvas de eliminación de Fe(II) obtenidas para pH= 6,5, N= 1.000 y aire.

disolución; por el otro, al aumentar el caudal, como la sección de paso del gas es constante, la velocidad de paso del gas es mayor, dotando de mayor poder ascensional a las burbujas formadas en el seno reactivo con lo que el contacto gas-líquido y, por lo tanto, la oxidación son peores.

Así, a pH= 3,5 y baja agitación al aumentar el caudal de oxidante, su velocidad de paso es mayor siendo menor el contenido de oxígeno en el medio reactivo; asimismo, a este valor del pH e incluso para pH= 4, el oxidante es poco activo con lo que la oxidación también se ve impedida.

Cuando aumenta la velocidad del agitador se incrementa la turbulencia del medio, cambiando el recorrido de las burbujas y mejorando la oxidación del Fe(II) disuelto. Para valores de pH superiores a 4,5, el oxidante es más soluble en el medio, aumentando la concentración de oxígeno y mejorando la oxidación al incrementar el caudal, con lo que aumenta de la conversión del Fe(II).

En cualquier caso la influencia del caudal de agente oxidante es menor que el resto de variables estudiadas. No obstante, la utilización de oxígeno incrementa notablemente la velocidad de reacción respecto al empleo de aire, observándose además que para los pH más altos se minimiza la influencia del incremento de caudal.

Fenomenología de la nucleación de goetita y magnetita.- Considerando conjuntamente la influencia de las variables de oxiprecipitación y las características de los productos finales de los distintos ensayos, se puede afirmar que existe un doble mecanismo para la nucleación de goetita y de magnetita, que pasa por la formación de óxidos verdes.

En el caso de la goetita, se sigue el mecanismo propuesto en el apartado 2.2.2 para disoluciones ligeramente ácidas y con alto contenido en FeSO_4 , en el que la goetita se nuclea a partir de la formación de óxido verde que evoluciona para dar el oxihidróxido férrico. Si se observa la figura 2.9, donde se representa el pH frente al potencial del sistema $\text{Fe}-\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}-\text{H}_2\text{O}$, al aumentar la temperatura se incrementa el potencial y la zona de formación de óxido verde se desplaza y se nuclea goetita a menor pH, de acuerdo con nuestros resultados experimentales.

Para la formación de magnetita se consideran tres mecanismos: sobre el mecanismo planteado en la parte teórica, que pasa por la formación del green rust II, la nucleación de Fe_3O_4

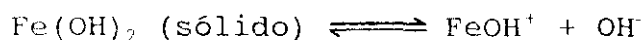
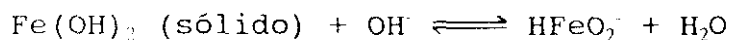
III Oxiprecipitación de lejías ferrosas del decapado con ácido sulfúrico

se ve favorecida por la deficiencia del suministro de oxígeno, que no es nuestro caso, ya que el aporte de aire como agente oxidante asegura el suministro de oxígeno por encima del estequiométrico (~60 l). Por otro lado, tampoco parece que se pueda obtener la magnetita a partir de la lepidocrocita (γ -FeOOH) por evolución espontánea ya que, si así sucediera, deberían aparecer vestigios de este producto en los difractogramas de los productos.

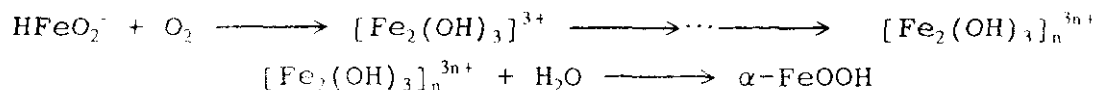
El segundo mecanismo propuesto para la síntesis de Fe_3O_4 pasa por la formación del complejo $[\text{Fe(II)}_1\text{Fe(III)}_2\text{O}_x(\text{OH})_{2(3-x)}]_{2m}^{2m+}$ a partir del complejo verde y posterior deshidratación. En este caso, cuando la relación $\text{Fe(II)}:\text{Fe(III)}$ es 1:2 o mayor, no se produce la precipitación hasta valores de pH alrededor de 7, como sucede en nuestra experimentación, ya que la razón $\text{Fe(II)}:\text{Fe(III)}$ es mayor desde el comienzo de la reacción porque se produce primero la precipitación y después la oxidación, de forma que el Fe^{3+} que se forma se encuentra siempre como especie minoritaria frente al Fe^{2+} .

En el tercer mecanismo se producen las siguientes reacciones (M. Kiyama, 1974; E. Sada y col., 1990):

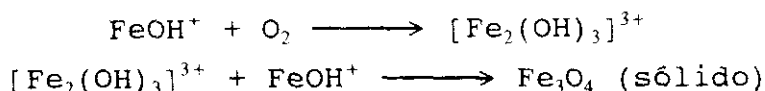
- disolución del hidróxido ferroso para producir iones complejos:



- formación de goetita por oxidación del ion HFeO_2^- e hidrolización del producto intermedio:



- formación de magnetita por oxidación del ion FeOH^+ y coprecipitación con el complejo hidroxoférrico $[\text{Fe}_2(\text{OH})_3]^{3+}$:



Estas reacciones explicarían la aparición de $\alpha\text{-FeOOH}$ y Fe_3O_4 en mezcla para ensayos realizados en condiciones de pH intermedias (pH= 7 para 25°, pH= 6 para 45° y pH= 5 para 70 °C), pero este esquema de reacción se desarrolla si la disolución está saturada únicamente en $\text{Fe}(\text{OH})_2$ y a pH muy elevado (>9); ambas condiciones no se cumplen en nuestro caso ya que en la disolución se encuentra con alta concentración del anión sulfato y las condiciones de reacción nunca alcanzan valores tan elevados de pH.

La aparición de mezclas de goetita y magnetita se explica por la diferente evolución del $\text{Fe}(\text{II})$ en disolución en las distintas condiciones de pH. Para valores bajos (3-4), se forma el complejo verde intermedio que, en este intervalo de acidez y en medio saturado de FeSO_4 , evoluciona para dar el óxido verde intermedio para acabar posteriormente con la precipitación de $\alpha\text{-FeOOH}$. En medios más básicos (pH > 7) se forma el complejo verde y se liga con $\text{Fe}(\text{II})$ y con aniones OH^- para producir el catión intermedio $[\text{Fe}(\text{II})_1\text{Fe}(\text{III})_2\text{O}_x(\text{OH})_{2(3-x)}]_{2m}^{2m+}$. A valores intermedios de pH se produce la competitividad entre las dos reacciones, favorecida siempre en mayor medida por el pH que por la temperatura.

Experimentalmente se observó durante el desarrollo de los ensayos como el medio reactivo adquiría una coloración verde oscura, indicadora de la formación del complejo verde intermedio, antes de virar a color pardo a pH bajo (rango de síntesis de goetita), o a marrón oscuro para pH neutro o cercano a la neutralidad (intervalo de nucleación de la magnetita). Además, en los ensayos realizados en las condiciones más suaves de oxidación (pH= 3 y T= 25°C), se obtenía un sólido gelatinoso

III Oxiprecipitación de lejías ferrosas del decapado con ácido sulfúrico

verde (posiblemente óxido verde) en mezcla con el oxihidróxido férrico que, después de secado en atmósfera oxidante, en la estufa, evolucionaba a α -FeOOH.

3.7 MODELO CINETICO DE LA REACCION DE OXIPRECIPITACION

Conocidos el mecanismo del proceso de oxiprecipitación y la influencia de cada variable sobre la calidad de los productos obtenidos y sobre la cinética de eliminación de Fe(II) , se puede proponer un modelo cinético que relacione las condiciones de reacción con la calidad del producto.

La reacción de oxiprecipitación de lejías ferrosas se desarrolla en un sistema trifásico gas-líquido-sólido; como es lógico, el conocimiento de las variables que afectan a la velocidad de reacción es un problema complejo en el que juega un papel importante la transferencia de materia entre las distintas fases, por lo que es evidente la necesidad de conocer la etapa controlante.

Las reacciones que tienen lugar en la oxiprecipitación de sales ferrosas para la formación de óxidos de hierro puede implicar alguno de los siguientes procesos:

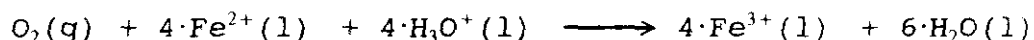
- Oxidación del Fe(II) en disoluciones francamente ácidas y posterior precipitación de los iones Fe(III) para producir oxihidróxidos férricos.
- Precipitación del hidróxido ferroso en disolución débilmente ácida y oxidación posterior para producir óxidos férricos.
- Oxidación del hidróxido ferroso para dar magnetita.

Como ya se discutió anteriormente, el mecanismo de reacción que se produce en el intervalo de pH estudiado, varía entre oxidación-precipitación para producir goetita y precipitación-oxidación para nuclear magnetita; en el primer caso, la oxidación se produce en fase líquida y, por lo tanto, la reacción es bifásica (gas-líquido); en el segundo, se puede tomar la aproximación del mismo sistema bifásico, ya que, al inicio de la reacción, el Fe(II) se encuentra en disolución y, hasta que no

III Oxiprecipitación de lejías ferrosas del decapado con ácido sulfúrico

comienza el suministro de oxidante, no se produce la eliminación del Fe(II) en disolución, para formar Fe₃O₄.

Así, el proceso de oxiprecipitación queda reducido al estudio de la etapa de oxidación del Fe(II) al Fe(III) en disolución ácida acuosa, sistema bifásico donde el oxígeno actúa como oxidante gaseoso y la lejía ferrosa como disolución oxidable. La oxidación viene representada por la ecuación:



sobre ella se compara la velocidad de reacción química y la velocidad de difusión del oxígeno. Según la etapa que ejerza el control se obtienen diferentes expresiones de velocidad.

Control químico.- Cuando controla el proceso la etapa de reacción química, la velocidad viene dada por la expresión:

$$(-r_{\text{O}_2}) = \frac{(-r_{\text{Fe(II)}})}{4} = K \cdot p_{\text{O}_2}^n \cdot C_{\text{Fe(II)}}^m \quad (1)$$

donde: - $(-r_{\text{O}_2})$: velocidad de consumo del oxígeno en moles/tiempo

- $(-r_{\text{Fe(II)}})$: velocidad de desaparición del Fe(II) en moles/tiempo.

- K: constante de velocidad de reacción.

- p_{O_2} : presión parcial del oxígeno.

- $C_{\text{Fe(II)}}$: concentración de Fe(II).

- n,m: órdenes de reacción para cada especie.

En todos los casos se ha supuesto que la reacción es de orden 1 respecto al oxígeno ($n=1$). Asimismo, como se trabaja con aire a presión atmosférica, se puede adoptar la aproximación de que $p_{\text{O}_2} = 0,21$ atm.

III Oxiprecipitación de lejías ferrosas del decapado con ácido sulfúrico

Si se expresa la ecuación (1), como la velocidad de variación de la concentración del Fe(II) por unidad de tiempo, resulta:

$$(-r_{O_2}) = \frac{(-r_{Fe(II)})}{4} = -\frac{1}{4} \cdot \frac{dC_{Fe(II)}}{dt} \quad (2)$$

Integrando entre los límites:

$$t = 0 : C_{Fe(II)} = C_{Fe(II)_0}$$

$$t = t : C_{Fe(II)} = C_{Fe(II)}$$

se obtienen:

para $m \neq 1$

$$C_{Fe(II)}^{(1-m)} - C_{Fe(II)_0}^{(1-m)} = (m-1) \cdot 4 \cdot K \cdot p_{O_2} \cdot t \quad (3)$$

para $m = 1$

$$\ln C_{Fe(II)} = \ln C_{Fe(II)_0} - 4 \cdot K \cdot p_{O_2} \cdot t \quad (4)$$

Haciendo el análisis de regresión lineal para los órdenes de reacción 1 y 2 con los resultados experimentales $C_{Fe(II)}-t$ de cada ensayo, se obtienen los datos que se presentan en las tablas 3.77 a 3.82.

Como se observa, para valores de pH superiores a 4,5 se obtienen constantes cinéticas muy superiores a las de pH inferior, lo que ratifica el cambio en el mecanismo que se produce en estos intervalos de pH. Además, se confirma que el aumento de la temperatura produce el aumento de la constante cinética y, por tanto, de la velocidad de reacción.

Por otro lado, el ajuste conseguido es mejor para reacción de orden 1, aunque para las peores condiciones de oxidación, para

III Oxiprecipitación de lejías ferrosas del decapado con ácido sulfúrico

$\text{pH} \leq 4$, se obtienen mejores índices de correlación para la reacción de orden 2. Como al aumentar la temperatura (tabla 3.78) o el contenido en oxígeno del oxidante (tablas 3.79 y 3.80) los coeficientes de ajuste son más altos, se puede afirmar que la reacción responde a orden 1.

Asimismo, para $\text{pH} > 5,5$ los valores de los índices de correlación son muy superiores, por lo que se considera que la reacción corresponde a un modelo cinético de reacción de orden 1 (tablas 3.81 y 3.82).

Tabla 3.77.- Ajustes para control químico de la reacción en el intervalo de síntesis de goetita a $T = 45^\circ\text{C}$ y aire.

EXP	pH	N (r.p.m.)	Q (l/min)	Coef. de correlación m=1	Coef. de correlación m=2	K (l/atm·min) m=1
C1	3,5	500	10	0,904	0,906	0,0016
C2	3,5	500	20	0,898	0,948	0,0016
C3	3,5	1.000	10	0,900	0,930	0,0013
C4	3,5	1.000	20	0,919	0,916	0,0021
C5	4,0	750	15	0,868	0,873	0,0022
C6	4,0	750	15	0,924	0,941	0,0029
C7	4,5	500	10	0,979	0,983	0,0059

Tabla 3.78.- Ajustes para control químico de la reacción en el intervalo de síntesis de goetita a $T= 70\text{ }^{\circ}\text{C}$ y aire.

EXP	pH	N (r.p.m.)	Q (l/min)	Coef. de correlación m=1	Coef. de correlación m=2	K (l/atm·min) m=1
C8	3,5	500	10	0,876	0,950	0,0023
C9	3,5	500	20	0,950	0,968	0,0015
C10	3,5	1.000	10	0,977	0,984	0,0025
C11	4,0	750	15	0,984	0,935	0,0060
C12	4,0	750	15	0,985	0,964	0,0056
C13	4,5	500	10	0,895	0,563	0,0193
C14	4,5	500	20	0,964	0,931	0,0048
C15	4,5	1.000	20	0,982	0,795	0,0030

Tabla 3.79.- Ajustes para control químico de la reacción en el intervalo de síntesis de goetita a $T= 45\text{ }^{\circ}\text{C}$ y oxígeno.

EXP	pH	N (r.p.m.)	Q (l/min)	Coef. de correlación m=1	Coef. de correlación m=2	K (l/atm·min) m=1
C16	3,5	500	10	0,876	0,924	0,0004
C17	4,0	750	15	0,987	0,984	0,0011
C18	4,5	500	10	0,983	0,741	0,0030

Tabla 3.80.- Ajustes para control químico de la reacción en el intervalo de síntesis de goetita a T= 70 °C y oxígeno.

EXP	pH	N (r.p.m.)	Q (l/min)	Coef. de correlación m=1	Coef. de correlación m=2	K (l/atm·min) m=1
DGO1	3,5	500	10	0,986	0,959	0,0016
DGO2	4,5	500	10	0,942	0,580	0,0092
DGO3	3,5	1.000	10	0,979	0,917	0,0017
DGO4	4,5	1.000	10	0,995	0,772	0,0210
DGO5	3,5	500	20	0,983	0,959	0,0016
DGO6	4,5	500	20	0,984	0,736	0,0062
DGO7	3,5	1.000	20	0,970	0,968	0,0017
DGO8	4,5	1.000	20	0,987	0,737	0,0193
DGO9	4,0	750	15	0,992	0,654	0,0067
DGO10	4,0	750	15	0,997	0,868	0,0032
DGO11	4,0	750	15	0,997	0,896	0,0030
DGO12	4,0	750	15	0,982	0,906	0,0036
DGO13	4,8	750	15	0,960	0,678	0,0187
DGO14	4,0	1.170	15	0,983	0,697	0,0046
DGO15	4,0	330	15	0,936	0,994	0,0016
DGO16	4,0	750	23,4	0,972	0,534	0,0090
DGO17	4,0	750	6,6	0,928	0,557	0,0025
DGO18	4,0	750	15	0,995	0,873	0,0033
DGO19	4,0	750	15	0,997	0,901	0,0032

Tabla 3.81.- Ajustes para control químico de la reacción en el intervalo de síntesis de magnetita a T= 45 °C y aire.

EXP	pH	N (r.p.m.)	Q (l/min)	Coef. de correlación m=1	Coef. de correlación m=2	K (l/atm·min) m=1
C19	6,5	250	5	0,988	0,931	0,0121
C20	6,5	250	10	0,952	0,934	0,0181
C21	6,5	1.000	5	0,998	0,847	0,0350
C22	6,5	1.000	10	0,967	0,921	0,0379
C23	6,8	750	7,5	0,944	0,877	0,0419

Tabla 3.82.- Ajustes para control químico de la reacción en el intervalo de síntesis de magnetita a T= 70 °C y aire.

EXP	pH	N (r.p.m.)	Q (l/min)	Coef. de correlación m=1	Coef. de correlación m=2	K (l/atm·min) m=1
DIM1	5,5	250	5	0,923	0,504	0,0272
DIM2	6,5	250	5	0,915	0,586	0,0444
DIM3	5,5	1.000	5	0,963	0,646	0,0448
DIM4	6,5	1.000	5	0,880	0,572	0,0617
DIM5	5,5	250	10	0,944	0,484	0,0287
DIM6	6,5	250	10	0,857	0,523	0,0451
DIM7	5,5	1.000	10	0,850	0,578	0,0603
DIM8	6,5	1.000	10	0,871	0,546	0,0648
DIM9	6,0	625	7,5	0,887	0,652	0,0967
DIM10	6,0	625	7,5	0,913	0,617	0,0847
DIM11	6,0	625	7,5	0,896	0,558	0,1107
DIM12	6,0	625	7,5	0,970	0,719	0,1436
DIM13	6,8	625	7,5	0,969	0,721	0,1129
DIM14	5,1	625	7,5	0,863	0,487	0,0397
DIM15	6,0	1.225	7,5	0,906	0,608	0,0814
DIM16	6,0	0	7,5	0,808	0,520	0,0469
DIM17	6,0	625	11,7	0,871	0,619	0,0704
DIM18	6,0	625	3,3	0,843	0,517	0,0493
DIM19	6,0	625	7,5	0,943	0,627	0,0102
DIM20	6,0	625	7,5	0,924	0,641	0,0115

Control difusional..- En el caso de que la reacción química sea mucho más rápida que la etapa de difusión, ésta actúa como etapa controlante. En estas condiciones la ecuación cinética representativa adquiere la forma:

$$(-r_{O_2}) = \frac{(-r_{Fe(II)})}{4} = S \cdot \frac{\frac{D_{Fe(II)_l} \cdot C_{Fe(II)}}{4} + \frac{p_{O_2}}{H_{O_2}}}{\frac{1}{H_{O_2} \cdot K_{O_{2g}}} + \frac{1}{K_{O_{2l}}}} \quad (5)$$

donde se introducen los nuevos conceptos:

- S: superficie interfacial.
- $D_{Fe(II)_l}$, $D_{O_{2l}}$: coeficientes de difusión del Fe(II) y del O_2 en el líquido
- H_{O_2} : constante de la ley de Henry
- $K_{O_{2g}}$, $K_{O_{2l}}$: coeficientes de transferencia de materia de O_2 en la película estacionaria gaseosa y en la película estacionaria líquida de la interfase gas-líquido, respectivamente.

Se puede considerar que la resistencia de la fase gaseosa es despreciable ya que el oxígeno es poco soluble en disoluciones acuosas, especialmente cuanto más bajo es el pH, y porque la presión parcial del oxígeno en el aire puede considerarse elevada. Con estas premisas, $K_{O_2} = \infty$, transformándose la ecuación (5) en:

$$(-r_{O_2}) = \frac{(-r_{Fe(II)})}{4} = K_{O_{2l}} \cdot S \cdot \left(\frac{p_{O_2}}{H_{O_2}} + \frac{D_{Fe(II)_l} \cdot C_{Fe(II)}}{4 \cdot D_{O_{2l}}} \right) \quad (6)$$

III Oxiprecipitación de lejas ferrosas del decapado con ácido sulfúrico

Expresando la velocidad de transferencia de soluto por la variación del cambio de concentración del mismo en el líquido resulta:

$$-\frac{1}{4} \cdot \left(\frac{dC_{Fe(II)}}{dt} \right) = K_{O_2} \cdot S \cdot \left(\frac{p_{O_2}}{H_{O_2}} + \frac{D_{Fe(II)} \cdot C_{Fe(II)}}{4 \cdot D_{O_2}} \right) \quad (7)$$

integrando entre los límites:

$$t = 0 : C_{Fe(II)} = C_{Fe(II)0}$$

$$t = t : C_{Fe(II)} = C_{Fe(II)}$$

se obtiene:

$$-K_{O_2} \cdot S \cdot t = \frac{D_{O_2}}{D_{Fe(II)}} \cdot \ln \frac{\frac{D_{Fe(II)}}{4 \cdot D_{O_2}} \cdot C_{Fe(II)} + \frac{p_{O_2}}{H_{O_2}}}{\frac{D_{Fe(II)}}{4 \cdot D_{O_2}} \cdot C_{Fe(II)0} + \frac{p_{O_2}}{H_{O_2}}} \quad (8)$$

Agrupando términos según las expresiones:

$$W = D_{Fe(II)} / 4 \cdot D_{O_2}$$

$$Z = p_{O_2} / H_{O_2}$$

y reagrupando, resulta:

$$\ln(W \cdot C_{Fe(II)} + Z) = \ln(W \cdot C_{Fe(II)0} + Z) - \left(\frac{D_{Fe(II)}}{D_{O_2}} \right) \cdot K_{O_2} \cdot S \cdot t \quad (9)$$

Tomando los valores que se recogen en la tabla 3.83 de los coeficientes de difusión del Fe(II) y del O₂ y de la constante de la ley de Henry para las distintas temperaturas de trabajo (E. Costa, 1984), se calculan los valores de los parámetros W y Z (tabla 3.84).

Tabla 3.83. Coeficientes de difusión del Fe(II) y del O₂ en disolución acuosa y constante de la ley de Henry para el oxígeno

Temperatura (°C)	D _{Fe(II)} (cm ² /s)	D _{O₂} (cm ² /s)	H _{O₂} (atm·l/mol.g)
45	11,62·10 ⁻⁶	2,30·10 ⁻⁶	1254,53
70	17,96·10 ⁻⁶	2,63·10 ⁻⁶	1443,39

Tabla 3.84. Valores de los parámetros W y Z para las condiciones de trabajo

Temperatura (°C)	W	Z (mol.g/l)
45	1,263·10 ⁻²	1,674·10 ⁻⁴
70	1,707·10 ⁻²	1,455·10 ⁻⁴

Haciendo el análisis de regresión lineal con la ecuación (9) para todos los casos estudiados se obtienen los valores que se recogen en las tablas 3.85 a 3.90.

Se observa, también, que las constantes obtenidas para los pH superiores son más elevadas que las calculadas para pH bajo, lo que otra vez confirma la dualidad de mecanismos de oxiprecipitación. Además, el aumento de la velocidad de agitación, del caudal y/o de la concentración de oxígeno del agente oxidante provocan el aumento de la constante de transferencia del oxígeno, debido a que se mejora la difusión o la concentración de oxígeno en el medio.

Tabla 3.85.- Ajustes para control difusional de la reacción en el intervalo de síntesis de goetita a T= 45 °C y aire.

EXP	pH	N (r.p.m.)	Q (l/min)	Coef. de correlación	K _{O₂} ·S (l/min)
C1	3,5	500	10	0,904	0,0267
C2	3,5	500	20	0,898	0,0268
C3	3,5	1.000	10	0,900	0,0220
C4	3,5	1.000	20	0,919	0,0355
C5	4,0	750	15	0,868	0,0365
C6	4,0	750	15	0,924	0,0481
C7	4,5	500	10	0,979	0,0990

Tabla 3.86.- Ajustes para control difusional de la reacción en el intervalo de síntesis de goetita a T= 70 °C y aire.

EXP	pH	N (r.p.m.)	Q (l/min)	Coef. de correlación	K _{O₂} ·S (l/min)
C8	3,5	500	10	0,876	0,0284
C9	3,5	500	20	0,949	0,0273
C10	3,5	1.000	10	0,977	0,0314
C11	4,0	750	15	0,983	0,0736
C12	4,0	750	15	0,985	0,0690
C13	4,5	500	10	0,896	0,2369
C14	4,5	500	20	0,963	0,0586
C15	4,5	1.000	20	0,982	0,0900

Tabla 3.87.- Ajustes para control difusional de la reacción en el intervalo de síntesis de goetita a T= 45 °C y oxígeno.

EXP	pH	N (r.p.m.)	Q (l/min)	Coef. de correlación	$K_{O_2} S$ (l/min)
C16	3,5	500	10	0,876	0,0345
C17	4,0	750	15	0,986	0,0917
C18	4,5	500	10	0,983	0,2367

Tabla 3.88.- Ajustes para control difusional de la reacción en el intervalo de síntesis de goetita a T= 70 °C y oxígeno.

EXP	pH	N (r.p.m.)	Q (l/min)	Coef. de correlación	K _{O₂} S (l/min)
DGO1	3,5	500	10	0,984	0,0931
DGO2	4,5	500	10	0,944	0,5427
DGO3	3,5	1.000	10	0,970	0,1032
DGO4	4,5	1.000	10	0,995	1.2190
DGO5	3,5	500	20	0,983	0,0971
DGO6	4,5	500	20	0,984	0,3651
DGO7	3,5	1.000	20	0,970	0,1028
DGO8	4,5	1.000	20	0,987	1,1220
DGO9	4,0	750	15	0,992	0,3925
DGO10	4,0	750	15	0,997	0,1902
DGO11	4,0	750	15	0,997	0,1751
DGO12	4,0	750	15	0,981	0,2125
DGO13	4,8	750	15	0,961	1,0941
DGO14	4,0	1.170	15	0,983	0,2703
DGO15	4,0	330	15	0,935	0,0948
DGO16	4,0	750	23,4	0,973	0,5253
DGO17	4,0	750	6,6	0,928	0,1490
DGO18	4,0	750	15	0,992	0,1803
DGO19	4,0	750	15	0,994	0,2003

Tabla 3.89.- Ajustes para control difusional de la reacción en el intervalo de síntesis de magnetita a T= 45 °C y aire

EXP	pH	N (r.p.m.)	Q (l/min)	Coef. de correlación	K _{O₂} ·S (l/min)
C19	6,5	250	5	0,959	0,2010
C20	6,5	250	10	0,951	0,3005
C21	6,5	1.000	5	0,998	0,5808
C22	6,5	1.000	10	0,967	0,6290
C23	6,8	750	7,5	0,943	0,6954

Tabla 3.90.- Ajustes para control difusional de la reacción en el intervalo de síntesis de magnetita a T= 70 °C y aire.

EXP	pH	N (r.p.m.)	Q (l/min)	Coef. de correlación	$K_{O_2} \cdot S$ (l/min)
DIM1	5,5	250	5	0,924	0,3328
DIM2	6,5	250	5	0,916	0,5420
DIM3	5,5	1.000	5	0,964	0,5468
DIM4	6,5	1.000	5	0,884	0,7410
DIM5	5,5	250	10	0,946	0,3502
DIM6	6,5	250	10	0,860	0,5470
DIM7	5,5	1.000	10	0,856	0,7250
DIM8	6,5	1.000	10	0,877	0,7788
DIM9	6,0	625	7,5	0,887	1,1710
DIM10	6,0	625	7,5	0,914	1,0330
DIM11	6,0	625	7,5	0,900	1,3312
DIM12	6,0	625	7,5	0,971	1,7190
DIM13	6,8	625	7,5	0,968	1,3475
DIM14	5,1	625	7,5	0,868	0,4783
DIM15	6,0	1.225	7,5	0,908	0,9931
DIM16	6,0	0	7,5	0,810	0,5729
DIM17	6,0	625	11,7	0,873	0,8528
DIM18	6,0	625	3,3	0,847	0,5987
DIM19	6,0	625	7,5	0,905	1,2152
DIM20	6,0	625	7,5	0,923	1,3645

Confirmación de la etapa controlante.- En las tablas 3.91 a 3.93 se recogen los coeficientes de correlación correspondientes a los ajustes por regresión lineal para control de reacción química de orden 1 y para control difusional.

Tabla 3.91.- Comparación entre el control por reacción química y por control difusional para el intervalo de síntesis de goetita utilizando aire

EXP	T (°C)	pH	N (r.p.m.)	Q (l/min)	Coeficiente de correlación. Control químico	Coeficiente de correlación. Control difusional
C1	45	3,5	500	10	0,904	0,904
C2	45	3,5	500	20	0,898	0,898
C3	45	3,5	1.000	10	0,900	0,901
C4	45	3,5	1.000	20	0,919	0,919
C5	45	4,0	750	15	0,868	0,866
C6	45	4,0	750	15	0,924	0,923
C7	45	4,5	500	10	0,979	0,979
C8	70	3,5	500	10	0,876	0,876
C9	70	3,5	500	20	0,950	0,949
C10	70	3,5	1.000	10	0,977	0,977
C11	70	4,0	750	15	0,984	0,983
C12	70	4,0	750	15	0,985	0,985
C13	70	4,5	500	10	0,895	0,896
C14	70	4,5	500	20	0,964	0,963
C15	70	4,5	1.000	20	0,983	0,982

Tabla 3.92.- Comparación entre el control por reacción química y por control difusional para el intervalo de síntesis de goetita utilizando oxígeno

EXP	T (°C)	pH	N (r.p.m.)	Q (l/min)	Coeficiente de correlación. Control químico	Coeficiente de correlación Control difusional
C16	45	3,5	500	10	0,876	0,876
C17	45	4,0	750	15	0,987	0,986
C18	45	4,5	500	10	0,983	0,983
DGO1	70	3,5	500	10	0,986	0,984
DGO2	70	4,5	500	10	0,942	0,944
DGO3	70	3,5	1.000	10	0,979	0,970
DGO4	70	4,5	1.000	10	0,995	0,995
DGO5	70	3,5	500	20	0,983	0,983
DGO6	70	4,5	500	20	0,984	0,984
DGO7	70	3,5	1.000	20	0,970	0,970
DGO8	70	4,5	1.000	20	0,987	0,986
DGO9	70	4,0	750	15	0,992	0,992
DGO10	70	4,0	750	15	0,997	0,996
DGO11	70	4,0	750	15	0,997	0,997
DGO12	70	4,0	750	15	0,982	0,981
DGO13	70	4,8	750	15	0,960	0,961
DGO14	70	4,0	1.170	15	0,983	0,983
DGO15	70	4,0	330	15	0,936	0,935
DGO16	70	4,0	750	23,4	0,972	0,973
DGO17	70	4,0	750	6,6	0,928	0,928
DGO18	70	4,0	750	15	0,995	0,992
DGO19	70	4,0	750	15	0,997	0,994

Tabla 3.93.- Comparación entre el control por reacción química y por control difusional para el intervalo de síntesis de magnetita.

EXP	T (°C)	pH	N (r.p.m.)	Q (l/min)	Coeficiente de correlación. Control químico	Coeficiente de correlación. Control difusional
C19	45	6,5	250	5	0,988	0,959
C20	45	6,0	250	10	0,952	0,951
C21	45	6,5	1.000	5	0,998	0,998
C22	45	6,5	1.000	10	0,967	0,967
C23	45	6,8	750	7,5	0,944	0,943
DIM1	70	5,5	250	5	0,923	0,924
DIM2	70	6,5	250	5	0,915	0,916
DIM3	70	5,5	1.000	5	0,963	0,964
DIM4	70	6,5	1.000	5	0,880	0,884
DIM5	70	5,5	250	10	0,944	0,946
DIM6	70	6,5	250	10	0,857	0,860
DIM7	70	5,5	1.000	10	0,850	0,856
DIM8	70	6,5	1.000	10	0,871	0,877
DIM9	70	6,0	625	7,5	0,887	0,887
DIM10	70	6,0	625	7,5	0,913	0,914
DIM11	70	6,0	625	7,5	0,896	0,900
DIM12	70	6,0	625	7,5	0,970	0,971
DIM13	70	6,8	625	7,5	0,969	0,968
DIM14	70	5,1	625	7,5	0,863	0,868
DIM15	70	6,0	1.225	7,5	0,906	0,908
DIM16	70	6,0	0	7,5	0,808	0,810
DIM17	70	6,0	625	11,7	0,871	0,873
DIM18	70	6,0	625	3,3	0,843	0,847
DIM19	70	6,0	625	7,5	0,943	0,905
DIM20	70	6,0	625	7,5	0,924	0,923

Se observa que los coeficientes de correlación son muy similares, para todos los casos, lo que permite afirmar que el modelo cinético corresponde a control compartido de reacción química y difusional, es decir, ambos procesos se producen a velocidad similar. Unicamente para el intervalo de síntesis de magnetita se observa una ligera tendencia hacia el control difusional.

Estimación de la energía de activación para la reacción de oxiprecipitación.— Con la ecuación de Van't Hoff en la que se relaciona la variación de la constante cinética con la variación de temperatura:

$$\frac{d(\ln K)}{dT} = \frac{E_a}{R \cdot T^2} \quad (10)$$

en la que E_a es la energía de activación y R la constante de los gases ideales. Utilizando los valores de las constantes cinéticas recogidas en las tablas 3.77 a 3.82 y ajustando $\ln K$ frente a la inversa de la temperatura se obtienen los valores de la energía de activación que se presentan en la tabla 3.94.

Si se consideran estos datos y los tiempos de reacción obtenidos, se puede comprobar como, efectivamente, las reacciones con alta energía de activación, necesitan mayor tiempo de reacción.

Estos resultados vuelven a confirmar el diferente mecanismo para cada rango de pH, ya que para el intervalo de síntesis de goetita se obtienen energías de activación más altas que para el intervalo de obtención de magnetita. Además, como era de esperar, la utilización de oxígeno como oxidante, en vez de aire, no provoca cambio en dicho mecanismo, obteniéndose energías de activación totalmente similares para los ensayos realizados con ambos oxidantes.

Tabla 3.94.- Energía de activación para las distintas condiciones experimentales ensayadas

pH	N (r.p.m.)	Q (l/min)	Agente oxidante	Ea (Kcal/mol)
3,5	500	10	AIRE	14,0
4	750	15	AIRE	12,1
4,5	500	10	AIRE	9,9
6,5	250	5	AIRE	8,2
6,5	250	10	AIRE	7,9
6,5	1.000	5	AIRE	6,3
6,5	1.000	10	AIRE	6,1
6,8	750	7,5	AIRE	7,1
3,5	500	10	OXIGENO	13,9
4	750	15	OXIGENO	12,0
4,5	500	10	OXIGENO	9,9

3.8 MODELO MATEMATICO PARA LA SINTESIS DE GOETITA

Fijados los niveles de las variables (apartado 3.4) se realizan los experimentos correspondientes al diseño 2^3 (tablas 3.33 a 3.51) cuya matriz de experimentación queda recogida en la tabla 3.95, donde se presentan, además, tres experimentos realizados en el punto central del diseño, coordenadas (0,0,0), para calcular el error. Como respuesta se ha elegido la intensidad del pico de difracción de rayos X característico de la goetita ($d_{hkl} = 4,18 \text{ \AA}$).

Tabla 3.95.- Matriz de experimentación del diseño lineal para la obtención de goetita

EXP	NIVELES			VALORES			I (pul/cm ²)
	pH	N	Q _o	pH	N (r.p.m.)	Q _o (l/min)	
DGO1	-1	-1	-1	3,5	500	10	367
DGO2	+1	-1	-1	4,5	500	10	374
DGO3	-1	+1	-1	3,5	1.000	10	397
DGO4	+1	+1	-1	4,5	1.000	10	454
DGO5	-1	-1	+1	3,5	500	20	380
DGO6	+1	-1	+1	4,5	500	20	398
DGO7	-1	+1	+1	3,5	1.000	20	440
DGO8	+1	+1	+1	4,5	1.000	20	477
DGO9	0	0	0	4	750	15	466
DGO10	0	0	0	4	750	15	452
DGO11	0	0	0	4	750	15	444

Con las respuestas obtenidas se realiza el cálculo de la curvatura para determinar si los efectos se pueden ajustar a un modelo lineal. Para determinar este factor se ha seleccionado el error puro, es decir, el derivado de la diferencia entre los resultados de los ensayos replicados en el punto central. Los datos utilizados en el estudio de la curvatura se recogen en la tabla 3.96.

Tabla 3.96.- Efecto de curvatura para el diseño lineal de obtención de goetita

Variable	Suma de cuadrados	Grados de libertad	F
Curvatura	4057,67	1	32,72
Error puro	248	2	

Para estudiar la existencia de curvatura se recurre al valor de la distribución F, que representa la probabilidad de que los efectos observados se deban al azar y se obtiene comparando el cociente de las varianzas de dos poblaciones normales (Box, G. E. P. y col., 1989). Para un margen de confianza del 95% y para grados de libertad 1 y 2, el valor teórico de la distribución F es de 18,51, muy inferior al referido, indicándonos que la curvatura del modelo no se debe al azar. Por eso se plantea una ampliación del diseño inicial, estudiando los resultados en los puntos estrella y replicando nuevamente en el punto central para ajustar a un modelo de segundo orden, ya que es necesario tener al menos tres niveles de cada factor.

Para la elección de los puntos estrella se debe tener en cuenta la necesidad de convertir nuestro diseño en rotatable. Un diseño es rotatable si la varianza de la respuesta predicha en algún punto es función sólo de la distancia al punto desde el centro del diseño y no es función de la dirección. La rotabilidad es una propiedad muy importante en un diseño de optimación, como es nuestro caso, ya que antes de realizar la experimentación no se conoce la localización de este máximo, por lo que es necesario usar un diseño que proporcione estimaciones igualmente precisas en todas las direcciones (*Montgomery, D. C., 1991*). Por lo tanto, la posición (α) de los puntos estrella se obtiene mediante la ecuación:

$$\alpha = (2^n)^{1/4}$$

como el nuestro es un diseño 2^3 resulta $\alpha = \pm 1,6818$. De esta forma se obtiene la matriz experimental que se recoge en la tabla 3.97. El ensayo correspondiente al punto estrella negativo del pH (pH= 3,13) no se ha realizado, ya que este valor conduce a tiempos de reacción excesivamente largos (superiores a 8 h) y a la obtención de goetita de ínfima calidad.

A partir de esta matriz y con los resultados obtenidos para cada ensayo se estiman los efectos de cada variable, obteniendo los resultados que se recogen en la tabla 3.98.

Para determinar los efectos significativos se realiza el análisis de varianza (tabla 3.99), donde se estudia el cuadrado medio, el grado de libertad para cada variable, cociente del cuadrado medio (F) y la normalización con respecto al efecto mayor (p), que representa la probabilidad de que este efecto se deba al azar y no a la variación al pasar del nivel inferior al superior. (*Mañas, J. R., 1994*).

Tabla 3.97.- Matriz de experimentación para el diseño ampliado correspondiente a la síntesis de goetita

EXP	NIVELES			VARIABLES			I (pul/cm ²)
	pH	N	Q _o	pH	N (r.p.m.)	Q _o (l/min)	
DGO1	-1	-1	-1	3,5	500	10	367
DGO7	-1	+1	+1	3,5	1.000	20	440
DGO6	+1	-1	+1	4,5	500	20	398
DGO4	+1	+1	-1	4,5	1.000	10	454
DGO9	0	0	0	4	750	15	466
DGO10	0	0	0	4	750	15	452
DGO5	-1	-1	+1	3,5	500	20	380
DGO3	-1	+1	-1	3,5	1.000	10	397
DGO2	+1	-1	-1	4,5	500	10	374
DGO8	+1	+1	+1	4,5	1.000	20	477
DGO11	0	0	0	4	750	15	444
DGO12	0	0	0	4	750	15	400
DGO13	1,68	0	0	4,8	750	15	360
----	-1,68	0	0	3,2	750	15	---
DGO14	0	1,68	0	4	1.170	15	408
DGO15	0	-1,68	0	4	330	15	424
DGO16	0	0	1,68	4	750	23,4	468
DGO17	0	0	-1,68	4	750	6,6	487
DGO18	0	0	0	4	750	15	456
DGO19	0	0	0	4	750	15	432

Tabla 3.98.- Efectos estimados para el diseño ampliado de obtención de goetita

Variable	Efecto	Error
Promedio	450,34	5,72
pH	32,20	6,93
N	52,47	6,93
Q _o	10,40	6,93
pH·N	17,25	9,06
pH·Q _o	-2,25	9,06
N·Q _o	7,25	9,06
pH ²	-88,57	6,93
N ²	0,88	6,93
Q _o ²	15,73	6,93

Tabla 3.99.- Análisis de varianza para los efectos del diseño ampliado de obtención de goetita

Efectos	Suma de cuadrados	Grados de libertad	Cuadrado medio	Razón F	Valor p
pH	3541,03	1	3541,03	21,59	0,0097
N	9041,20	1	9041,20	57,32	0,0016
Q _o	369,60	1	369,60	2,25	0,2077
pH·N	595,12	1	595,12	3,63	0,1295
pH·Q _o	10,12	1	10,12	0,06	0,8185
N·Q _o	105,12	1	105,12	0,64	0,4762
pH ²	26671,01	1	26671,01	163,24	0,0002
N ²	2,63	1	2,63	0,02	0,9066
Q _o ²	844,07	1	844,07	5,15	0,0859
Error puro	656,00	4	164,00		

El valor teórico de F para 1 y 4 grados de libertad y para un margen de confianza del 95% es 7,71, mayor que la F calculada para los efectos Q_0 , $pH \cdot N$, $pH \cdot Q_0$, $N \cdot Q_0$, N^2 y Q_0^2 , no siendo, por lo tanto, significativos para nuestro modelo. Esta tendencia se observa también en el diagrama normalizado de Pareto (figura 3.36). En ella se puede observar que los efectos que presentan influencia son pH^2 , pH y N .

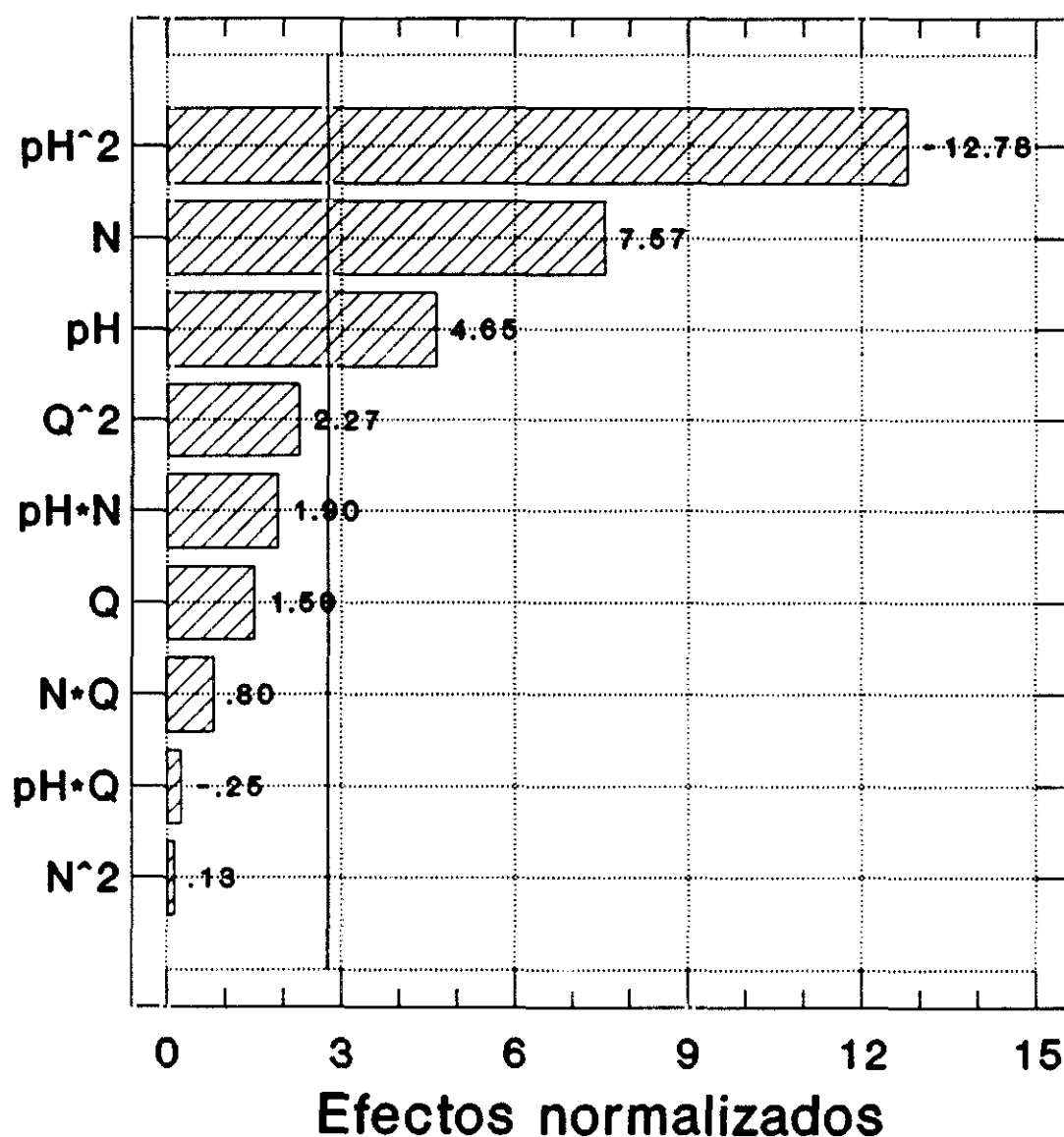


Figura 3.36.- Diagrama de Pareto para el diseño ampliado de obtención de goetita

Realizando un nuevo estudio de efectos y análisis de varianza para estas tres variables se obtienen los resultados que se recogen en las tablas 3.100 y 3.101. El valor de la distribución F teórica para 1 y 10 grados de libertad en el mismo intervalo de confianza que el estudio anterior es de 4,96, muy inferior a los calculados para los tres factores significativos.

Tabla 3.100.- Estimación de efectos para los factores seleccionados en el diseño ampliado de obtención de goetita

Variable	Efecto	Error
Promedio	457,07	5,57
pH	32,20	10,09
N	52,47	10,09
pH ²	-90,67	9,90

Tabla 3.101.- Análisis de varianza para los factores seleccionados en el diseño ampliado de obtención de goetita

Efectos	Suma de cuadrados	Grados de libertad	Cuadrado medio	Razón F	Valor p
pH	3541,03	1	3541,03	10,18	0,0096
N	9041,20	1	9041,20	27,03	0,0004
pH ²	29168,93	1	29168,93	83,86	0,0000
Error puro	3478,36	10	347,84		

A partir de estos efectos, y por regresión múltiple, se obtiene la correlación:

$$I = 457,07 - 45,35 \cdot \text{pH}^2 + 16,10 \cdot \text{pH} + 24,24 \cdot N$$

con validez para el rango estudiado de las variables codificadas. El modelo equivalente en unidades dimensionales adopta la forma:

$$I \text{ (pul/cm}^2\text{)} = -2652,76 - 181,39 \cdot \text{pH}^2 + 1483,35 \cdot \text{pH} + 0,105 \cdot N \text{ (r.p.m.)}$$

válido para los intervalos: -pH: 3,5 - 4,5
-N: 500 - 1.000 r.p.m.
-Q₀: 10 - 20 l/min

Esta correlación posee un coeficiente de regresión global de 0,902. La bondad del modelo se estudia mediante la figura 3.37 donde se representan los valores experimentales frente a los calculados mediante la anterior correlación, observándose que los puntos obtenidos se ajustan a la diagonal correspondiente a error cero, es decir, donde el valor observado coincide exactamente con el calculado.

Otras pruebas sobre la validez del modelo son los estudios de residuos (diferencia entre el valor observado y el calculado según la anterior correlación). En la figura 3.38 se muestra la distribución normal de estos parámetros, observándose que se ajustan bien a una línea, lo que indica la normalidad de nuestra distribución y, por lo tanto, la robustez del modelo propuesto (Montgomery, D. C., 1991). En las figuras 3.39 y 3.40 se representan estos residuos frente a los valores calculados y frente al número de experimento; en la primera se observa que los residuos no están relacionados con el valor de ninguna variable, obteniéndose una distribución aleatoria de los puntos.

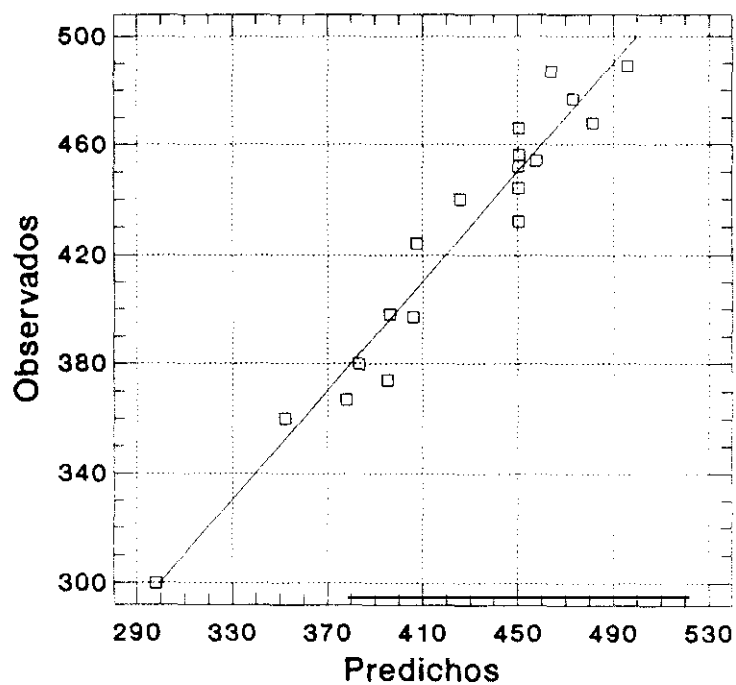


Figura 3.37.- Diagrama de valores predichos frente a observados para modelo de síntesis de goetita

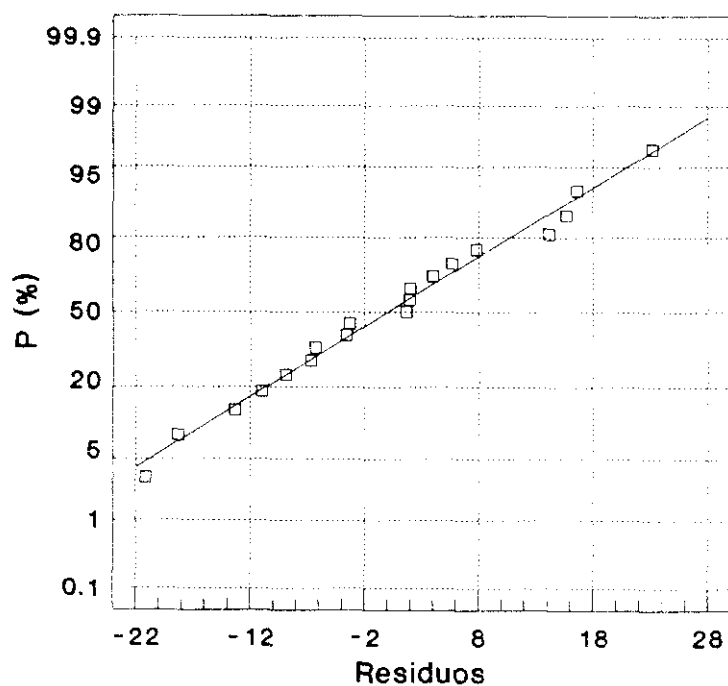


Figura 3.38.- Distribución normal de residuos para el modelo de síntesis de goetita

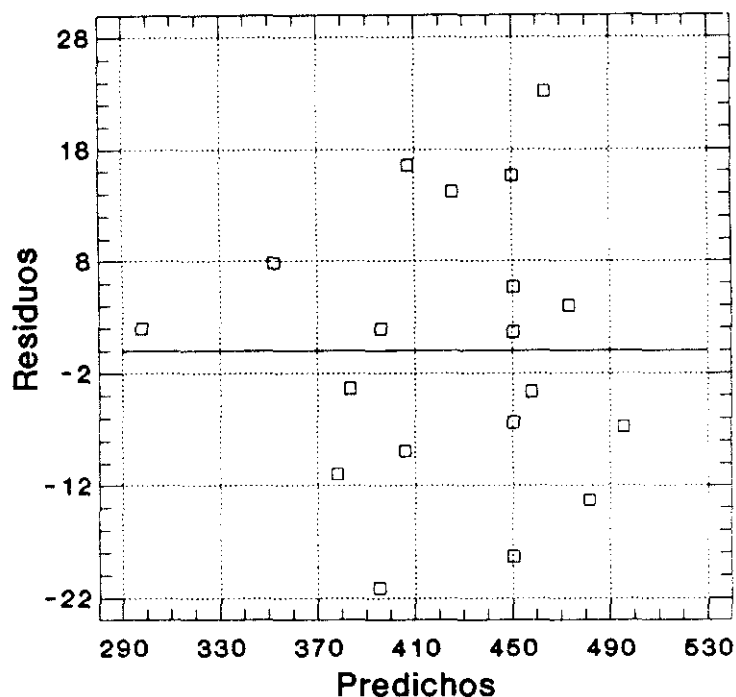


Figura 3.39.- Diagrama de residuos frente a valores calculados para el modelo de síntesis de goetita

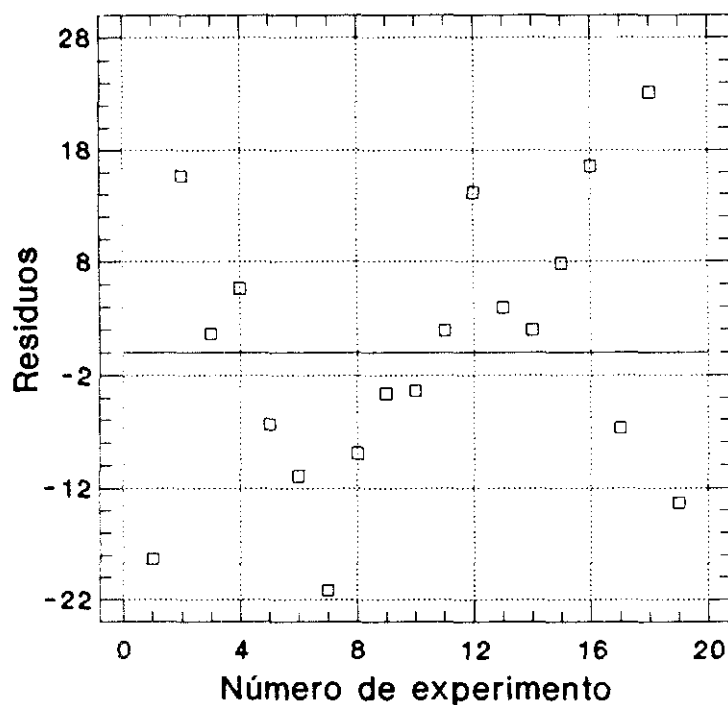


Figura 3.40.- Diagrama de residuos frente al número de experimento para el modelo de síntesis de goetita

III Oxiprecipitación de lejías ferrosas del decapado con ácido sulfúrico

La figura 3.40 demuestra que los residuos no presentan ninguna tendencia relacionada con el número de experimento, es decir, no influye el orden en que se han realizado los ensayos.

Por último se realiza el análisis de varianza para el modelo propuesto. Los datos se recogen en la tabla 3.102.

Tabla 3.102.- Análisis de varianza para el modelo propuesto para la síntesis de goetita

Fuente	Suma de cuadrados	Grados de libertad	Cuadrado medio	Razón F	Valor P
Modelo	42111,2	3	14307,1	45,9972	0,0000
Error	4577,6	15	305,2		

El valor de la distribución F para una valor de probabilidad del 5% con 3 y 15 grados de libertad es 3,29, muy inferior al obtenido para el modelo, confirmando que el efecto de todas las variables e interacciones no se debe al azar.

El siguiente paso consiste en determinar la influencia y los valores óptimos de las variables según el modelo presentado. Para ello se recurre a las superficies de respuesta, representaciones tridimensionales de la correlación. En la figura 3.41 se muestra la superficie de respuesta obtenida a partir del modelo al representar el pH y la velocidad de agitación frente a la intensidad. En la figura 3.42 se representan las curvas de nivel obtenidas a partir de la superficie anterior.

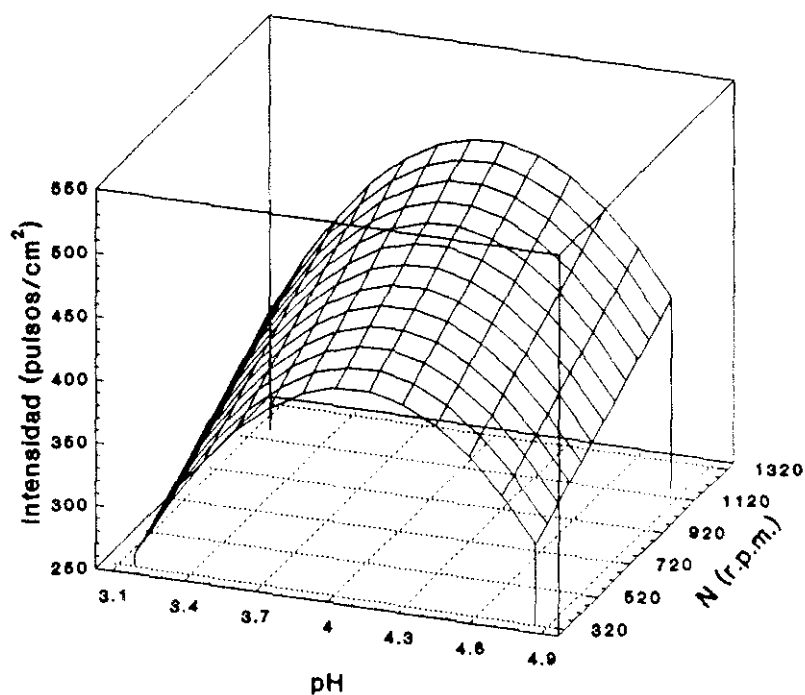


Figura 3.41.- Superficie de respuesta para el modelo de síntesis de goetita.

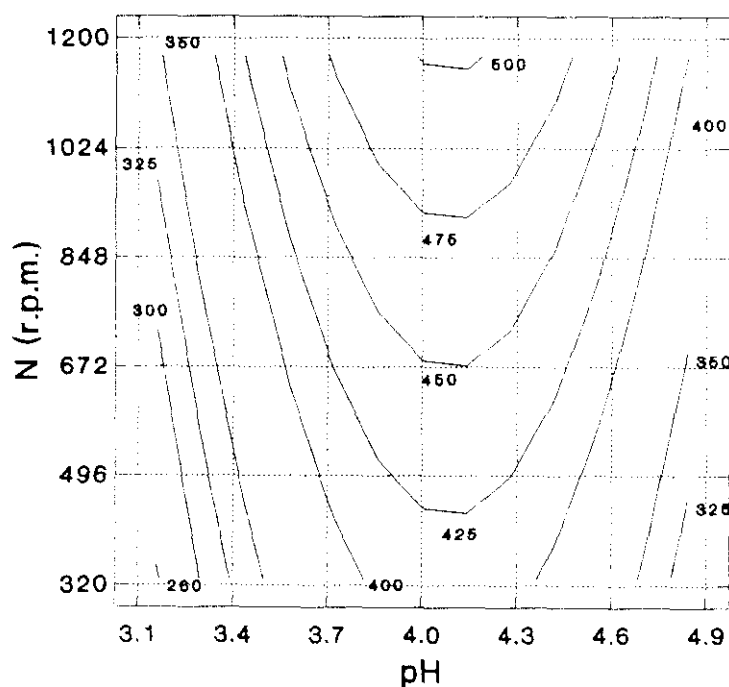


Figura 3.42.- Curvas de nivel para el modelo de síntesis de goetita.

III Oxiprecipitación de lejías ferrosas del decapado con ácido sulfúrico

Trabajando a 70 °C, el efecto más influyente y crítico es el pH. Su valor óptimo es 4,1, pero una pequeña variación provoca una seria variación en la calidad de la goetita. Además, en dichas figuras se observa que el aumento de la velocidad de agitación tiene un efecto favorable, incrementando la cristalinidad de la goetita, debido a que la difusión del oxidante está más favorecida y a que el rango de pH estudiado promueve el mecanismo de reacción que conduce a la nucleación de α -FeOOH.

También hay que resaltar que el caudal de oxígeno no presente influencia, debido a que el pH y la agitación hacen despreciable su efecto.

3.9 MODELO MATEMATICO PARA LA SINTESIS DE MAGNETITA.

Para la obtención del modelo matemático que representa la síntesis de magnetita se han seguido los mismos pasos que en el apartado anterior. Como parámetro de calidad se tomó la intensidad del pico de difracción correspondiente a un espaciado $d_{hkl} = 2,53 \text{ \AA}$, característico de la magnetita.

Primero se realizó un diseño lineal dentro de los intervalos fijados y se replicó tres veces en el punto central, obteniéndose los resultados (tablas 3.57 a 3.67) que se recogen en la tabla 3.103.

Tabla 3.103.- Matriz de experimentación y resultados del diseño lineal de ensayos para la obtención de magnetita

EXP	NIVELES			VALORES			I (pul/cm ²)
	pH	N	Q _a	pH	N (r.p.m.)	Q _a (l/min)	
DIM1	-1	-1	-1	5,5	250	5	841
DIM2	+1	-1	-1	6,5	250	5	964
DIM3	-1	+1	-1	5,5	1.000	5	637
DIM4	+1	+1	-1	6,5	1.000	5	721
DIM5	-1	-1	+1	5,5	250	10	791
DIM6	+1	-1	+1	6,5	250	10	1.016
DIM7	-1	+1	+1	5,5	1.000	10	750
DIM8	+1	+1	+1	6,5	1.000	10	908
DIM9	0	0	0	6	625	7,5	1.010
DIM10	0	0	0	6	625	7,5	990
DIM11	0	0	0	6	625	7,5	956

A continuación se estudió la curvatura, con los resultados que se muestran en la tabla 3.104.

La distribución F para una probabilidad del 5% con 1 y 2 grados de libertad adopta un valor de 18,51. La curvatura en este caso posee un valor de F de 72,0, muy superior al teórico, lo que indica que la curvatura del diseño no es debida al azar.

Tabla 3.104.- Efecto de curvatura para el diseño lineal de obtención de magnetita

Variable	Suma de cuadrados	Grados de libertad	F
Curvatura	53665,51	1	72,0
Error puro	1490,67	2	

Al ampliar el diseño para convertirlo en rotatable, se obtiene los resultados recogidos en las tablas 3.68 a 3.76. Con todos los resultados experimentales y con la matriz de experimentación de tabla 3.105 se estiman los efectos de cada variable (tabla 3.106) y se realiza el análisis de varianza que se recoge en la tabla 3.107.

La distribución F para las características de nuestro diseño es 7,71, superior a la F del efecto pH·Q, indicando que este efecto no es significativo. Asimismo, se realiza este estudio mediante el diagrama normalizado de Pareto (figura 3.43), observándose que además del efecto pH·Q, las interacciones pH·N y N·Q presentan un efecto muy próximo al límite de significación no debida al azar, pero si se observa el valor p para estas variables (tabla 3.107), se observa que estos efectos tienen una significación no debida al azar del 96 y 96,6%, respectivamente, lo que indica que son influyentes en nuestro modelo.

Tabla 3.105.- Matriz de experimentación para el diseño ampliado correspondiente a la síntesis de goetita

EXP	NIVELES			VARIABLES			I (pul/cm ²)
	pH	N	Q _o	pH	N (r.p.m.)	Q _o (l/min)	
DIM1	-1	-1	-1	5,5	250	5	841
DIM7	-1	+1	+1	5,5	1.000	10	750
DIM6	+1	-1	+1	6,5	250	10	1.016
DIM4	+1	+1	-1	6,5	1.000	5	721
DIM9	0	0	0	6	250	7,5	1.010
DIM10	0	0	0	6	625	7,5	990
DIM5	-1	-1	+1	5,5	250	10	791
DIM3	-1	+1	-1	5,5	1.000	5	637
DIM2	+1	-1	-1	6,5	250	5	964
DIM8	+1	+1	+1	6,5	1.000	10	908
DIM11	0	0	0	6	625	7,5	956
DIM12	0	0	0	6	625	7,5	733
DIM13	1,68	0	0	6,8	625	7,5	829
DIM14	-1,68	0	0	5,2	625	7,5	125
DIM15	0	1,68	0	6	1.255	7,5	990
DIM16	0	-1,68	0	6	0	7,5	1.163
DIM17	0	0	1,68	6	625	11,7	851
DIM18	0	0	-1,68	6	625	3,3	900
DIM19	0	0	0	6	625	7,5	1.178
DIM20	0	0	0	6	625	7,5	1.014

Tabla 3.106.- Efectos estimados para el diseño ampliado de obtención de magnetita

Variable	Efecto	Error
Promedio	989,74	10,36
pH	253,52	12,55
N	-116,71	12,55
Q	45,34	12,55
pH·N	-49,00	16,40
pH·Q	21,50	16,40
N·Q	52,00	16,40
pH ²	-377,50	12,56
N ²	74,34	12,56
Q ²	-67,79	12,56

Tabla 3.107.- Análisis de varianza para los efectos del diseño ampliado de obtención de magnetita

Efectos	Suma de cuadrados	Grados de libertad	Cuadrado medio	Razón F	Valor p
pH	219433,86	1	219433,86	407,87	0,0000
N	46506,29	1	46506,29	86,44	0,0007
Q	7018,27	1	7018,27	13,05	0,0225
pH·N	4802,00	1	4802,00	8,93	0,0404
pH·Q	924,50	1	924,50	1,72	0,2601
N·Q	5408,00	1	5408,00	10,05	0,0338
pH ²	486319,00	1	486319,00	903,94	0,0000
N ²	18858,35	1	18858,35	35,05	0,0041
Q ²	15682,51	1	15682,51	29,15	0,0057
Error puro	2152,00	4	538,00		

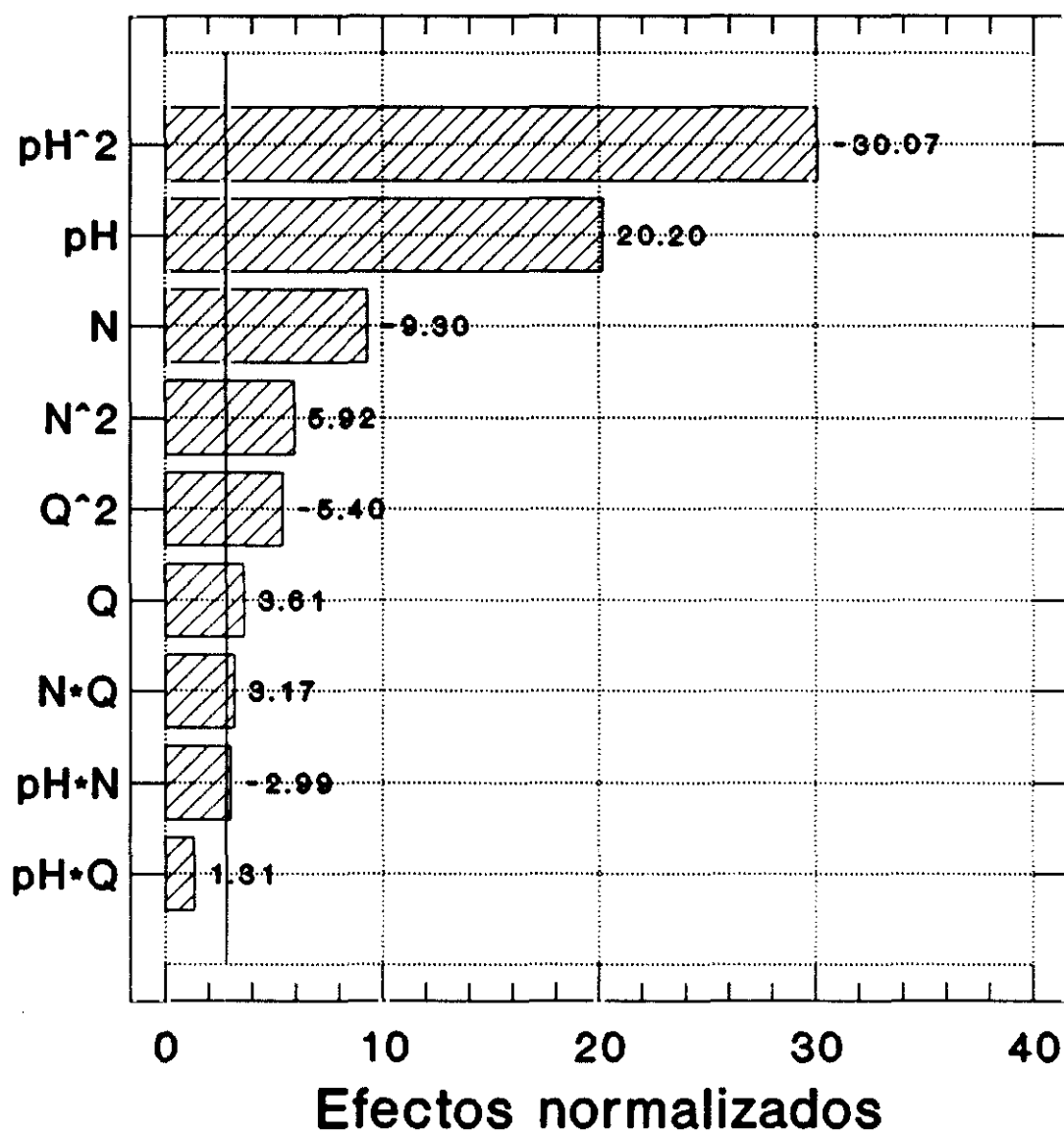


Figura 3.43.- Diagrama de Pareto para el diseño ampliado de obtención de magnetita

Eliminando la interacción entre el pH y el caudal del oxidante se realiza una nueva estimación de efectos y un análisis de varianza, obteniéndose los mismos resultados que en los anteriores estudios (tablas 3.106 y 3.107). A partir de estos resultados y mediante análisis de regresión múltiple se obtiene la correlación:

III Oxiprecipitación de lejías ferrosas del decapado con ácido sulfúrico

$$I = 989,74 + 126,76 \cdot \text{pH} - 58,35 \cdot N + 22,67 \cdot Q_a - 24,50 \cdot \text{pH} \cdot N + 26,00 \cdot N \cdot Q_a - 188,75 \cdot \text{pH}^2 + 37,17 \cdot N^2 - 33,89 \cdot Q_a^2 \quad (r^2 = 0,938)$$

que, en unidades dimensionales, equivale a:

$$I = -28255,8 + 9399,5 \cdot \text{pH} + 0,085 \cdot N + 73,30 \cdot Q_a - 0,13 \cdot \text{pH} \cdot N + 0,028 \cdot N \cdot Q_a - 755,36 \cdot \text{pH}^2 + 2,68 \cdot 10^{-4} \cdot N^2 - 5,44 \cdot Q_a^2 \quad (r^2 = 0,938)$$

donde I se expresa en pulsos/cm², N en r.p.m. y Q_a en l/min.

El modelo expuesto anteriormente es válido para los intervalos experimentales estudiados, es decir:

- pH= 5,5 - 6,5
- N= 250 - 1.000 r.p.m.
- Q_a= 5 - 10 l/min.

Al igual que en el apartado anterior, se estudia la bondad del modelo mediante la representación de los valores predichos con la correlación anterior frente a los valores obtenidos experimentalmente (figura 3.44). En este diagrama se puede observar que los valores se ajustan a la recta representativa de residuo cero; es decir, nuestro modelo representa adecuadamente la síntesis de magnetita en los intervalos estudiados.

Asimismo, se realiza el estudio de residuos. En la figura 3.45 se muestra la distribución normal de residuos observándose que la población de residuos cumple la premisa de normalidad. En las figuras 3.46 y 3.47 se representan los diagramas de residuos frente a valores predichos y frente al número de experimento, obteniéndose en ambas representaciones distribuciones aleatorias, lo que supone que los valores de dichos residuos no están relacionados con ninguna variable o con el orden de experimentación, confirmando la validez y robustez del modelo propuesto.

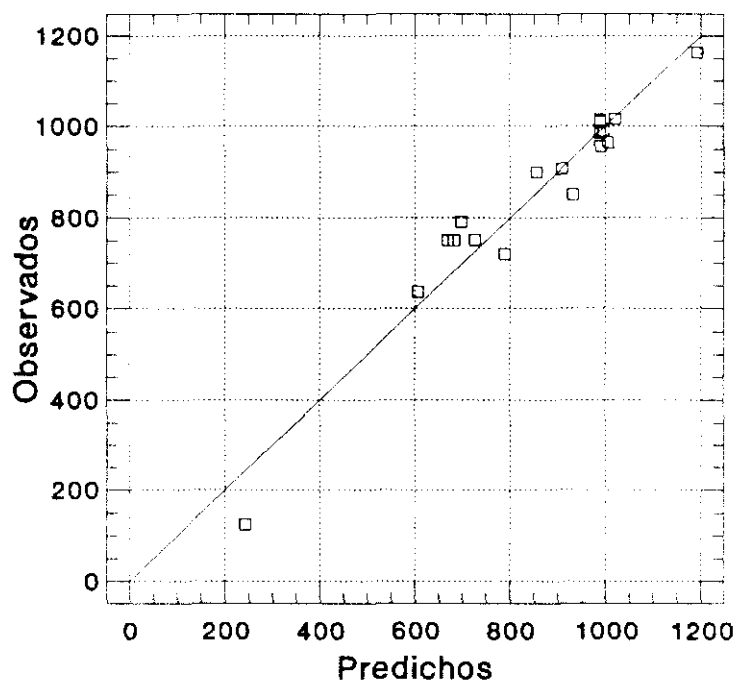


Figura 3.44.- Diagrama de valores predichos frente a observados para modelo de síntesis de magnetita

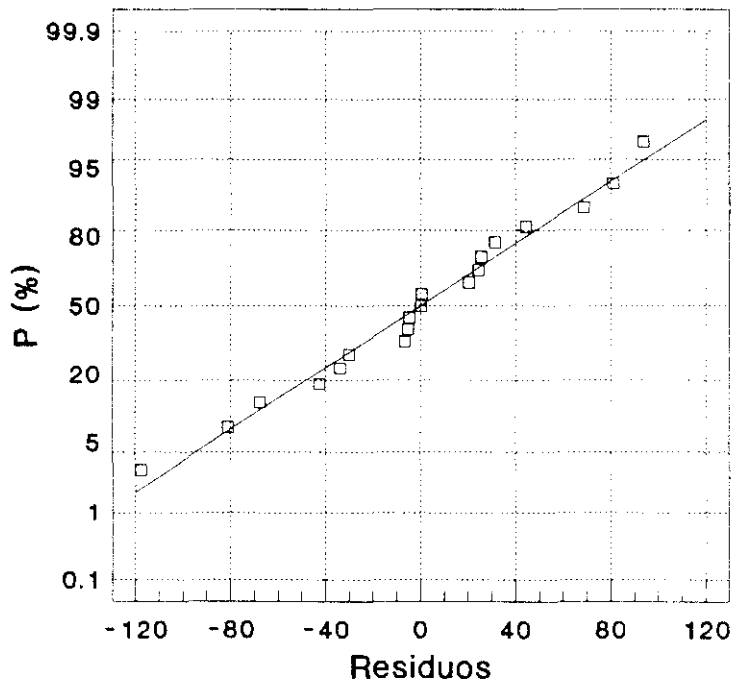


Figura 3.45.- Distribución normal de residuos para el modelo de síntesis de magnetita

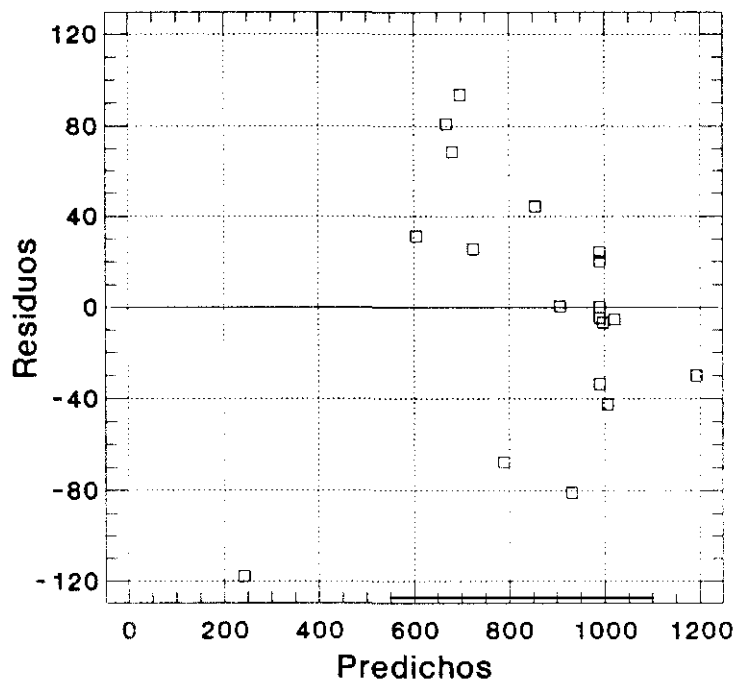


Figura 3.46.- Diagrama de residuos frente a valores calculados para el modelo de síntesis de magnetita

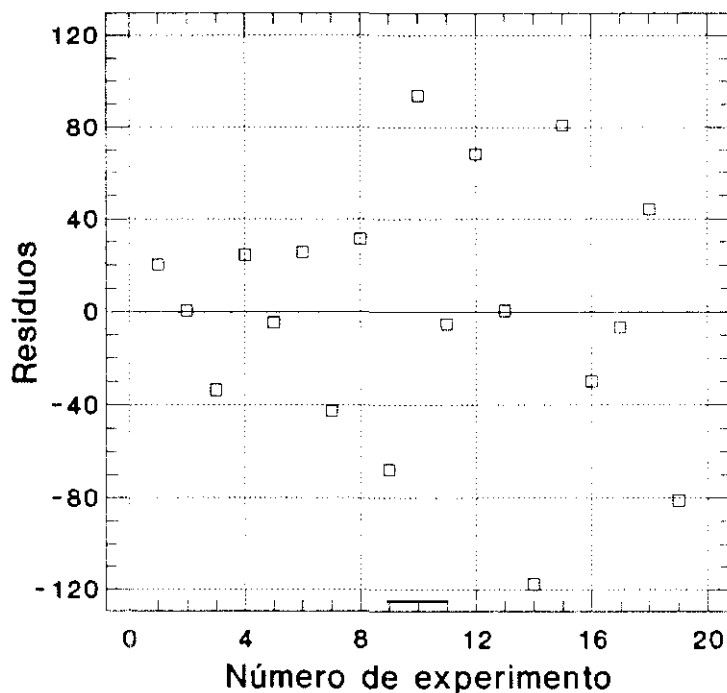


Figura 3.47.- Diagrama de residuos frente al número de experimento para el modelo de síntesis de magnetita

El último estudio de la validez del modelo se realiza mediante el análisis de varianza para el modelo propuesto. Los datos se recogen en la tabla 3.108.

Tabla 3.108.- Análisis de varianza para el modelo propuesto para la síntesis de magnetita

Fuente	Suma de cuadrados	Grados de libertad	Cuadrado medio	Razón F	Valor P
Modelo	831206,0	8	103901,0	19,0746	0,0000
Error	54470,8	10	5447,1		

El valor de la distribución F obtenido es muy superior al valor teórico para la probabilidad del 5% con 8 y 10 grados de libertad que es 3,07, confirmando que el efecto de todas las variables e interacciones no se debe al azar.

Demostrada la bondad del modelo propuesto, se realiza el estudio de superficies de respuesta para analizar la influencia de las variables y los valores óptimos de las mismas para la síntesis de magnetita. En este caso, como la correlación empírica obtenida presenta tres variables dependientes, se debe fijar una de ellas en un valor para obtener la superficie de respuesta. Se ha seleccionado el valor central de cada variable (valor cero codificado) para dichas representaciones.

En las figuras 3.48, 3.50 y 3.52 se presentan las superficies de respuesta obtenidas al fijar la velocidad de agitación en 625 r.p.m., el caudal en 7,5 l/min y el pH en 6, respectivamente. En las figuras 3.49, 3.51 y 3.53 se recogen las curvas de nivel correspondientes a dichas representaciones tridimensionales.

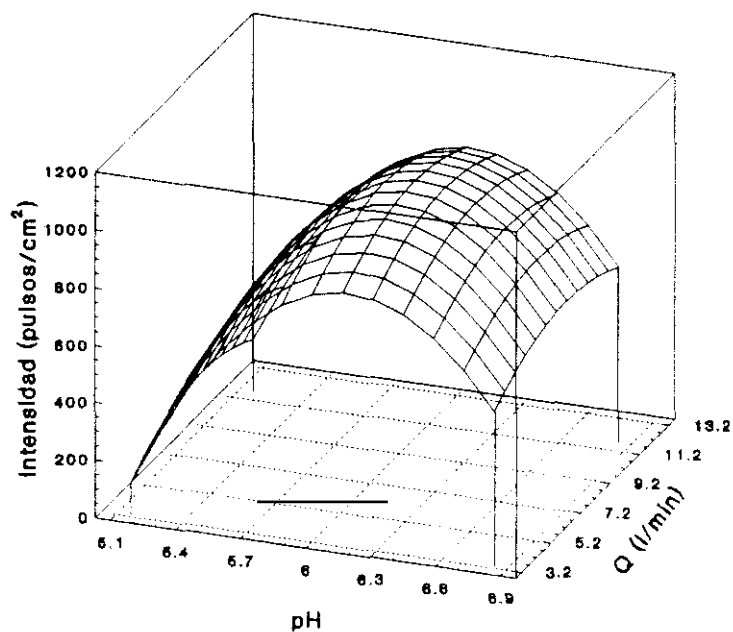


Figura 3.48.- Superficie de respuesta para el modelo de síntesis de magnetita para una velocidad de agitación de 625 r.p.m.

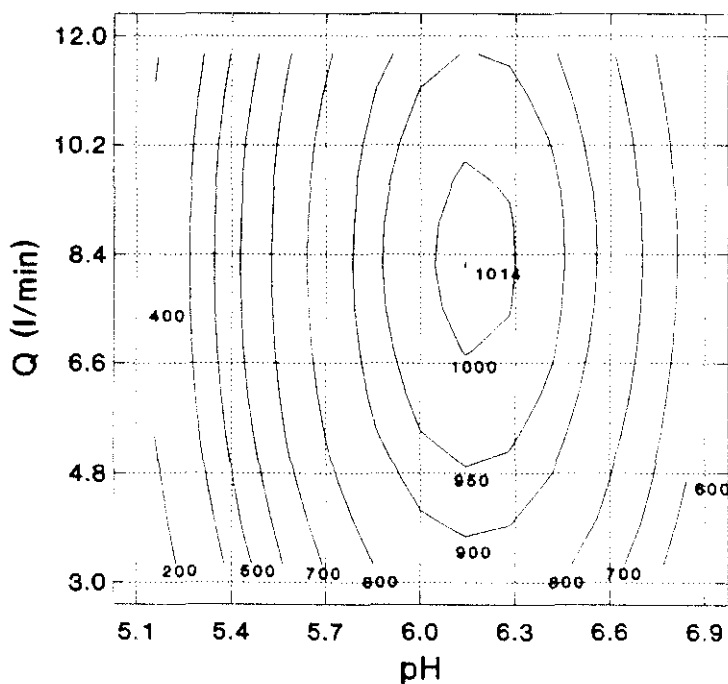


Figura 3.49.- Curvas de nivel para el modelo de síntesis de magnetita para una velocidad de agitación de 625 r.p.m.

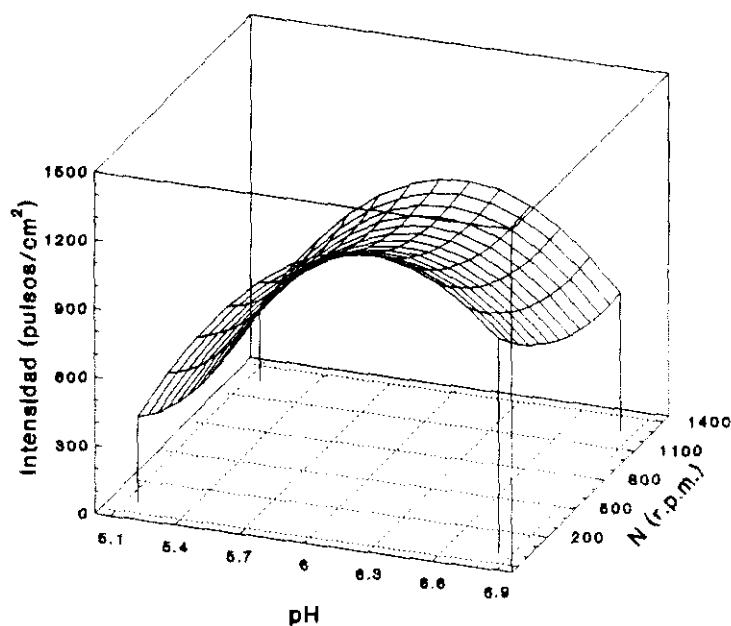


Figura 3.50.- Superficie de respuesta para el modelo de síntesis de magnetita para un caudal de aire de 15 l/min.

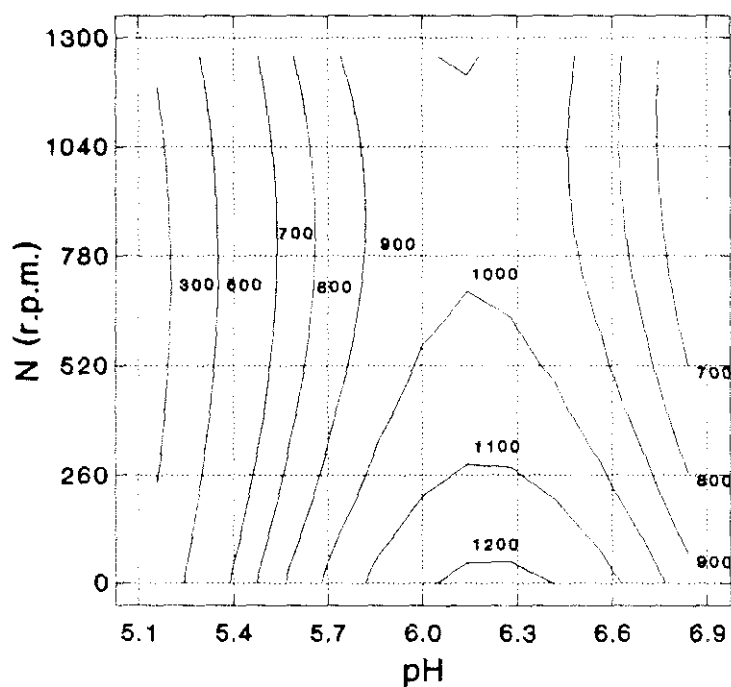


Figura 3.51.- Curvas de nivel para el modelo de síntesis de magnetita para un caudal de aire de 15 l/min.

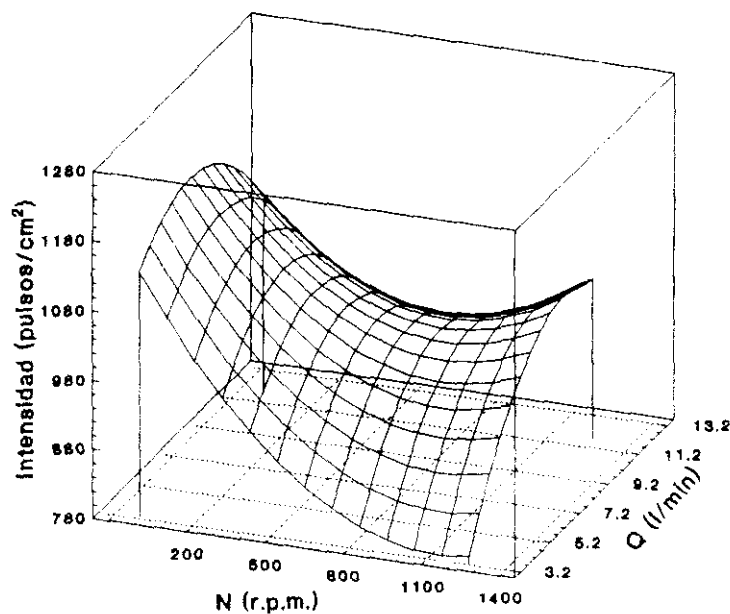


Figura 3.52.- Superficie de respuesta para el modelo de síntesis de magnetita para un pH de 6

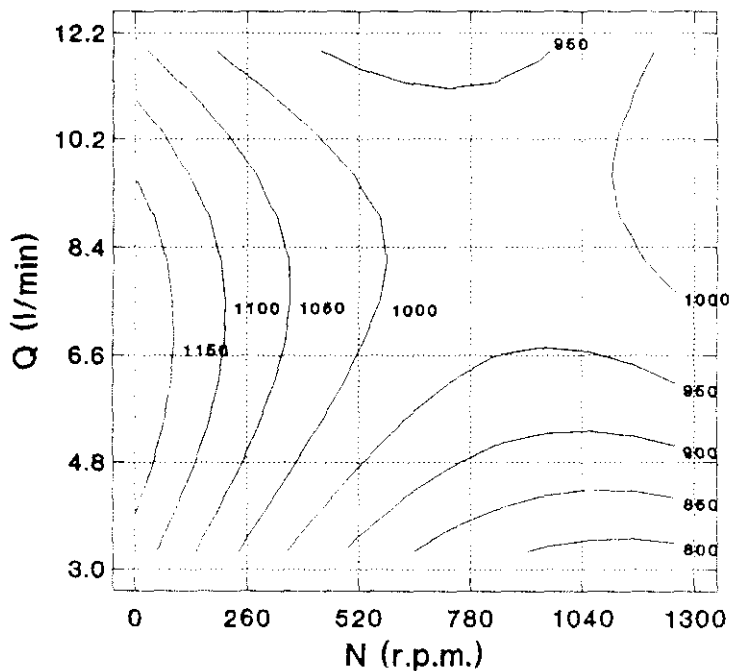


Figura 3.53.- Curvas de nivel para el modelo de síntesis de magnetita para un pH de 6

Con estas representaciones se puede concluir que, trabajando a 70 °C, el pH vuelve a ser la variable más influyente, originando su variación grandes oscilaciones en la cristalinidad. Su valor óptimo en 6,2 (figura 3.48).

La influencia de la velocidad de agitación presenta una inflexión para valores medios dentro del intervalo estudiado. A velocidades más altas se favorece la síntesis de magnetita, debido a que la mayor turbulencia promueve la nucleación de fases con menor tamaño de partícula, como es el óxido ferroso-férrico; así, para una velocidad de agitación de 1.000 r.p.m. se obtiene una intensidad $I = 981$ pulsos/cm². Al disminuir la agitación, la cristalinidad decrece hasta llegar a $N \approx 800$ r.p.m., donde se produce la inflexión, volviendo a aumentar la cristalinidad hasta alcanzar las menores velocidades estudiadas (250 r.p.m.) donde se alcanza una intensidad de difracción del pico característico de 1046 pulsos/cm². Este efecto se debe a la menor difusión del oxígeno en el medio que retarda la oxidación, dando lugar a la nucleación de magnetita de mayor calidad. Hay que resaltar que este efecto es más importante que el debido a la turbulencia del medio, como era de esperar.

En cuanto al caudal de aire, se observa que presenta un valor óptimo en 8,3 l/min, ya que la oxidación se produce a la velocidad adecuada. Valores más altos incrementan la concentración del oxígeno disuelto que favorece la oxidación del Fe(II) a Fe(III). Por otro lado, valores inferiores provocan una disminución de la turbulencia favoreciendo la nucleación de otras fases de mayor tamaño de partícula.

***IV. SINTESIS DE HEXAFERRITA TIPO M
DE BARIO POR METODO CERAMICO***

En este capítulo se obtiene hexaferrita tipo M de bario por el método cerámico a partir de los oxiprecipitados de lejías sulfúricas de decapado para relacionar sus propiedades con las condiciones de síntesis de estos y con las características de los productos comerciales. Se ha estructurado en los siguientes apartados:

- Selección de las variables del proceso cerámico de síntesis.
- Descripción de la instalación experimental y del procedimiento operativo.
- Síntesis de hexaferrita de bario a partir de óxidos de hierro comerciales.
- Síntesis de hexaferrita de bario con nuestros oxiprecipitados de hierro.
- Comparación de la calidad de hexaferritas tipo M de bario de distintas procedencias.

4.1 SELECCION DE VARIABLES

De la secuencia de etapas del procedimiento de síntesis de hexaferrita tipo M por método cerámico (figura 2.29, página 74), se han estudiado las dos primeras: molienda-mezclado y calcinación o presinterización, ya que del análisis de los productos obtenidos se puede deducir la viabilidad de la aplicación de los distintos óxidos férreos experimentados.

En la etapa de molienda-mezclado se han estudiado dos medios líquidos de molienda, agua y etanol; y dos tipos de materias primas generadoras de óxido de bario, el propio óxido y carbonato.

Las variables de calcinación, consecuencia de las reacciones sólido-sólido, son: la temperatura y el tiempo de calcinación, la rampa de calefacción y la dosificación de materias primas de bario e hierro.

Se adoptan como parámetros de calidad de los productos:

- La fase nucleada mayoritaria, identificada mediante difracción de rayos X.
- El campo coercitivo intrínseco, H_c , definido como el campo magnético de sentido inverso que hay que aplicar a un material para que su imanación sea nula, siendo el campo intrínseco el debido sólo al material.
- La relación entre la imanación de remanencia y la imanación de saturación, M_r/M_s . La imanación de remanencia es el momento magnético por unidad de volumen en ausencia de campo magnético externo y la imanación de saturación es el momento magnético por unidad de volumen máximo, que representa la imanación que posee un cuerpo cuando los momentos magnéticos de todos los dominios que forman el material se encuentran orientados en la misma dirección. Esta relación proporciona una aproximación a la cuadratura

del ciclo de histéresis, cuando esta razón sea más próxima a la unidad, situación ideal para los materiales magnéticos duros, ya que pequeñas variaciones en un campo magnético externo no provocará fuertes caídas en las propiedades del material.

4.2 INSTALACION EXPERIMENTAL

Se han utilizado las siguientes instalaciones:

Para la etapa de molienda-mezclado, en húmedo, un molino tipo sand-mill modelo Netzcsch PE075 con una capacidad de cuba de 0,75 litros y 0,25 kW de potencia de motor. El agitador utilizado es de círculos excéntricos como se recoge en la figura 4.1. El agente de molienda son bolas cerámicas de sílice y óxido de circonio con un diámetro aproximado de 2 mm.

En la etapa de calcinación se utilizó un horno de mufla modelo Eron RT con ocho resistencias de posición transversal en el techo, de tipo espiral en barra y con una potencia de 10 Kw. Las dimensiones nominales, en milímetros, son 180,120,350 con un volumen interior útil de 7,56 litros. El crisol empleado es de tierra cerámica con forma semiesférica de 7 cm de radio y 3 cm de altura. En la figura 4.2 se recoge un esquema de esta instalación.

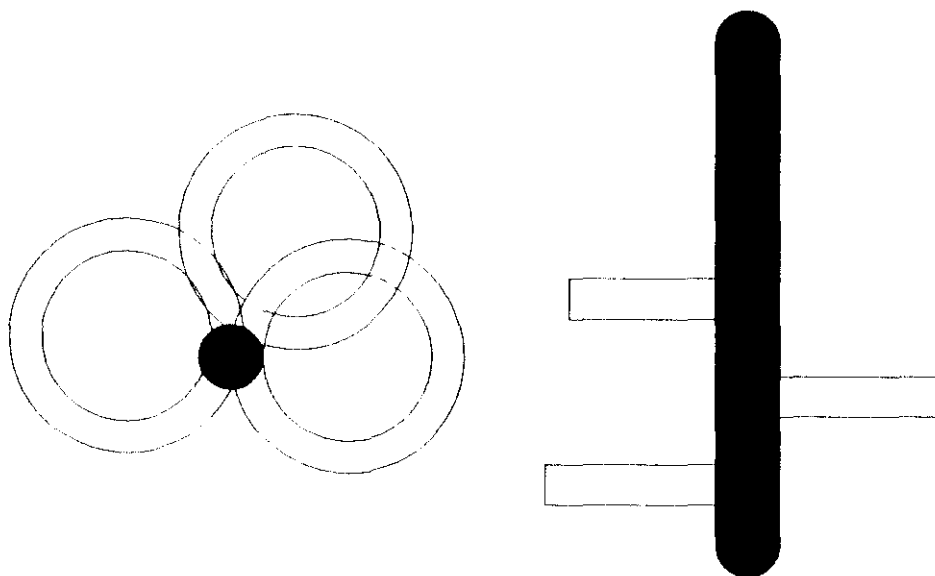


Figura 4.1.- Agitador de círculos excéntricos para molienda-

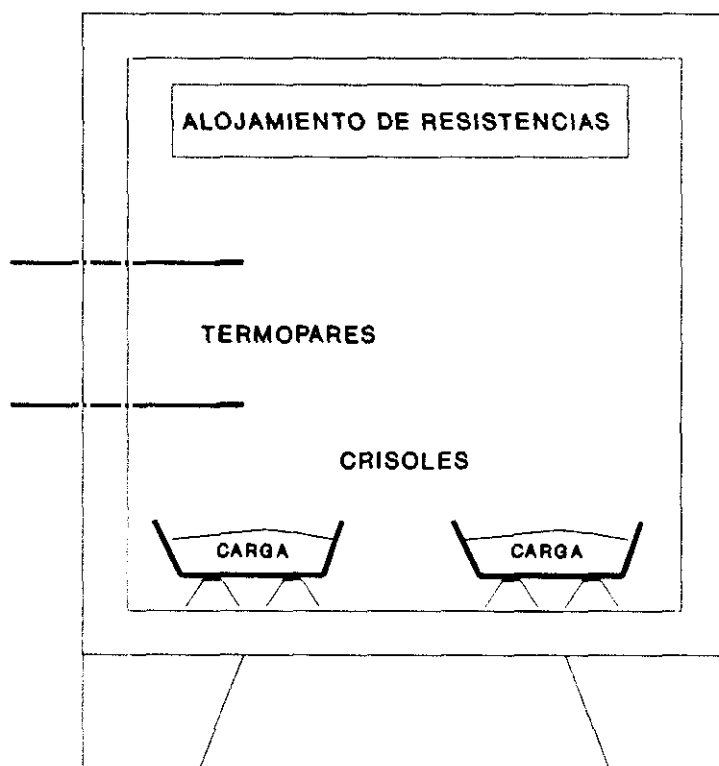


Figura 4.2.- Horno de mufla utilizado en la calcinación

4.3 PROCEDIMIENTO DE OPERACION

Se mezclan las materias primas de óxidos de hierro y bario necesarias para ajustar la razón molar $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{BaO}$ previamente fijada, hasta alcanzar un peso final de 75 g, aproximadamente, y se introducen en el vaso del molino sand-mill. Se añaden 200 gramos del líquido de molienda deseado y 400 gramos de bolas cerámicas y se inicia la agitación a 1.200 r.p.m. durante 15 minutos. Posteriormente, se tamiza la suspensión para separar las bolas de molienda, y se evapora a sequedad, en estufa, a 110°C durante 24 horas. El producto seco, *polvo precursor*, se muele en molino de aros.

Se toman diez gramos del polvo precursor y se depositan en un crisol de tierra cerámica, análogo a los usados industrialmente, para el tratamiento en el horno mufla, donde se calienta con la rampa de calefacción previamente determinada hasta llegar a la temperatura prevista y se mantiene durante el tiempo de reacción. Luego se deja enfriar en la mufla hasta 300°C y al aire hasta la temperatura ambiente para posterior molienda en molino de aros.

Las diferentes fases presentes en la hexaferrita obtenida se determinan por difracción de rayos X utilizando dos goniómetros modelos Siemens Kristalloflex 810 y Siemens D5000, dotados ambos de soporte informático para la recogida de datos. La morfología de las partículas se determinó mediante microscopía electrónica de barrido y la estructura de los productos óptimos mediante microscopía electrónica de transmisión. Por último, sus propiedades magnéticas se determinaron utilizando un magnetómetro de muestra vibrante (VSM, "Vibrating Sample Magnetometre").

4.4 SÍNTESIS DE HEXAFERRITA DE BARIO CON ÓXIDOS DE HIERRO COMERCIALES

Para determinar la influencia de las distintas variables y delimitar los intervalos de experimentación, se seleccionaron tres óxidos de hierro comerciales: goetita y magnetita, para comparar con los óxidos oxiprecipitados, y hematita, ya que se trata de la materia prima clásica en la industria. Sus fichas de difracción de rayos X se recogen en el Apéndice I; su composición, es la siguiente:

- a) goetita: $\alpha\text{-FeOOH} \geq 98\%$
 $\text{SO}_4^{2-} \leq 2\%$
 $\text{Al}_2\text{O}_3, \text{SiO}_2 < 1\%$
- b) magnetita: $\text{Fe}_3\text{O}_4 \geq 96\%$
 $\text{SO}_4^{2-} \leq 4\%$
 $\text{Al}_2\text{O}_3, \text{SiO}_2 < 1\%$
- c) hematita: $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3 \geq 90\%$
 $\text{MnO}_2 \approx 8\%$
 $\text{Al}_2\text{O}_3, \text{SiO}_2 < 2\%$

Se han realizado veintisiete series de experimentos de síntesis e hexaferrita (tablas 4.1 a 4.27) para estudiar la influencia de las distintas variables:

- *Materia prima de óxido de bario.*- Se ha experimentado con óxido de bario (BaO) y carbonato de bario (BaCO_3), ambos de calidad reactivo.
- *Líquido de molienda.*- Se ha trabajado con agua, por ser el líquido utilizado más corrientemente en la industria, y etanol, dada la baja solubilidad de las sales de bario en medios alcohólicos.
- *Temperatura de calcinación.*- Se ha estudiado su influencia entre 900° y 1.300°C , intervalo recomendado en la bibliografía.
- *Tiempo de calcinación.*- Como valor mínimo se ha tomado 30 minutos, ya que para valores inferiores no se puede asegurar la nucleación de la hexaferrita y, como máximo, 480 minutos.

- *Rampa de calefacción.*- Se han seleccionado las rampas de calcinación que se recogen en la figura 4.3, con velocidades de 20, 25 y 30 °/min.
- *Razón molar entre las materias primas de óxido de bario y óxido de hierro.*- Se han ensayado las razones molares en función del tipo de óxido de hierro empleado, según las reacciones que se adjuntan:
 - a) $\text{BaCO}_3/\alpha\text{-FeOOH}$: 1:11,8; 1:12,0 (estequeométrico); 1:12,2

$$12\alpha\text{-FeOOH} + \text{BaCO}_3 \longrightarrow \text{BaFe}_{12}\text{O}_{19} + \text{CO}_2 + 6\text{H}_2\text{O}$$
 - b) $\text{BaCO}_3/\text{Fe}_3\text{O}_4$: 1:3,9; 1:4,0 (estequeométrico); 1:4,1

$$4\text{Fe}_3\text{O}_4 + \text{BaCO}_3 + \text{O}_2 \longrightarrow \text{BaFe}_{12}\text{O}_{19} + \text{CO}_2$$
 - c) $\text{BaCO}_3/\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$: 1:5,9; 1:6,0 (estequeométrico); 1:6,1

$$6\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3 + \text{BaCO}_3 \longrightarrow \text{BaFe}_{12}\text{O}_{19} + \text{CO}_2$$

Para la presentación en las tablas de estas variables y de los resultados se ha utilizado la siguiente nomenclatura:

- EXP: número de experimento.
- MP_{Ba} : materia prima de óxido de bario.
- MP_{Fe} : materia prima de óxido férrico.
- Líquido: líquido de molienda utilizado.
- T: temperatura de calcinación (°C).
- t: tiempo, en minutos.
- Rampa: rampa de calefacción.
- $M_{\text{BaCO}_3}/M_{\alpha\text{-FeOOH}}$: relación molar de carbonato de bario a goetita.
- $M_{\text{BaCO}_3}/M_{\text{Fe}_3\text{O}_4}$: relación molar de carbonato de bario a magnetita.
- $M_{\text{BaCO}_3}/M_{\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3}$: relación molar de carbonato de bario a hematita.
- Fase: fase nucleada mayoritaria en el producto de reacción.
- H_c : campo coercitivo intrínseco (kA/m)
- M_r/M_s : relación de la imanación de remanencia a la imanación de saturación.

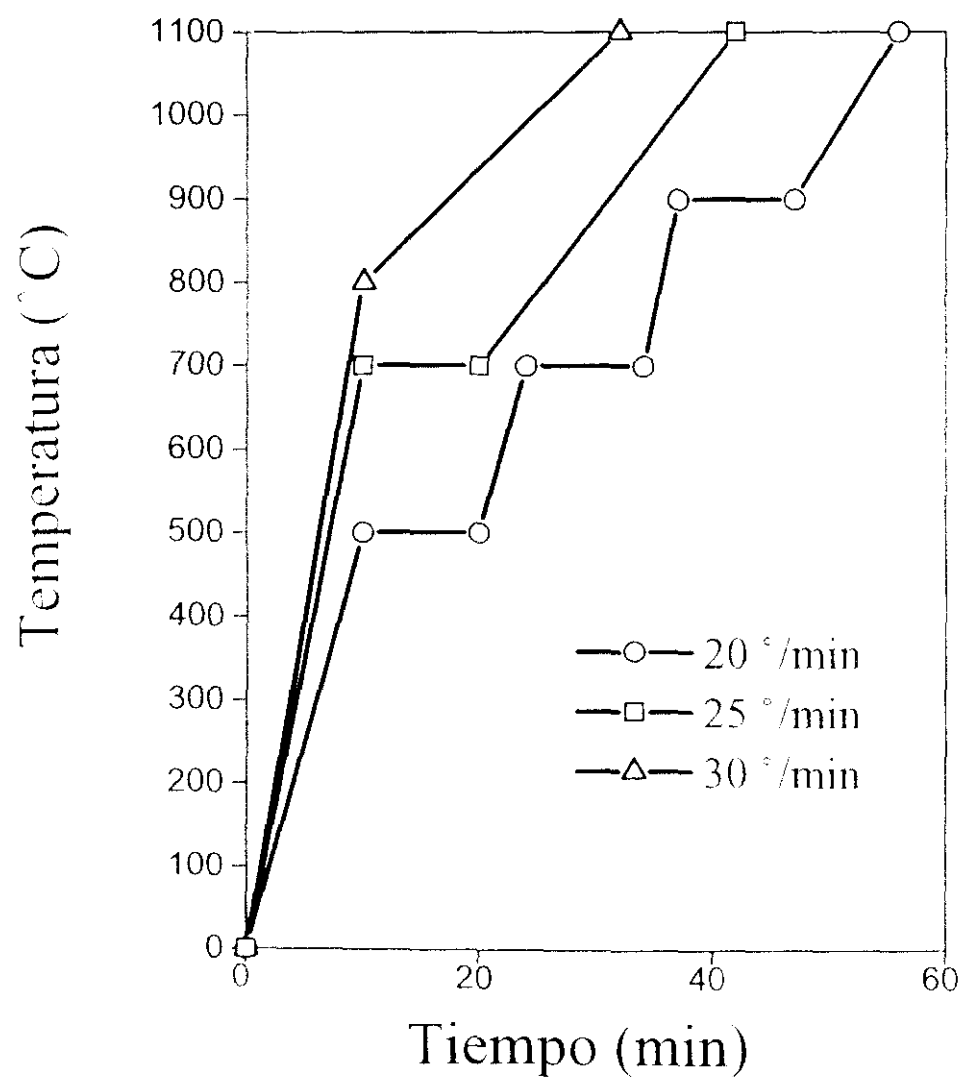


Figura 4.3. Rampas de calefacción en la síntesis de hexaferrita de bario con óxidos férricos comerciales

Tabla 4.1.- Ensayos de síntesis de hexaferrita de bario.
Influencia del líquido de molienda.

CONDICIONES DE OPERACION CONSTANTES: - $MP_{Ba} = BaCO_3$ - $MP_{Fe} = \alpha-FeOOH$ - $t = 240$ minutos					
EXP	VARIABLES		RESULTADOS		
	Líquido	T	Fase	mH_c	M_r/M_s
1.1	Agua	1200	$BaFe_{12}O_{19}$	84	0,35
1.2	Etanol	1200	$BaFe_{12}O_{19}$	191	0,49
1.3	-----	1200	$BaFe_{12}O_{19}$	103	0,41
1.4	Agua	1300	$BaFe_{12}O_{19}$	80	0,29
1.5	Etanol	1300	$BaFe_{12}O_{19}$	80	0,30

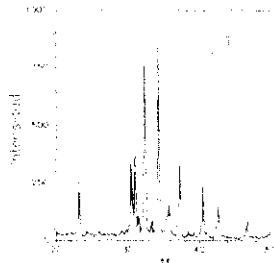
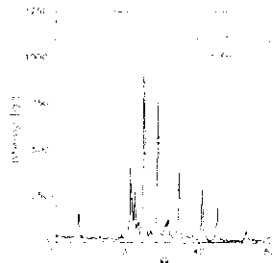
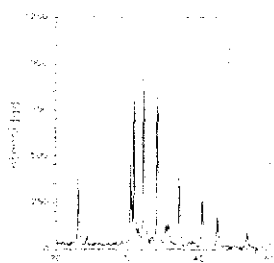
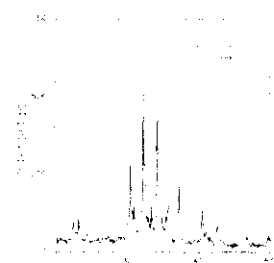
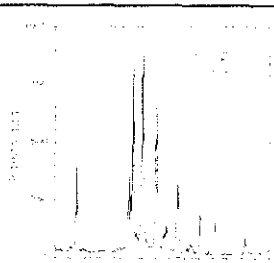
DIFRACTOGRAMAS DE LOS PRODUCTOS OBTENIDOS	
	
	
	

Tabla 4.2.- Ensayos de síntesis de hexaferrita de bario.
Influencia del líquido de molienda.

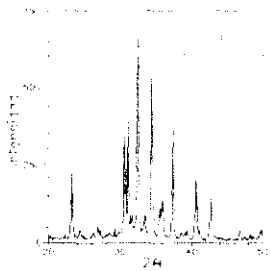
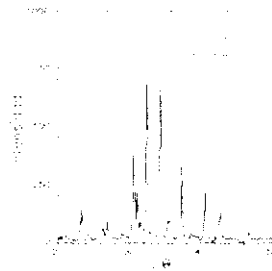
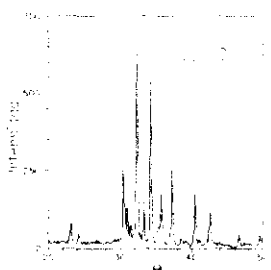
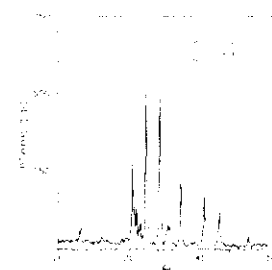
CONDICIONES DE OPERACION CONSTANTES: - $MP_{Ba} = BaCO_3$ - $MP_{Fe} = Fe_3O_4$ - $t = 240$ minutos					
EXP	VARIABLES		RESULTADOS		
	Líquido	T	Fase	mH_v	M_v/M
2.1	Agua	1200	$BaFe_{12}O_{19}$	175	0,46
2.2	Etanol	1200	$BaFe_{12}O_{19}$	223	0,48
2.3	Agua	1300	$BaFe_{12}O_{19}$	99	0,58
2.4	Etanol	1300	$BaFe_{12}O_{19}$	151	0,51
DIFRACTOGRAMAS DE LOS PRODUCTOS OBTENIDOS					
					
					

Tabla 4.3.- Ensayos de síntesis de hexaferrita de bario.
Influencia del líquido de molienda.

CONDICIONES DE OPERACION CONSTANTES: - $MP_{Ba} = BaCO_3$ - $MP_{Fe} = \alpha-Fe_2O_3$ - $t = 240$ minutos					
EXP	VARIABLES		RESULTADOS		
	Líquido	T	Fase	mH_c	M_t/M_s
3.1	Agua	1200	$BaFe_{12}O_{19}$	183	0,53
3.2	Etanol	1200	$BaFe_{12}O_{19}$	334	0,51
3.3	Agua	1300	$BaFe_{12}O_{19}$	64	0,25
3.4	Etanol	1300	$BaFe_{12}O_{19}$	84	0,31

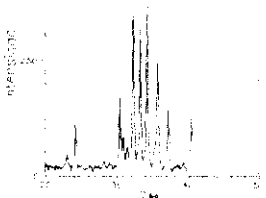
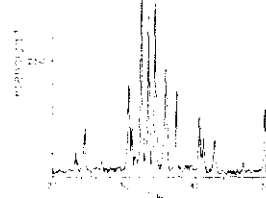
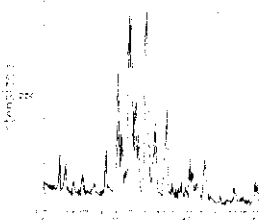
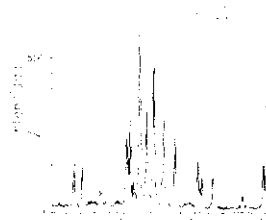
DIFRACTOGRAMAS DE LOS PRODUCTOS OBTENIDOS	
	
	

Tabla 4.4.- Ensayos de síntesis de hexaferrita de bario.
Selección de la materia prima de bario.

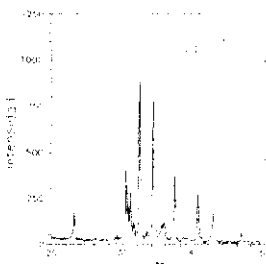
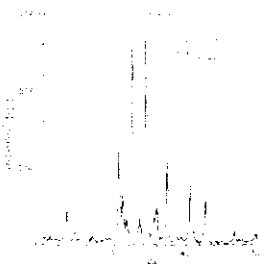
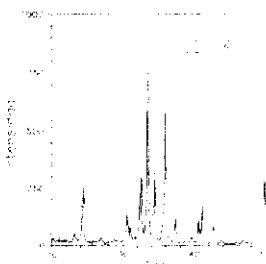
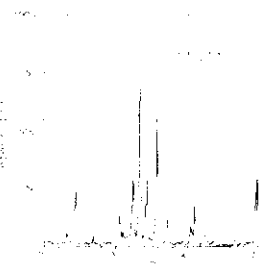
CONDICIONES DE OPERACION CONSTANTES: - Líquido: etanol - T= 1.200°C - MP _{Fe} = α -FeOOH					
EXP	VARIABLES		RESULTADOS		
	MP _{Ba}	t	Fase	mH _c	M _i /M _s
4.1	BaCO ₃	240	BaFe ₁₂ O ₁₉	191	0,49
4.2	BaCO ₃	480	BaFe ₁₂ O ₁₉	167	0,48
4.3	BaO	240	α -Fe ₂ O ₃	---	----
4.4	BaO	480	α -Fe ₂ O ₃	---	----
DIFRACTOGRAMAS DE LOS PRODUCTOS OBTENIDOS					
					
					

Tabla 4.5.- Ensayos de síntesis de hexaferrita de bario.
Selección de la materia prima de bario.

CONDICIONES DE OPERACION CONSTANTES: - Líquido: etanol - T= 1.200°C - $MP_{Fe} = Fe_3O_4$					
EXP	VARIABLES		RESULTADOS		
	MP_{Ba}	t	Fase	n, H_c	M_t/M_c
5.1	BaCO ₃	240	BaFe ₁₂ O ₁₉	175	0,46
5.2	BaCO ₃	480	BaFe ₁₂ O ₁₉	143	0,46
5.3	BaO	240	α -Fe ₂ O ₃	---	----
5.4	BaO	480	α -Fe ₂ O ₃	---	----

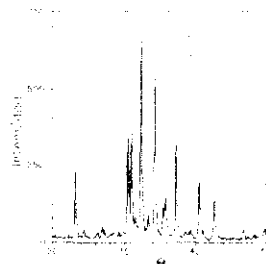
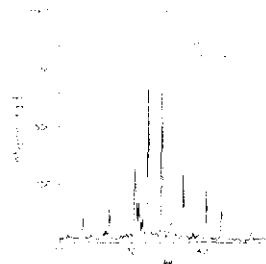
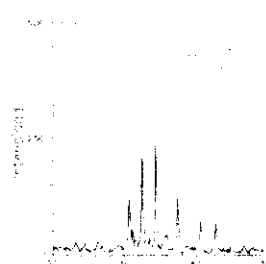
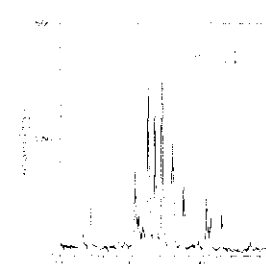
DIFRACTOGRAMAS DE LOS PRODUCTOS OBTENIDOS	
	
	

Tabla 4.6.- Ensayos de síntesis de hexaferrita de bario.
Selección de la materia prima de bario.

CONDICIONES DE OPERACION CONSTANTES: - Líquido: etanol - T= 1.200°C - $MP_{Fe} = \alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$					
EXP	VARIABLES		RESULTADOS		
	MP_{Ba}	t	Fase	mH_c	M_i/M_s
6.1	BaCO ₃	240	BaFe ₁₂ O ₁₉	334	0,51
6.2	BaCO ₃	480	BaFe ₁₂ O ₁₉	247	0,47
6.3	BaO	240	$\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$	---	----
6.4	BaO	480	$\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$	---	----

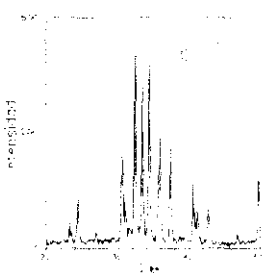
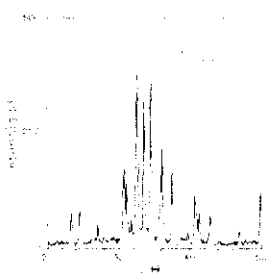
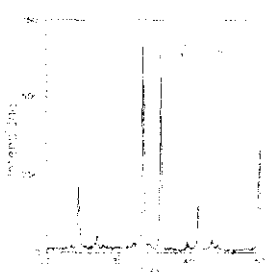
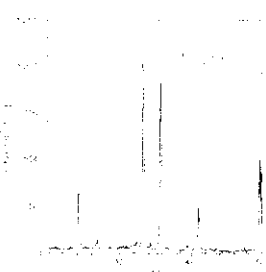
DIFRACTOGRAMAS DE LOS PRODUCTOS OBTENIDOS	
	
	

Tabla 4.7.- Ensayos de síntesis de hexaferrita de bario.
Selección de temperatura y tiempo de calcinación.

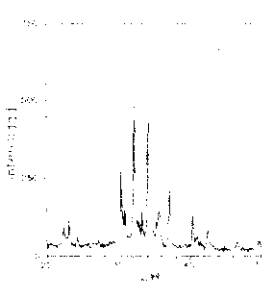
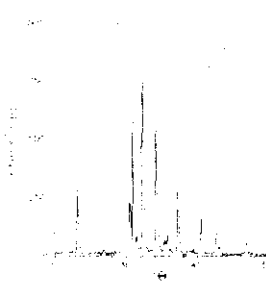
CONDICIONES DE OPERACION CONSTANTES: - Líquido: etanol - $MP_{Ba} = BaCO_3$ - $MP_{Fe} = \alpha-FeOOH$ - $T = 1.300^\circ C$				
EXP	t	RESULTADOS		
		Fase	mH_c	M_t/M_s
7.1	240	$BaFe_{12}O_{19}$	80	0,30
7.2	480	$BaFe_{12}O_{19}$	64	0,28
DIFRACTOGRAMAS DE LOS PRODUCTOS OBTENIDOS				
				

Tabla 4.8.- Ensayos de síntesis de hexaferrita de bario.
Selección de temperatura y tiempo de calcinación.

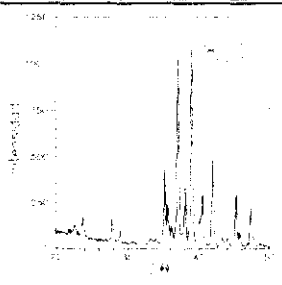
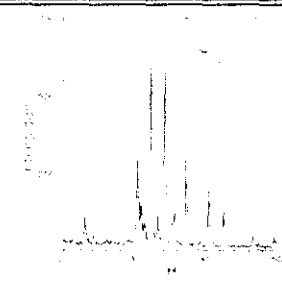
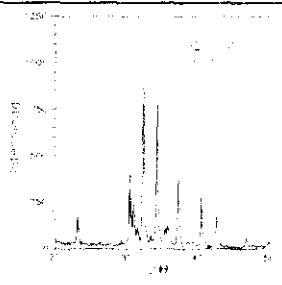
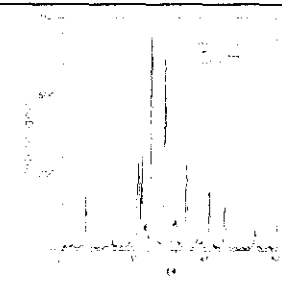
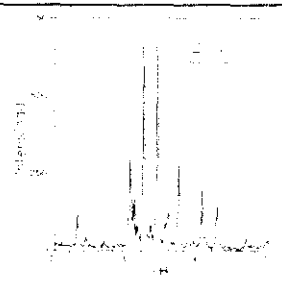
CONDICIONES DE OPERACION CONSTANTES: - Líquido: etanol - $MP_{Ba} = BaCO_3$ - $MP_{Fe} = \alpha-FeOOH$ - $T = 1.200^{\circ}C$				
EXP	t	RESULTADOS		
		Fase	mH_c	M_t/M_s
8.1	60	$BaFe_{12}O_{19}$	422	0,61
8.2	120	$BaFe_{12}O_{19}$	239	0,55
8.3	240	$BaFe_{12}O_{19}$	191	0,49
8.4	360	$BaFe_{12}O_{19}$	175	0,48
8.5	480	$BaFe_{12}O_{19}$	167	0,47
DIFRACTOGRAMAS DE LOS PRODUCTOS OBTENIDOS				
				
				
				

Tabla 4.9.- Ensayos de síntesis de hexaferrita de bario.
Selección de temperatura y tiempo de calcinación.

CONDICIONES DE OPERACION CONSTANTES: - Líquido: etanol - $MP_{Ba} = BaCO_3$ - $MP_{Fe} = \alpha-FeOOH$ - $T = 1.100^\circ C$				
EXP	t	RESULTADOS		
		Fase	mH_c	M_s/M_s
9.1	30	$BaFe_{12}O_{19}$	581	0,56
9.2	60	$BaFe_{12}O_{19}$	589	0,61
9.3	90	$BaFe_{12}O_{19}$	589	0,58
9.4	120	$BaFe_{12}O_{19}$	589	0,63
9.5	240	$BaFe_{12}O_{19}$	581	0,57

DIFRACTOGRAMAS DE LOS PRODUCTOS OBTENIDOS	

Tabla 4.10.- Ensayos de síntesis de hexaferrita de bario.
Selección de temperatura y tiempo de calcinación.

CONDICIONES DE OPERACION CONSTANTES: - Líquido: etanol				
- $MP_{Ba} = BaCO_3$				
- $MP_{Fe} = \alpha-FeOOH$				
- $T = 1.000^{\circ}C$				
EXP	t	RESULTADOS		
		Fase	mH_c	M_t/M_s
10.1	60	$BaFe_{12}O_{19}$	462	0,62
10.2	120	$BaFe_{12}O_{19}$	541	0,53
10.3	240	$BaFe_{12}O_{19}$	573	0,73

DIFRACTOGRAMAS DE LOS PRODUCTOS OBTENIDOS	

Tabla 4.11.- Ensayos de síntesis de hexaferrita de bario.
Selección de temperatura y tiempo de calcinación.

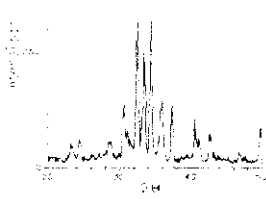
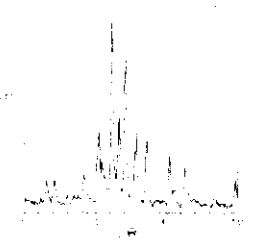
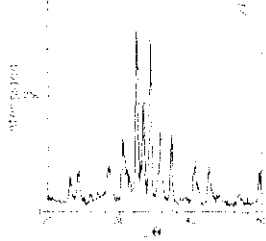
CONDICIONES DE OPERACION CONSTANTES: - Líquido: etanol - $MP_{Ba} = BaCO_3$ - $MP_{Fe} = \alpha-FeOOH$ - $T = 900^\circ C$				
EXP	t	RESULTADOS		
		Fase	mH_c	M_r/M_c
11.1	60	$BaFe_{12}O_{19}$	430	0,62
11.2	120	$BaFe_{12}O_{19}$	493	0,60
11.3	240	$BaFe_{12}O_{19}$	525	0,64
DIFRACTOGRAMAS DE LOS PRODUCTOS OBTENIDOS				
				
				

Tabla 4.12.- Ensayos de síntesis de hexaferrita de bario.
Selección de temperatura y tiempo de calcinación.

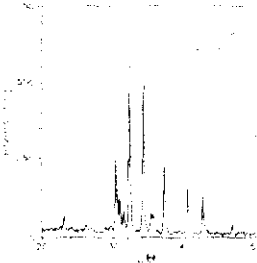
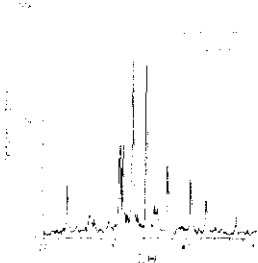
CONDICIONES DE OPERACION CONSTANTES: - Líquido: etanol - $MP_{Ba} = BaCO_3$ - $MP_{Fe} = Fe_3O_4$ - $T = 1.300^\circ C$				
EXP	t	RESULTADOS		
		Fase	mH_c	M_r/M_s
12.1	240	$BaFe_{12}O_{19}$	151	0,51
12.2	480	$BaFe_{12}O_{19}$	99	0,59
DIFRACTOGRAMAS DE LOS PRODUCTOS OBTENIDOS				
				

Tabla 4.13.- Ensayos de síntesis de hexaferrita de bario.
Selección de temperatura y tiempo de calcinación.

CONDICIONES DE OPERACION CONSTANTES: - Líquido: etanol - $MP_{Ba} = BaCO_3$ - $MP_{Fe} = Fe_3O_4$ - $T = 1.200^{\circ}C$				
EXP	t	RESULTADOS		
		Fase	mH_c	M_r/M_s
13.1	60	$BaFe_{12}O_{19}$	334	0,58
13.2	120	$BaFe_{12}O_{19}$	318	0,56
13.3	240	$BaFe_{12}O_{19}$	262	0,55
13.4	360	$BaFe_{12}O_{19}$	239	0,60
13.5	480	$BaFe_{12}O_{19}$	143	0,46

DIFRACTOGRAMAS DE LOS PRODUCTOS OBTENIDOS	

Tabla 4.14.- Ensayos de síntesis de hexaferrita de bario.
Selección de temperatura y tiempo de calcinación.

CONDICIONES DE OPERACION CONSTANTES: - Líquido: etanol - $MP_{Ba} = BaCO_3$ - $MP_{Fe} = Fe_3O_4$ - $T = 1.100^{\circ}C$				
EXP	t	RESULTADOS		
		Fase	mH_c	M_r/M_s
14.1	30	$BaFe_{12}O_{19}$	358	0,58
14.2	60	$BaFe_{12}O_{19}$	493	0,63
14.3	90	$BaFe_{12}O_{19}$	461	0,56
14.4	120	$BaFe_{12}O_{19}$	445	0,53
14.5	240	$BaFe_{12}O_{19}$	414	0,60

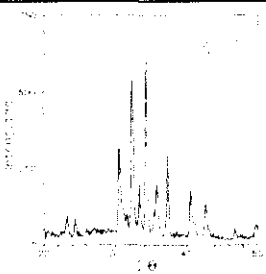
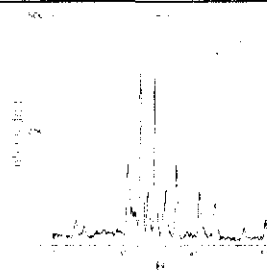
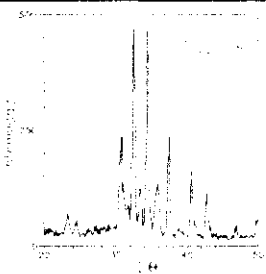
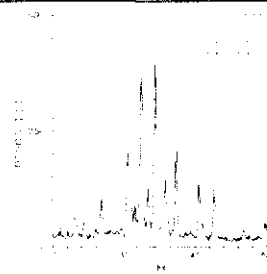
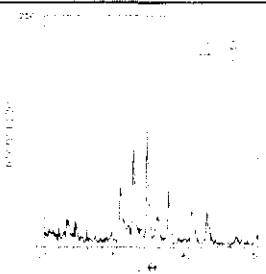
DIFRACTOGRAMAS DE LOS PRODUCTOS OBTENIDOS	
	
	
	

Tabla 4.15.- Ensayos de síntesis de hexaferrita de bario.
Selección de temperatura y tiempo de calcinación.

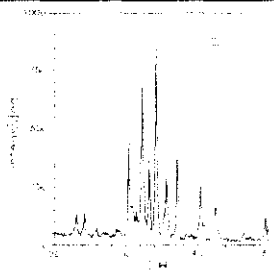
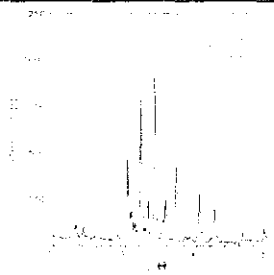
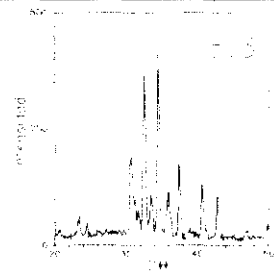
CONDICIONES DE OPERACION CONSTANTES: - Líquido: etanol - $MP_{Ba} = BaCO_3$ - $MP_{Fe} = Fe_3O_4$ - $T = 1.000^{\circ}C$				
EXP	t	RESULTADOS		
		Fase	H_c	M_r/M_s
15.1	60	$BaFe_{12}O_{19}$	350	0,57
15.2	120	$BaFe_{12}O_{19}$	344	0,55
15.3	240	$BaFe_{12}O_{19}$	446	0,57
DIFRACTOGRAMAS DE LOS PRODUCTOS OBTENIDOS				
				
				

Tabla 4.16.- Ensayos de síntesis de hexaferrita de bario.
Selección de temperatura y tiempo de calcinación.

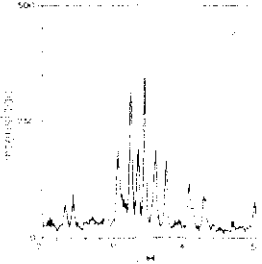
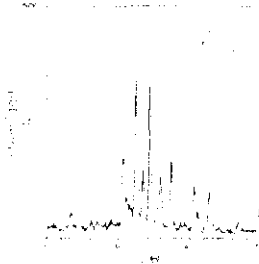
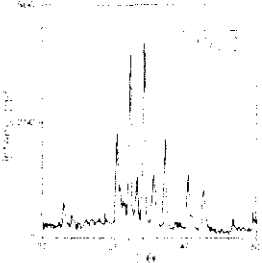
CONDICIONES DE OPERACION CONSTANTES: - Líquido: etanol - $MP_{Ba} = BaCO_3$ - $MP_{Fe} = Fe_3O_4$ - $T = 900^\circ C$				
EXP	t	RESULTADOS		
		Fase	mH_c	M_t/M_s
16.1	60	$BaFe_{12}O_{19}$	302	0,57
16.2	120	$BaFe_{12}O_{19}$	300	0,56
16.3	240	$BaFe_{12}O_{19}$	318	0,56
DIFRACTOGRAMAS DE LOS PRODUCTOS OBTENIDOS				
				
				

Tabla 4.17.- Ensayos de síntesis de hexaferrita de bario.
Selección de temperatura y tiempo de calcinación.

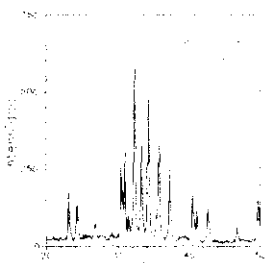
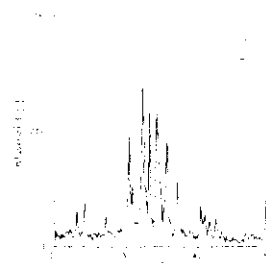
CONDICIONES DE OPERACION CONSTANTES: - Líquido: etanol - $MP_{Ba} = BaCO_3$ - $MP_{Fe} = \alpha-Fe_2O_3$ - $T = 1.300^\circ C$				
EXP	t	RESULTADOS		
		Fase	mH_c	M_r/M_s
17.1	240	$BaFe_{12}O_{19}$	95	0,31
17.2	480	$BaFe_{12}O_{19}$	80	0,34
DIFRACTOGRAMAS DE LOS PRODUCTOS OBTENIDOS				
				

Tabla 4.18.- Ensayos de síntesis de hexaferrita de bario.
Selección de temperatura y tiempo de calcinación.

CONDICIONES DE OPERACION CONSTANTES: - Líquido: etanol - $MP_{Ba} = BaCO_3$ - $MP_{Fe} = \alpha-Fe_2O_3$ - $T = 1.200^\circ C$				
EXP	t	RESULTADOS		
		Fase	$m H_c$	M_i/M_s
18.1	60	$BaFe_{12}O_{19}$	342	0,58
18.2	120	$BaFe_{12}O_{19}$	342	0,56
18.3	240	$BaFe_{12}O_{19}$	342	0,51
18.4	360	$BaFe_{12}O_{19}$	302	0,44
18.5	480	$BaFe_{12}O_{19}$	223	0,47

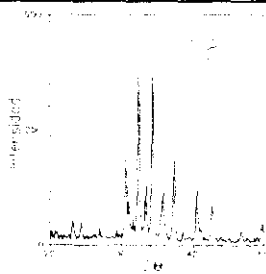
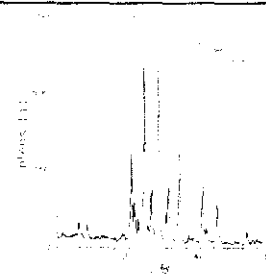
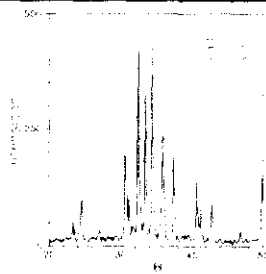
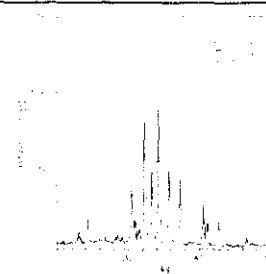
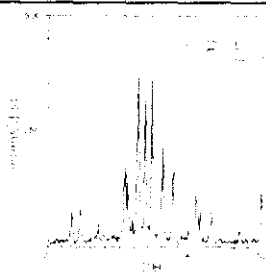
DIFRACTOGRAMAS DE LOS PRODUCTOS OBTENIDOS	
	
	
	

Tabla 4.19.- Ensayos de síntesis de hexaferrita de bario.
Selección de temperatura y tiempo de calcinación.

CONDICIONES DE OPERACION CONSTANTES: - Líquido: etanol - $MP_{Ba} = BaCO_3$ - $MP_{Fe} = \alpha-Fe_2O_3$ - $T = 1.100^\circ C$				
EXP	t	RESULTADOS		
		Fase	mH_c	M_t/M_s
19.1	30	$BaFe_{12}O_{19}$	350	0,56
19.2	60	$BaFe_{12}O_{19}$	358	0,56
19.3	90	$BaFe_{12}O_{19}$	358	0,56
19.4	120	$BaFe_{12}O_{19}$	358	0,56
19.5	240	$BaFe_{12}O_{19}$	334	0,58

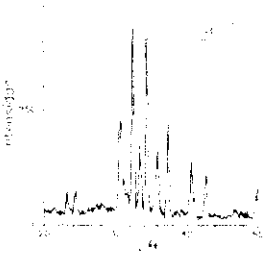
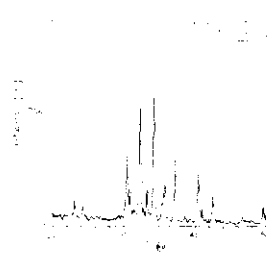
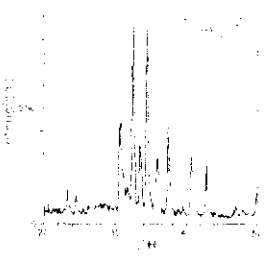
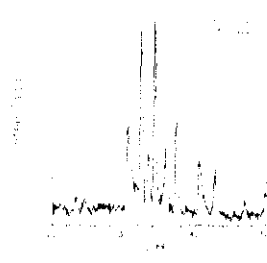
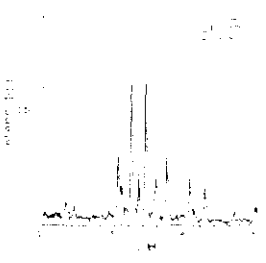
DIFRACTOGRAMAS DE LOS PRODUCTOS OBTENIDOS	
	
	
	

Tabla 4.20.- Ensayos de síntesis de hexaferrita de bario.
Selección de temperatura y tiempo de calcinación.

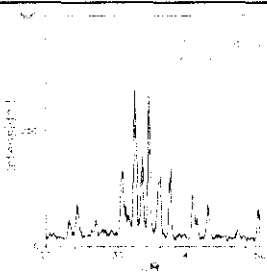
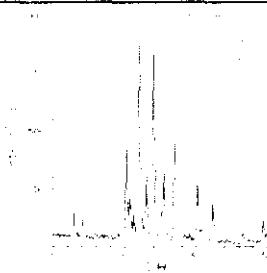
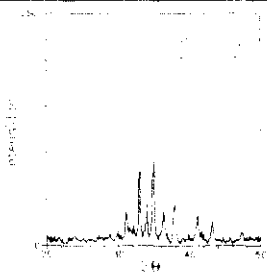
CONDICIONES DE OPERACION CONSTANTES: - Líquido: etanol - $MP_{Ba} = BaCO_3$ - $MP_{Fe} = \alpha-Fe_2O_3$ - $T = 1.000^\circ C$				
EXP	t	RESULTADOS		
		Fase	mH_c	M_r/M_s
20.1	60	$BaFe_{12}O_{19}$	271	0,48
20.2	120	$BaFe_{12}O_{19}$	271	0,50
20.3	240	$BaFe_{12}O_{19}$	294	0,53
DIFRACTOGRAMAS DE LOS PRODUCTOS OBTENIDOS				
				
				

Tabla 4.21.- Ensayos de síntesis de hexaferrita de bario.
Selección de temperatura y tiempo de calcinación.

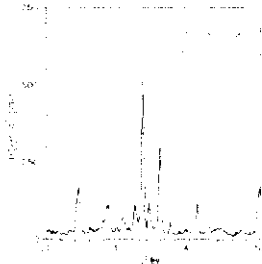
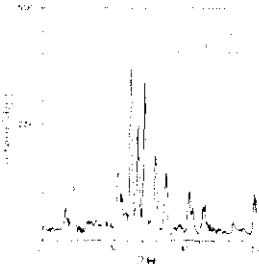
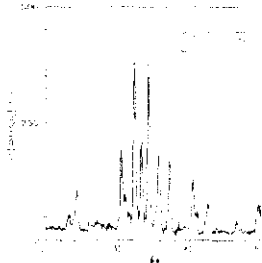
CONDICIONES DE OPERACION CONSTANTES: - Líquido: etanol - $MP_{Ba} = BaCO_3$ - $MP_{Fe} = \alpha-Fe_2O_3$ - $T = 900^\circ C$				
EXP	t	RESULTADOS		
		Fase	mH_s	M_s/M_t
21.1	60	$\alpha-Fe_2O_3$	---	----
21.2	120	$BaFe_{12}O_{19}$	247	0,55
21.3	240	$BaFe_{12}O_{19}$	271	0,59
DIFRACTOGRAMAS DE LOS PRODUCTOS OBTENIDOS				
				
				

Tabla 4.22.- Ensayos de síntesis de hexaferrita de bario.
Selección de la rampa de calcinación.

CONDICIONES DE OPERACION CONSTANTES: - Líquido: etanol - $MP_{Ba} = BaCO_3$ - $MP_{Fe} = \alpha-FeOOH$ - $T = 1.100^{\circ}C$ - $t = 60 \text{ min}$				
EXP	Rampa	RESULTADOS		
		Fase	mH_c	M_r/M_s
22.1	20	$BaFe_{12}O_{19}$	589	0,58
22.2	25	$BaFe_{12}O_{19}$	589	0,61
22.3	30	$BaFe_{12}O_{19}$	581	0,59

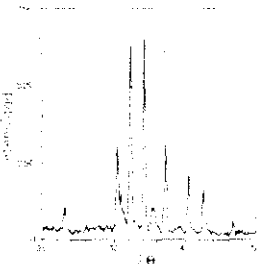
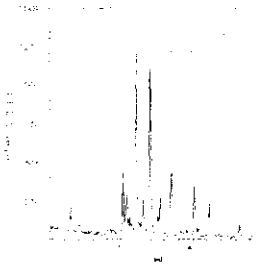
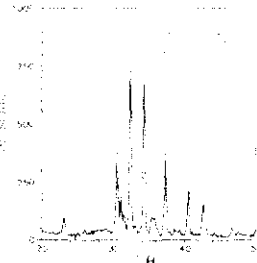
DIFRACTOGRAMAS DE LOS PRODUCTOS OBTENIDOS	
	
	

Tabla 4.23.- Ensayos de síntesis de hexaferrita de bario.
Selección de la rampa de calcinación.

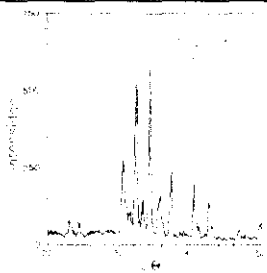
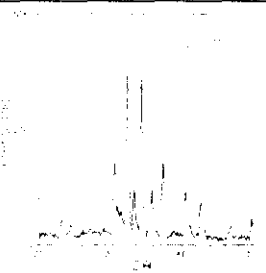
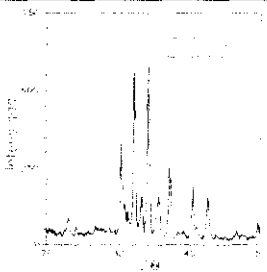
CONDICIONES DE OPERACION CONSTANTES: - Líquido: etanol - $MP_{Ba} = BaCO_3$ - $MP_{Fe} = Fe_3O_4$ - $T = 1.100^\circ C$ - $t = 60 \text{ min}$				
EXP	Rampa	RESULTADOS		
		Fase	mH_c	M_r/M_s
23.1	20	$BaFe_{12}O_{19}$	489	0,59
23.2	25	$BaFe_{12}O_{19}$	493	0,60
23.3	30	$BaFe_{12}O_{19}$	493	0,57
DIFRACTOGRAMAS DE LOS PRODUCTOS OBTENIDOS				
				
				

Tabla 4.24.- Ensayos de síntesis de hexaferrita de bario.
Selección de la rampa de calcinación.

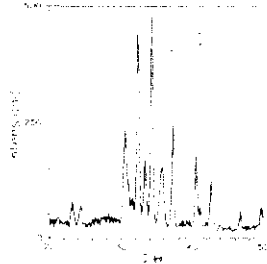
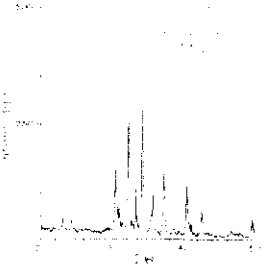
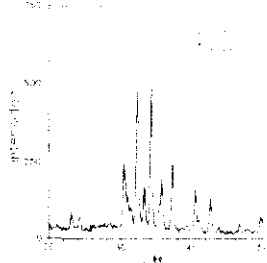
CONDICIONES DE OPERACION CONSTANTES: - Líquido: etanol - $MP_{Ba} = BaCO_3$ - $MP_{Fe} = \alpha-Fe_2O_3$ - $T = 1.100^\circ C$ - $t = 60 \text{ min}$				
EXP	Rampa	RESULTADOS		
		Fase	mH_c	M_i/M_n
24.1	20	$BaFe_{12}O_{19}$	345	0,58
24.2	25	$BaFe_{12}O_{19}$	358	0,56
24.3	30	$BaFe_{12}O_{19}$	350	0,56
DIFRACTOGRAMAS DE LOS PRODUCTOS OBTENIDOS				
				
				

Tabla 4.25.- Ensayos de síntesis de hexaferrita de bario.
Selección de la razón molar α -FeOOH a BaCO_3 .

CONDICIONES DE OPERACION CONSTANTES: - Líquido: etanol - $\text{MP}_{\text{Ba}} = \text{BaCO}_3$ - $T = 1.100^\circ\text{C}$ - $t = 60 \text{ min}$ - Rampa = $25^\circ/\text{min}$				
EXP	$M_{\text{BaCO}_3}/M_{\alpha\text{-FeOOH}}$	RESULTADOS		
		Fase	mH	M_r/M_s
25.1	1:11,8	$\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$	590	0,58
25.2	1:12,0	$\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$	589	0,61
25.3	1:12,2	$\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$	595	0,58

DIFRACTOGRAMAS DE LOS PRODUCTOS OBTENIDOS	

Tabla 4.26.- Ensayos de síntesis de hexaferrita de bario.
Selección de la razón molar Fe_3O_4 a BaCO_3 .

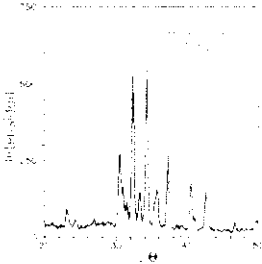
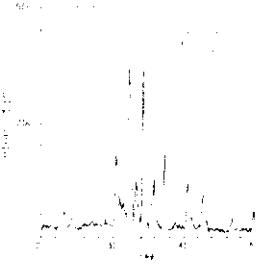
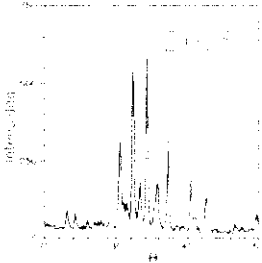
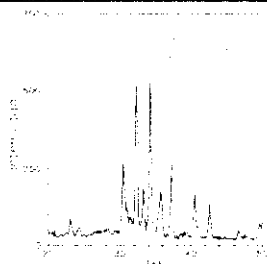
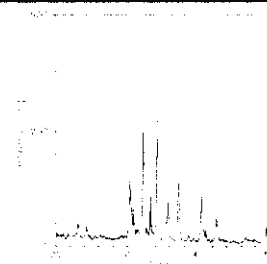
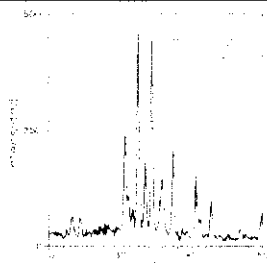
CONDICIONES DE OPERACION CONSTANTES: - Líquido: etanol - $\text{MP}_{\text{Ba}} = \text{BaCO}_3$ - $T = 1.100^\circ\text{C}$ - $t = 60 \text{ min}$ - Rampa = $25^\circ/\text{min}$				
EXP	$M_{\text{BaCO}_3}/M_{\text{Fe}_3\text{O}_4}$	RESULTADOS		
		Fase	mH_c	M_i/M_s
26.1	1:3,9	$\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$	477	0,59
26.2	1:4,0	$\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$	493	0,60
26.3	1:4,1	$\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$	465	0,58
DIFRACTOGRAMAS DE LOS PRODUCTOS OBTENIDOS				
				
				

Tabla 4.27.- Ensayos de síntesis de hexaferrita de bario.
Selección de la razón molar $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ a BaCO_3 .

CONDICIONES DE OPERACION CONSTANTES: - Líquido: etanol - $\text{MP}_{\text{Ba}} = \text{BaCO}_3$ - $T = 1.100^\circ\text{C}$ - $t = 60 \text{ min}$ - Rampa: $25^\circ/\text{min}$				
EXP	$M_{\text{BaCO}_3}/M_{\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3}$	RESULTADOS		
		Fase	mH_c	M_r/M_s
27.1	1:5,9	$\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$	342	0,58
27.2	1:6,0	$\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$	358	0,56
27.3	1:6,1	$\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$	334	0,56
DIFRACTOGRAMAS DE LOS PRODUCTOS OBTENIDOS				
				
				

4.4.1 DEFINICION DEL LIQUIDO DE MOLIENDA

En las tablas 4.1, 4.2 y 4.3 se presentan los resultados obtenidos en las series de experimentos realizadas para elegir el líquido de molienda óptimo. En la figura 4.4 se muestran dichos resultados representando el campo coercitivo y la relación entre la imanación de remanencia y la imanación de saturación frente a la temperatura, utilizando como tercer parámetro el líquido de molienda.

Se observa que el empleo de etanol mejora el campo coercitivo de las hexaferritas obtenidas; en cambio, se obtienen razones de imanación de remanencia a imanación de saturación con la misma tendencia y muy próximas en todos los casos, para cualquiera de las materias primas de óxido de hierro. Al aumentar la temperatura de calcinación se reduce la diferencia en el valor del campo coercitivo para los productos obtenidos empleando etanol y agua, llegando a ser coincidente cuando se utiliza goetita como materia prima.

Estos efectos pueden explicarse por la diferente solubilidad de las sales de bario en ambos medios: el carbonato de bario es ligeramente soluble en agua, pero muy insoluble en etanol; por lo tanto, cuando se utiliza agua, parte del carbonato de bario se disolverá durante la molienda. Al secar la suspensión final, la mayor parte del carbonato disuelto se depositará sobre la torta de polvo precursor, obteniéndose una fase de sal de bario segregada de la mezcla íntima de óxido de hierro-carbonato de bario. Durante la calcinación, el óxido férreo se transformará previamente en $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ y reaccionará con el carbonato de bario que se encuentra en la mezcla para producir hexaferrita; pero al encontrarse en defecto la sal bárica, el óxido de hierro en exceso debe reaccionar con la fase segregada de sal de bario. Este fenómeno implica que la hexaferrita obtenida pueda ser defectuosa estequiométricamente en bario o que se obtenga una mezcla de ferrita tipo M con $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ (fase más estable del óxido

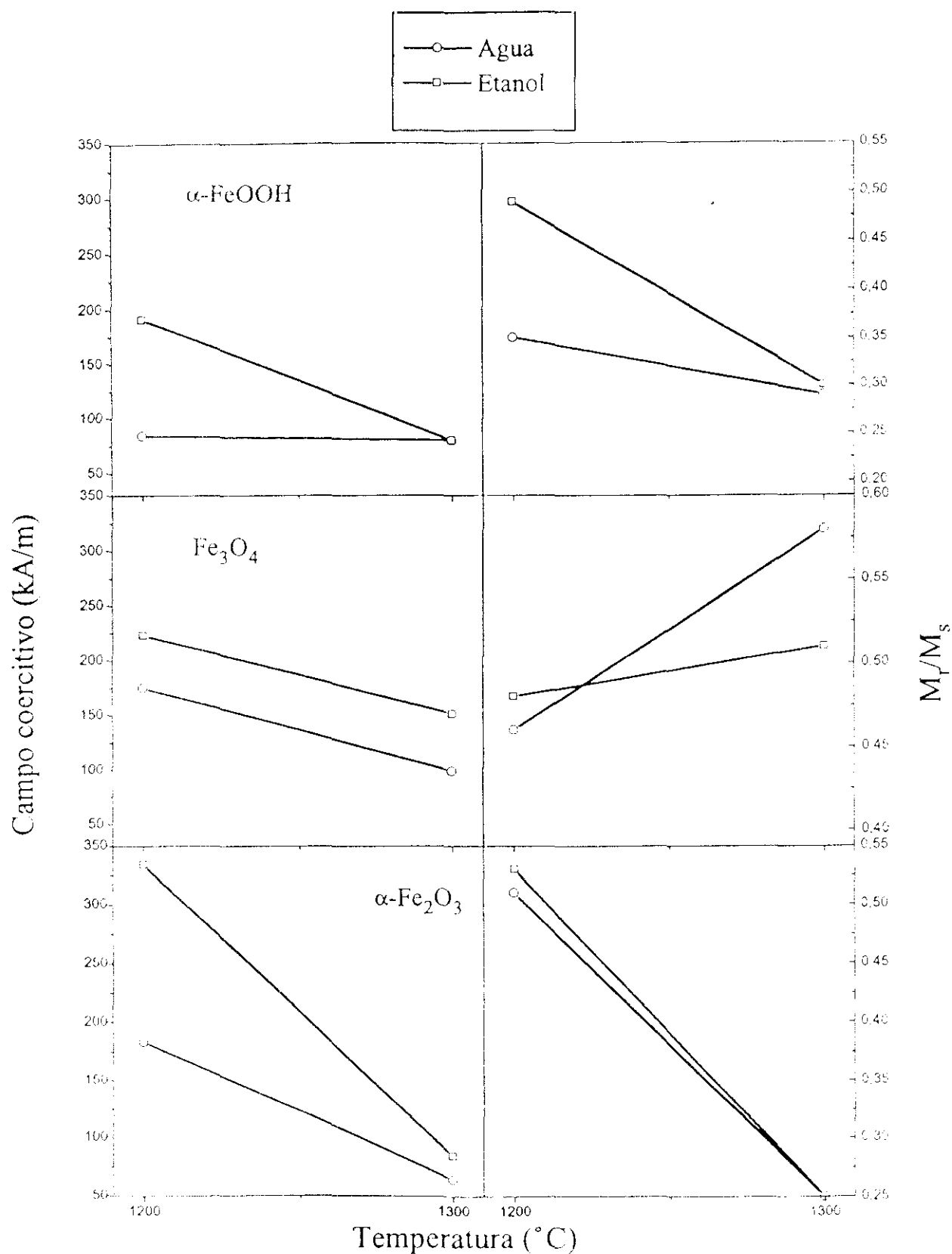


Figura 4.4.- Influencia de líquido de molienda sobre las propiedades de las hexaferritas

férrico a esta temperatura y a la que evolucionan todos los óxidos de hierro por calcinación oxidante), produciendo en ambos casos un descenso de la coercitividad del producto final. Los difractogramas de los productos obtenidos utilizando goetita y magnetita vienen a confirmar esta teoría, puesto que la intensidad del pico característico de la hematita (correspondiente a un espaciado $d_{hkl} = 2,69 \text{ \AA}$) es mayor para los productos sintetizados empleando agua como mezclador que para los producidos con etanol, llegando a desaparecer en algunos casos (ensayos 1.5, 2.2 y 2.4).

Al aumentar la temperatura de calcinación mejora la migración de ambos cationes en la mezcla sólida produciéndose, además, la cristalización de partículas de mayor tamaño con menor coercitividad, ya que varía el mecanismo de generación pasando a ser por desplazamiento de paredes en vez de rotación coherente. Ambos efectos provocan que los campos coercitivos alcanzados con ambos líquidos mezcladores sean muy similares, aunque ligeramente mejores para el etanol.

Por otro lado, según los difractogramas recogidos en la tabla 4.3 y como se aprecia en la figura 4.5, donde se representa la intensidad de difracción del pico característico de la hexaferrita de bario ($d_{hkl} = 2,77 \text{ \AA}$) en función del óxido de hierro utilizado, la hematita como materia prima es menos reactiva que los otros óxidos férreos estudiados ya que, para todos los casos ensayados, se obtiene siempre una mezcla de hexaferrita y hematita como producto final. Esta tendencia encuentra probablemente su explicación en el alto contenido en impurezas (MnO_2 , Al_2O_3 y SiO_2) de la materia prima inicial.

Los mejores resultados alcanzados utilizando etanol, aconsejan este líquido mezclador para el desarrollo de la investigación.

En la tabla 4.1, se observa que la molienda en seco (ensayo 1.3) proporciona productos con coercitividad menor que los obtenidos utilizando etanol, pero similares a los preparados con agua como líquido mezclador; no obstante, al examinar el difractograma correspondiente a esta hexaferrita, se observa que no aparecen las intensidades relativas características de la hexaferrita de bario (apéndice I), lo que supone que este producto presenta algún defecto estructural que inhabilita la molienda en seco para nuestro proceso de síntesis, ya que no asegura la homogeneidad y calidad de los productos.

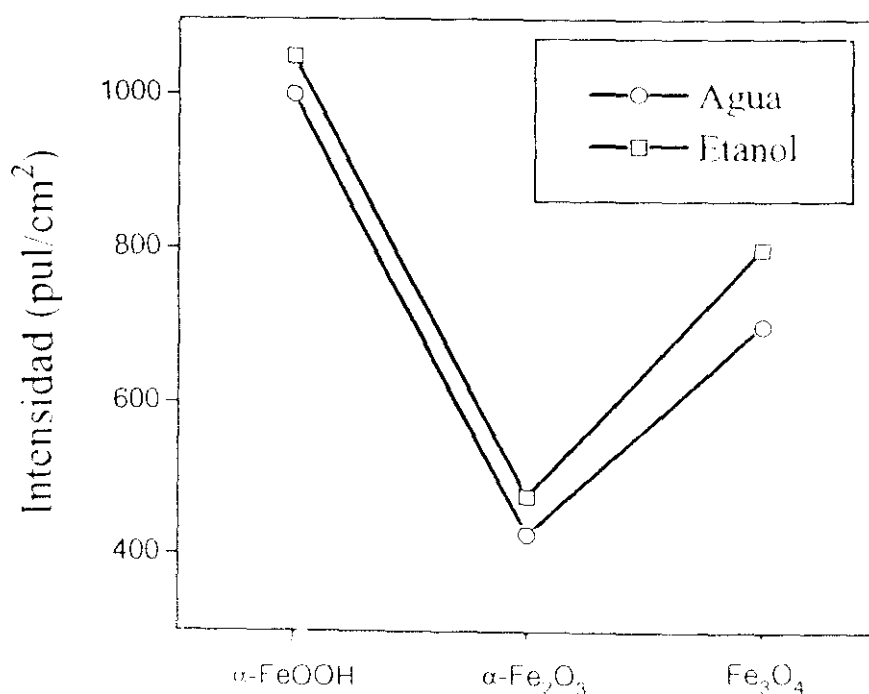


Figura 4.5.- Propiedades de las hexaferritas obtenidas en función del líquido de molienda y la materia prima de óxido de hierro.

4.4.2 DEFINICION DE LA MATERIA PRIMA DE OXIDO DE BARIO

Se realizaron las tres series de experimentos que se recogen en las tablas 4.4, 4.5 y 4.6. Se experimentó con dos compuestos de bario: carbonato, que es el comúnmente utilizado en la industria, y óxido, que se considera constituyente de la ferrita tipo M (cuya fórmula puede expresarse como $\text{BaO} \cdot 6\text{Fe}_2\text{O}_3$). Se mantuvo constante la temperatura de calcinación a 1.200°C , porque valores superiores producen la caída de la coercitividad del producto final, como se concluyó en el apartado anterior.

Cuando se utiliza óxido bórico, la fase predominante en todos los productos es el $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$, lo que indica que la reacción de formación de hexaferrita no se ha producido, evolucionando las materias primas de hierro a $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$. Este fenómeno se debe a que durante la molienda se produce la segregación de la mayor parte del óxido de bario, lo que hace imposible el desarrollo de la posterior reacción térmica.

No obstante, con los difractogramas, se confirma que la hematita es la menos reactiva de las tres materias primas de hierro, ya que en los espectros correspondientes a los productos obtenidos a partir de este óxido (tabla 4.6) no se encuentran los picos característicos de la hexaferrita de bario ($d_{hkl} = 2,62 \text{ \AA}$ y $d_{hkl} = 2,77 \text{ \AA}$), que sí aparecen para los productos de los ensayos realizados con goetita y magnetita.

Por las razones expuestas se eligió el carbonato de bario como materia prima fuente de óxido de bario.

4.4.3 OPTIMACION DE LA TEMPERATURA Y TIEMPO DE CALCINACION

Goetita ($\alpha\text{-FeOOH}$) como materia prima comercial.- Se realizaron los ensayos recogidos en las tablas 4.7 a 4.11, a partir de cuyos datos se representa la figura 4.6, donde se muestra el campo coercitivo frente a tiempo y temperatura. Las curvas de nivel correspondientes a dicha superficie de respuesta se representan en la figura 4.7.

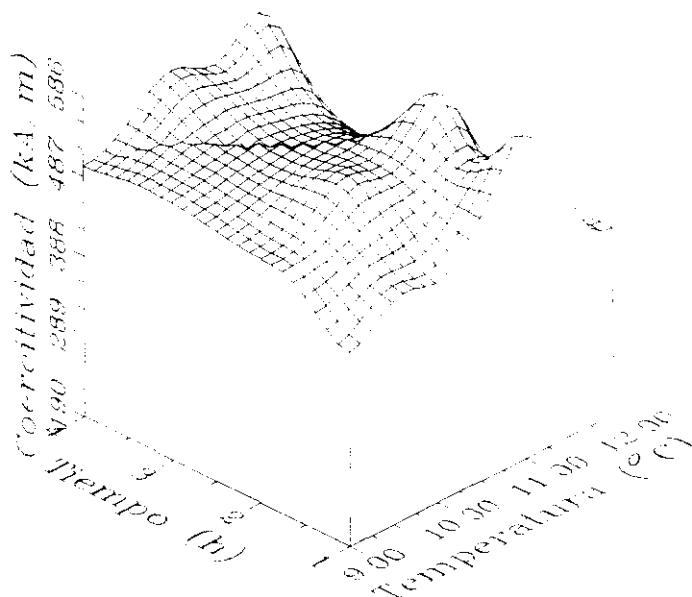


Figura 4.6.- Representación tridimensional del campo coercitivo de los productos de síntesis de hexaferrita de bario utilizando α -FeOOH comercial

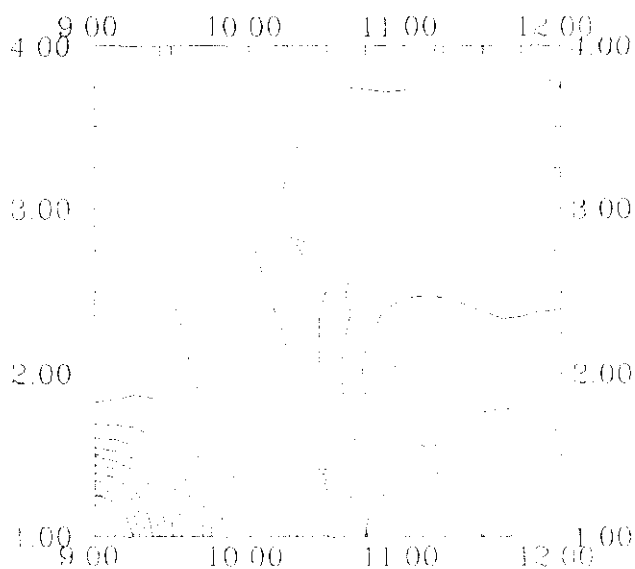


Figura 4.7.- Curvas de nivel obtenidas de la representación tridimensional del campo coercitivo de los productos de síntesis de hexaferrita de bario utilizando α -FeOOH comercial

En todos los ensayos desarrollados a 900°C se sintetizan mezclas de $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ con $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$, aunque la fase mayoritaria sea la primera, según se observa en los difractogramas de dichos productos. No obstante, al aumentar el tiempo de reacción, la cantidad de óxido de hierro formado va disminuyendo, aumentando la de hexaferrita, hecho que implica el aumento de coercitividad que se recoge en las figuras 4.6 y 4.7.

El aumento de temperatura a 1.000°C mejora la síntesis de hexaferrita, nucleándose en menor medida la hematita y obteniéndose, en consecuencia, mayores valores de coercitividad.

Es a 1.100°C cuando se alcanza el valor óptimo de campo coercitivo porque el tamaño de partícula sintetizado se aproxima al de partícula monodominio con lo que el mecanismo de generación de campo coercitivo responde al de rotación coherente que proporciona mayores coercitividades.

Al aumentar la temperatura hasta 1.200°C el campo coercitivo decrece rápidamente, alcanzando su valor mínimo para 1.300°C. Esta tendencia se debe se forman partículas de mayor tamaño y al sinterizado de los cristales, con lo que el mecanismo de coercitividad pasa a ser por desplazamiento de paredes que genera campos coercitivos de menor valor.

En la figura 4.8, donde se recogen las micrografías de los productos obtenidos para las cinco temperaturas de trabajo con el mismo tiempo de reacción (240 minutos), se corrobora como a partir de 1.200°C se forman mayores partículas. Por debajo de este valor, se observa un tamaño de partícula cercano a 1 μm , es decir, muy similar al de partícula monodominio.

En cuanto al tiempo de reacción, como era de esperar, presenta una influencia muy ligada a la temperatura. Así, a las temperaturas de 900° y 1.000°C la coercitividad se incrementa al aumentar el tiempo de reacción porque la cristalización de la hexaferrita va produciéndose paulatinamente. A 1.100°C,

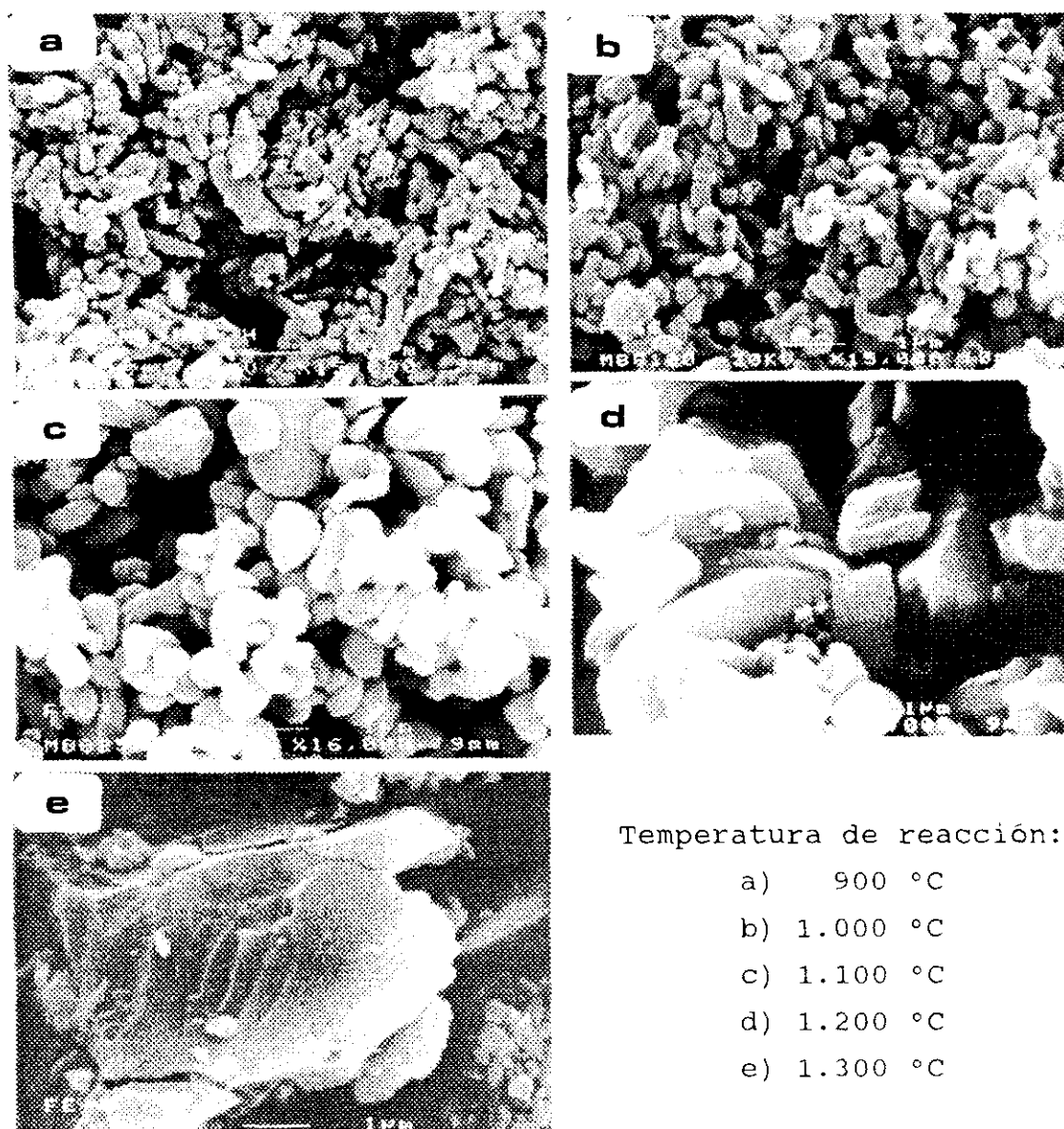


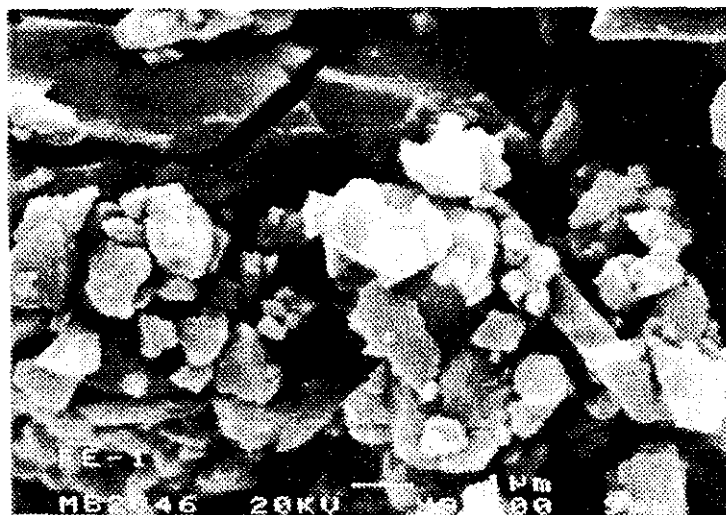
Figura 4.8.- Micrografías de los productos obtenidos en la síntesis de hexaferrita de bario utilizando α -FeOOH comercial y tiempo de reacción de 240 minutos.

temperatura óptima de calcinación, para 30 minutos ya se alcanza un alto valor de campo coercitivo, aunque ligeramente inferior al obtenido para 60, 90 y 120 minutos y, en todos los casos, se nuclea hematita en pequeña cantidad e incluso no aparece. Se considera óptimo el tiempo de calcinación de 60 minutos, ya que, aunque el pequeño aumento en la coercitividad no justifica la duplicación del tiempo de reacción, asegura que se ha producido totalmente la reacción. Para 240 minutos ya se produce un ligero descenso de la coercitividad debido al crecimiento de partícula de hexaferrita.

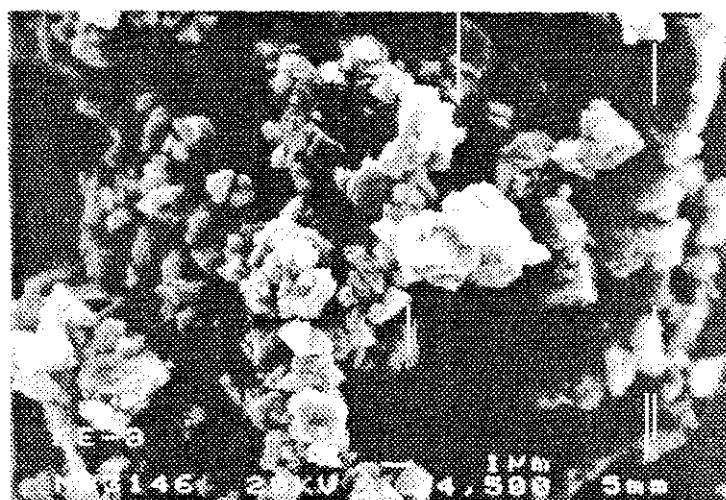
A 1.200°C y 60 minutos se obtienen hexaferritas de peor campo coercitivo y, al aumentar el tiempo, la coercitividad disminuye apreciablemente por aumento del tamaño de partícula. Este efecto se observa claramente en la figura 4.9, donde se muestran tres micrografías de las hexaferritas sintetizadas a 1200°C y 240, 360 y 480 minutos. El mismo efecto se observa para la temperatura de 1.300°C

Por otro lado, la relación de imanación de remanencia a imanación de saturación se encuentra alrededor de 0,6 para todos los ensayos realizados hasta 1.200°C. A partir de esta temperatura comienza a disminuir progresivamente; el valor mínimo se alcanza para la temperatura y el tiempo de calcinación más altos. Este hecho informa que las partículas obtenidas presentan mayores imperfecciones incidiendo negativamente en la calidad del producto final.

Magnetita (Fe_3O_4) como materia prima comercial..- En las tablas 4.12 a 4.16 se recogen los resultados correspondientes a las series de experimentos realizadas utilizando magnetita como materia prima comercial. En las figuras 4.10 y 4.11 se presentan la superficie de respuesta y las curvas de nivel obtenidas al representar tridimensionalmente dichos resultados.



t= 240 min



t= 360 min



t= 480 min

Figura 4.9.- Micrografías de los productos obtenidos en la síntesis de hexaferrita de bario utilizando α -FeOOH comercial y temperatura de 1200°C.

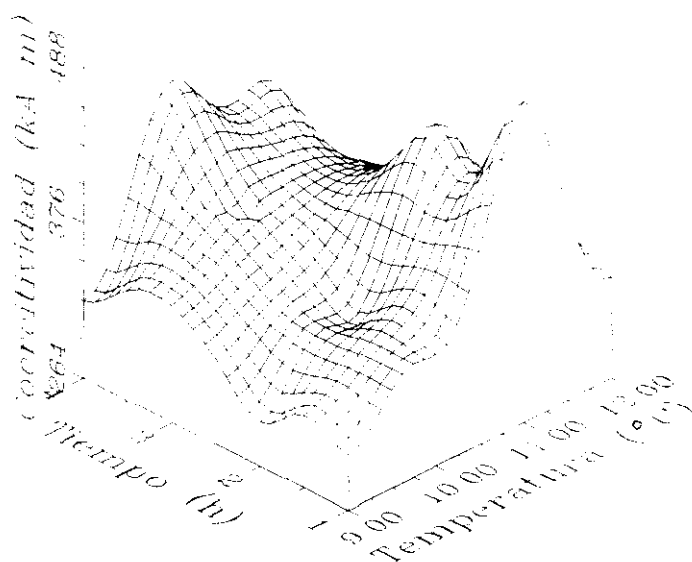


Figura 4.10.- Representación tridimensional del campo coercitivo de los productos de síntesis de hexaferrita de bario utilizando Fe_3O_4 comercial

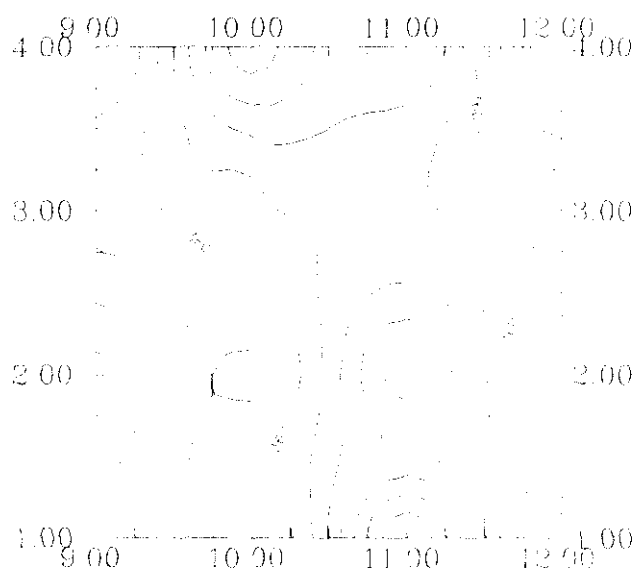


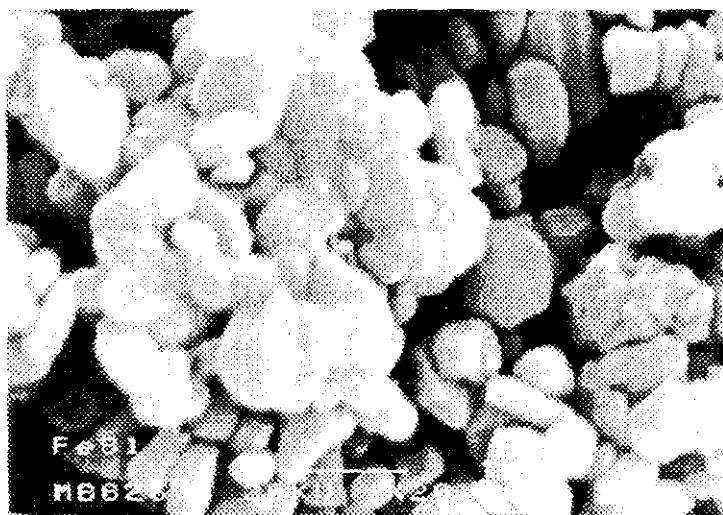
Figura 4.11.- Curvas de nivel obtenidas de la representación tridimensional del campo coercitivo de los productos de síntesis de hexaferrita de bario utilizando Fe_3O_4 comercial

Se observan los mismos efectos discutidos para el caso de la experimentación con goetita. A 900° y 1.000°C, la coercitividad va aumentando con el tiempo, según se va formando más hexaferrita tipo M y de mayor calidad. El máximo se alcanza para 1.100°C y 60 minutos como condiciones de reacción, valores para los que se consigue el tamaño de partícula adecuado; sin embargo, al aumentar el tiempo, la coercitividad disminuye, debido a la formación de partículas de mayor tamaño. Finalmente, para las temperaturas más altas se sintetizan ferritas de bario de peor calidad, ya que varía el mecanismo de generación de la coercitividad al aumentar el tamaño de partícula. En la figura 4.12 se presentan tres micrografías donde se aprecia claramente el aumento del tamaño de partícula con la temperatura.

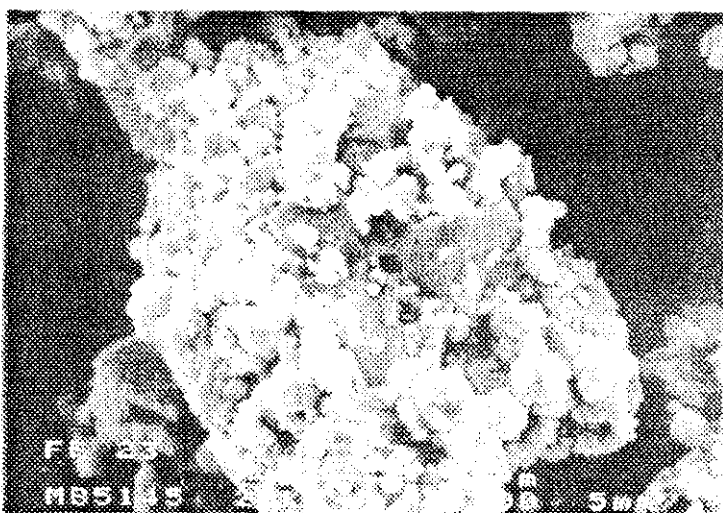
Las razones de imanación de remanencia a saturación de los productos sintetizados con Fe_3O_4 comercial oscilan alrededor de 0,57, incluso para las condiciones de reacción más extremas (1.300°C y 480 minutos), lo que garantiza que las hexaferritas que poseen menor campo coercitivo presentan un buen comportamiento frente a campos externos, siendo más amplio su rango de aplicación.

Hematita ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$) como materia prima comercial.- En las tablas 4.17 a 4.21 se recogen los resultados experimentales obtenidos en las series de ensayos que se realizaron con el fin de seleccionar el tiempo y la temperatura óptimos de calcinación para la síntesis de hexaferrita de bario. Con ellos se construyen la representación tridimensional y sus correspondientes curvas de nivel del campo coercitivo frente a las dos variables a optimar que se recogen en las figuras 4.13 y 4.14.

Para este óxido férreo se vuelve a alcanzar el óptimo de calidad de la hexaferrita a 1.100°C y 60 minutos de reacción, pero la coercitividad alcanzada (358 kA/m) es similar a la que presentan los productos sintetizados a 1.200°C (342 kA/m), no produciéndose la fuerte caída que ocurre para los otros óxidos



T= 1.100°C



T= 1.200°C



T= 1.300°C

Figura 4.12.- Micrografías de los productos obtenidos en la síntesis de hexaferrita de bario utilizando Fe_2O_3 comercial y tiempo de reacción de 240 minutos.

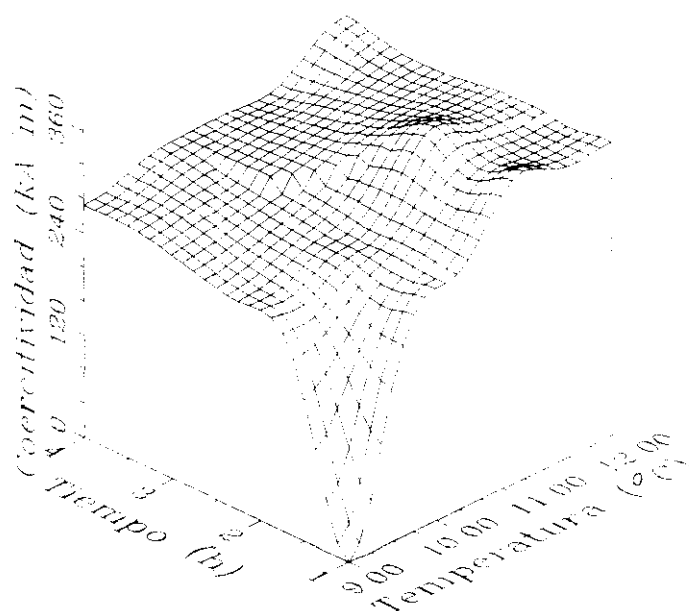


Figura 4.13.- Representación tridimensional del campo coercitivo de los productos de síntesis de hexaferrita de bario utilizando $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ comercial

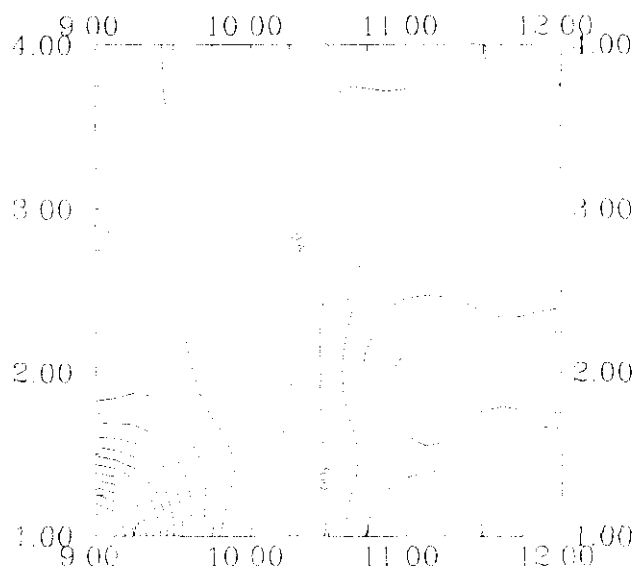


Figura 4.14.- Curvas de nivel obtenidas de la representación tridimensional del campo coercitivo de los productos de síntesis de hexaferrita de bario utilizando $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ comercial.

de hierro estudiados. Este hecho es debido a que el tamaño de partícula que se obtiene a estas dos temperaturas son similares; no obstante, en la serie de experimentos realizada a 1.300°C sí se produce el descenso brusco en la coercitividad, debido al mayor tamaño de partícula obtenido. Al igual que en los casos anteriores, se observa el progreso en cantidad y velocidad de formación de hexaferrita al pasar de 900° a 1.000°C.

Los difractogramas de estos productos de calcinación muestran que para todas las condiciones experimentales ensayadas se obtiene α -Fe₂O₃ en proporción elevada, siendo incluso el producto principal en el experimento realizado en condiciones más suaves (900°C y 60 minutos). En la figura 4.15, donde se muestran cuatro micrografías de productos sintetizados a distintas temperaturas, puede observarse la presencia tanto de partículas de hexaferrita como de α -Fe₂O₃ y como aumenta el tamaño de partícula al incrementarse la temperatura.

La relación de imanación de remanencia a imanación de saturación se encuentra alrededor de 0,56 para todos los productos, excepto para los sintetizados a 1.300°C, indicando su robustez frente a campos magnéticos externos.

Comparación entre los tres óxidos férreos comerciales.— Las condiciones óptimas de síntesis para las tres materias primas coinciden para la temperatura de calcinación de 1.100°C y tiempo de reacción de 60 minutos.

La goetita y la magnetita proporcionan hexaferritas con un comportamiento muy diferente al de la hematita frente a las variables estudiadas (figura 4.16). Así, el aumento de la temperatura óptima de reacción para el oxihidróxido y para el óxido ferroso-férrico provocan una caída drástica del campo coercitivo de los productos obtenidos (~30%), mientras que para el óxido férrico la coercitividad se mantiene prácticamente

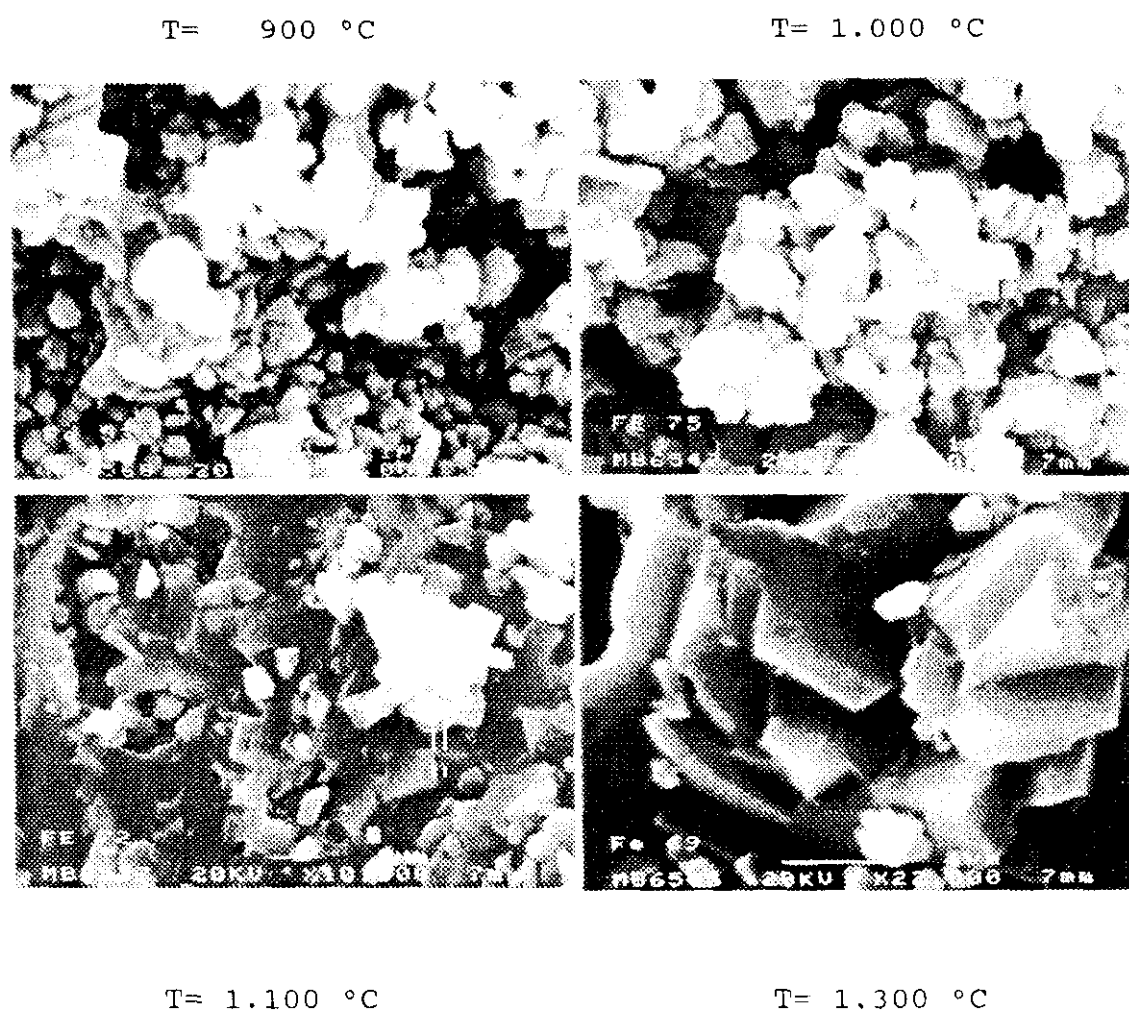


Figura 4.15.- Micrografías de los productos de síntesis de hexaferrita de bario utilizando α -Fe₂O₃ comercial y tiempo de reacción de 240 minutos.

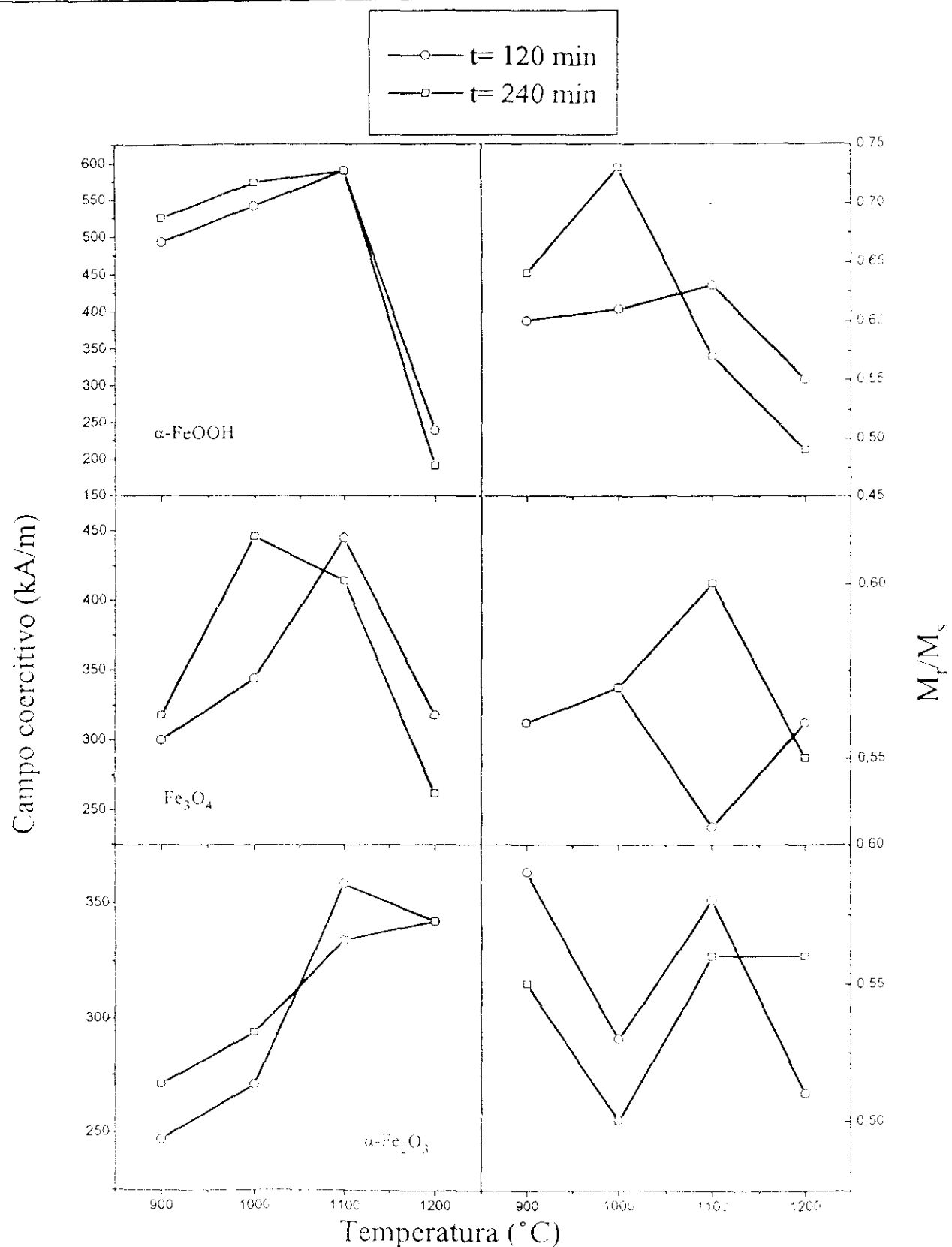
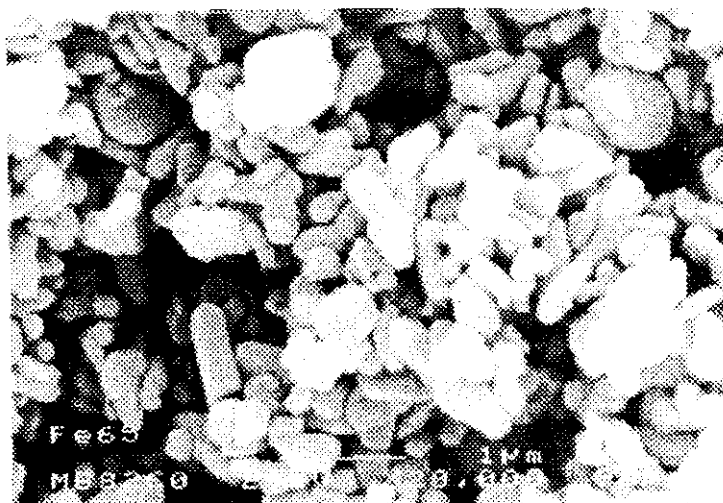


Figura 4.16.- Influencia de la materia prima de óxido de hierro sobre las propiedades de las hexaferritas sintetizadas.

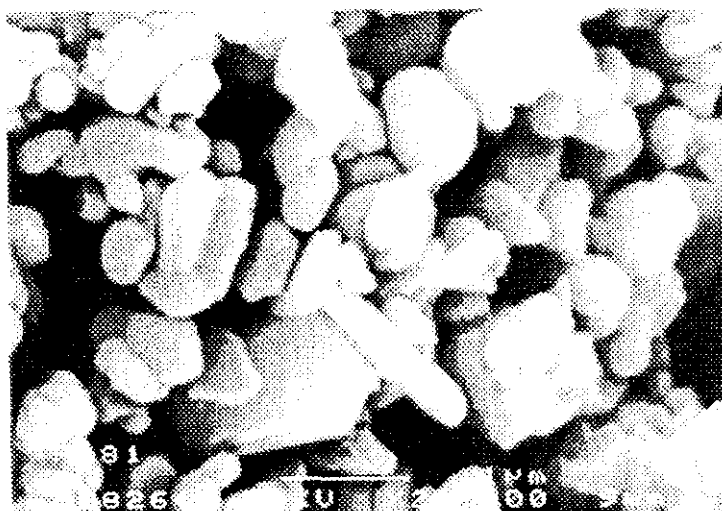
constante. Este fenómeno se debe a que el aumento incide sobre el tamaño de partícula de las ferritas hexagonales sintetizadas, provocando el aumento del tamaño de partícula para la goetita y la magnetita (figuras 4.9 y 4.12), manteniéndose similar en el caso de la hematita, siempre mayor que para los dos óxidos anteriores (figura 4.15).

Las hexaferritas obtenidas utilizando goetita como materia prima son las que presentan mejores propiedades magnéticas, aunque operando con magnetita como materia prima también se obtienen ferritas duras de alta calidad, siendo los productos sintetizados con hematita los de peores características. Se encuentra la explicación a esta tendencia sobre la figura 4.17, donde se presentan las micrografías correspondientes a las hexaferritas de bario obtenidas con las tres materias primas para las condiciones de reacción óptimas: se observa como los productos obtenidos con α -FeOOH son los de menor tamaño de partícula y mayor anisotropía, factores que favorecen la generación de mejores propiedades magnéticas; con magnetita también se sintetizan partículas de tamaño pequeño, obteniéndose grandes cristales para la hematita; en este último caso el mecanismo de coercitividad varía de rotación coherente, que es el dominante para los productos sintetizados con α -FeOOH y Fe_3O_4 por su pequeño diámetro de partícula, a traslación de paredes de dominio que proporciona peores campos.

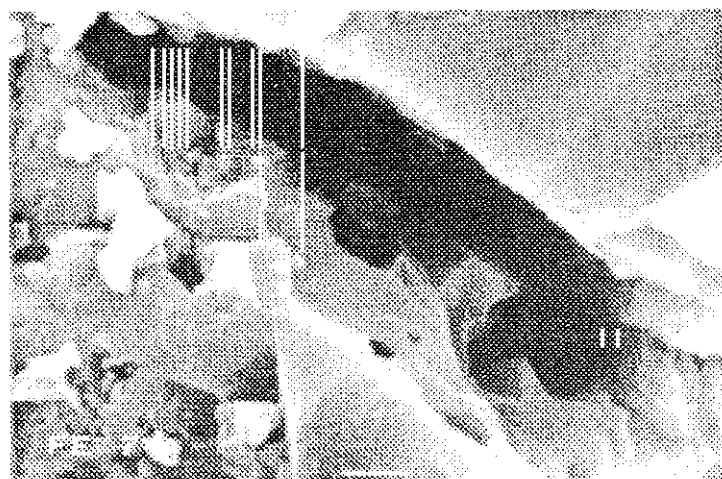
Con el fin de comprobar la estructura se realizó un estudio de difracción electrónica sobre las muestras que presentaban propiedades magnéticas óptimas (figura 4.18). Se observó que los sólidos obtenidos responden a una estructura hexagonal, como corresponde a la hexaferrita tipo M.



Materia prima:
 α -FeOOH
comercial

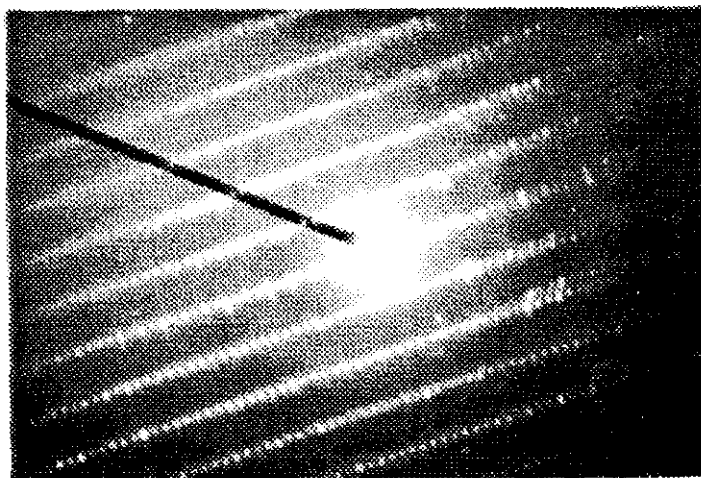


Materia prima:
 Fe_3O_4
comercial

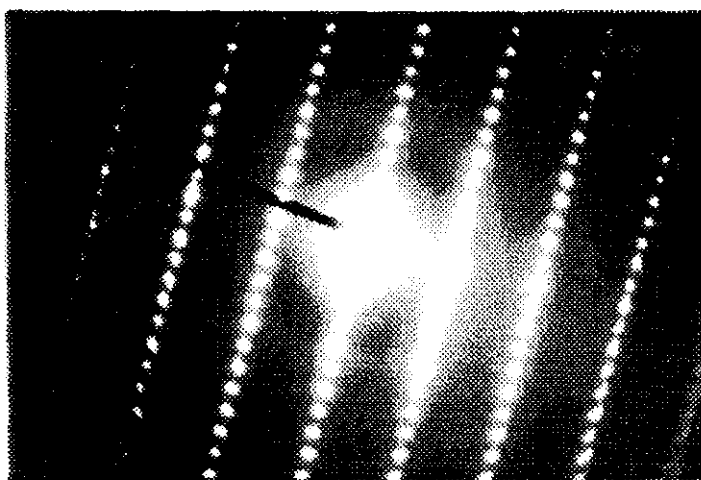


Materia prima:
 α - Fe_2O_3
comercial

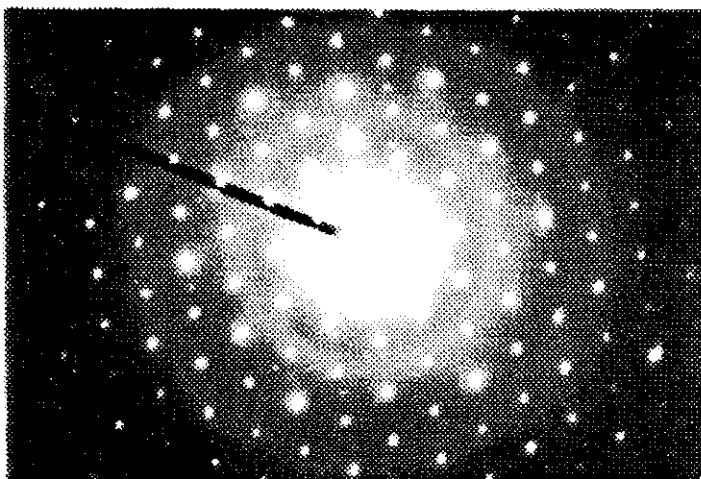
Figura 4.17.- Micrografías de los productos obtenidos en la síntesis de hexaferrita de bario a 1.100°C y 60 minutos.



Materia prima:
 α -FeOOH
comercial



Materia prima:
 Fe_3O_4
comercial



Materia prima:
 α - Fe_2O_3
comercial

Figura 4.18.- Diagramas de difracción electrónica de los productos obtenidos en la síntesis de hexaferrita de bario a 1.100°C y 60 minutos.

4.4.4 DETERMINACION DE LA RAMPA DE CALEFACCION

En las tablas 4.22, 4.23 y 4.24 se resumen los resultados obtenidos en las series de experimentos encaminadas a determinar la rampa de calefacción óptima en la síntesis de hexaferrita de bario. En la figura 4.19, donde se representan dichos resultados, se observa la coherencia de los valores obtenidos con las tendencias observadas en los apartados anteriores: para goetita y magnetita como materias primas se obtienen productos de mayor calidad que para los sintetizados a partir de hematita.

La utilización de cualquiera de las diferentes rampas estudiadas no influye en la calidad de las ferritas de bario sintetizadas. En todos los casos se alcanzan propiedades muy similares para los productos obtenidos a diferentes velocidades de calcinación.

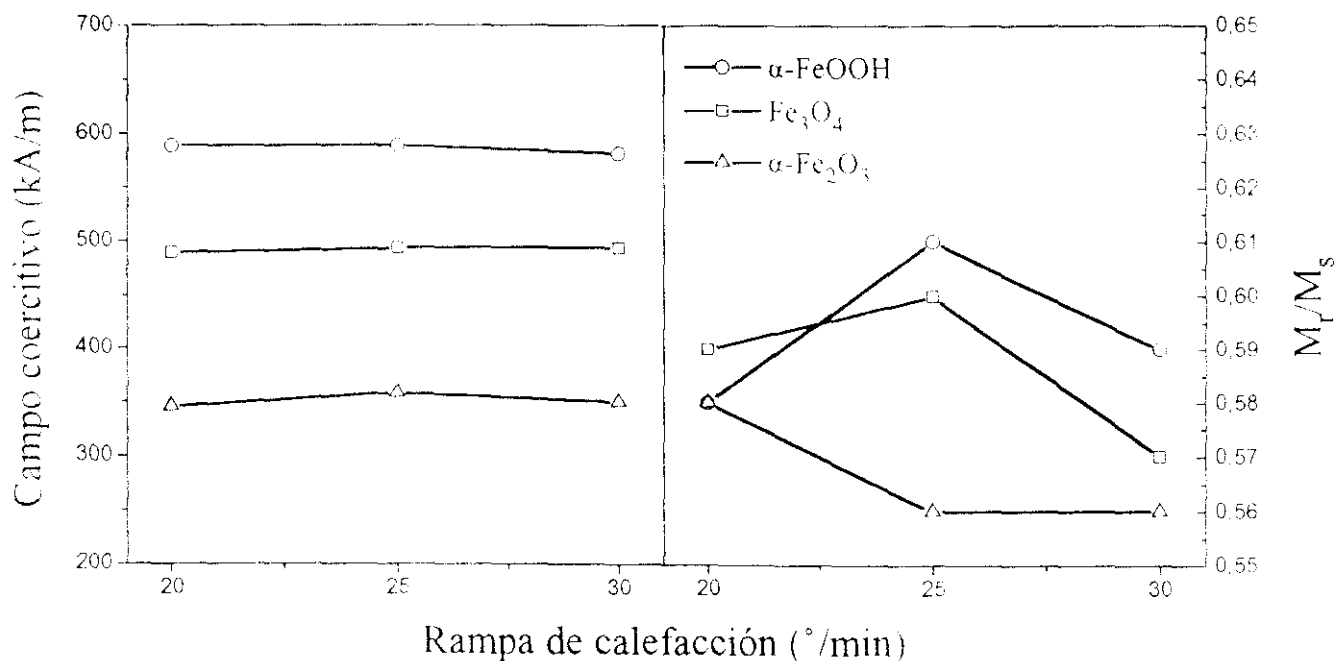


Figura 4.19.- Influencia de la materia prima de óxido de hierro y de la rampa de calefacción sobre las propiedades de las hexaferritas

Se seleccionó como rampa óptima de calentamiento la consignada como 25 °/min, debido a que la velocidad superior puede provocar un crecimiento del tamaño de partícula y, por lo tanto, el decrecimiento del campo coercitivo y porque el incremento del tiempo de reacción que supone la utilización de la rampa inferior no produce ningún efecto sobre la calidad del producto final.

4.4.5 DEFINICION DE LA RAZON MOLAR ENTRE LAS MATERIAS PRIMAS

La influencia de las diferentes razones molares entre los distintos óxidos féreos estudiados y el carbonato de bario a partir de los resultados recogidos en las tablas 4.25, 4.26 y 4.27, desvela que la calidad de las hexaferritas obtenidas son independientes de las dosificaciones estudiadas, aunque para las series de experimentos realizadas usando magnetita y hematita como materias primas se obtienen productos con campo coercitivo ligeramente mayor para la dosificación estequeométrica (4 y 6, respectivamente), como se observa en la figura 4.20.

Se ha fijado como razón molar óptima la estequeométrica, ya que para este valor pequeñas variaciones en la dosificación no afecta a las propiedades finales de la hexaferrita de bario.

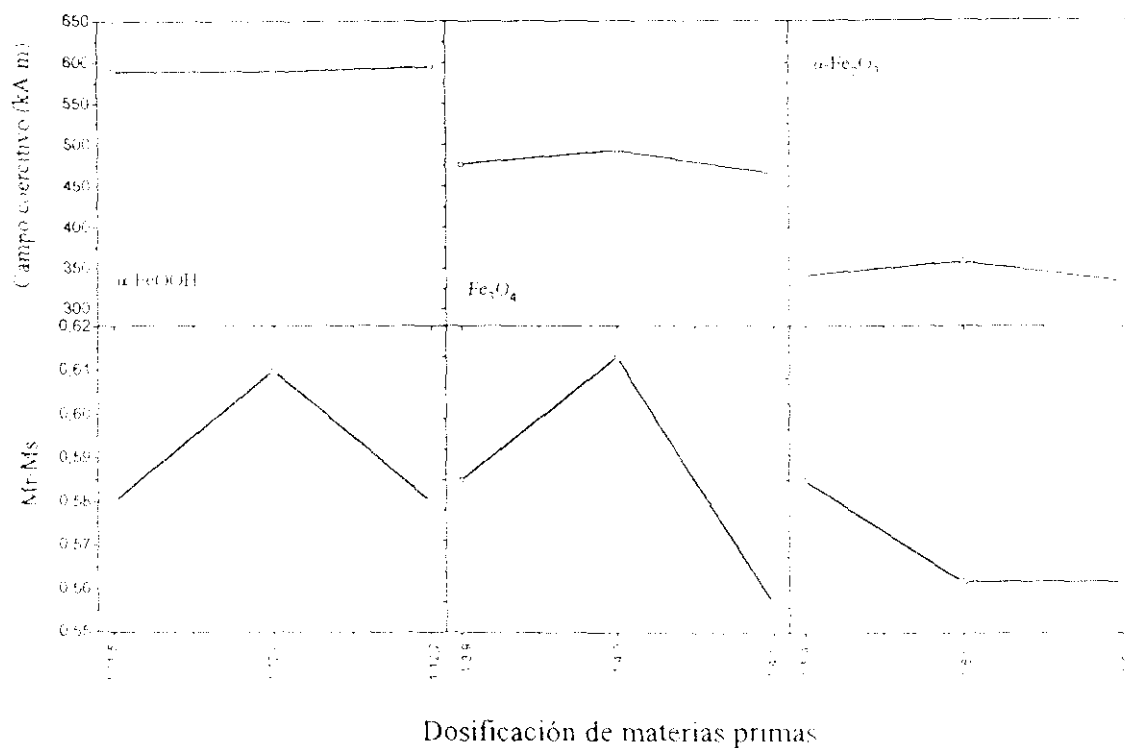


Figura 4.20.- Influencia de la dosificación de materias primas sobre las propiedades de las hexaferritas

4.5 SÍNTESIS DE HEXAFERRITA DE BARIO A PARTIR DE OXIPRECIPITADOS DE HIERRO

En las tablas 4.28 y 4.29 se resumen las características de los productos de síntesis de hexaferrita de bario obtenidos utilizando como materia prima los oxiprecipitados recogidos en los experimentos que se presentan en los apartados 3.8 y 3.9. Las condiciones de operación, tanto de molienda como de calcinación, son las óptimas de los ensayos realizados con óxidos férricos comerciales.

4.5.1 PRODUCTOS OBTENIDOS CON GOETITA OXIPRECIPITADA

Como puede observarse en la tabla 4.28, a partir de goetita oxiprecipitada sólo se consigue sintetizar hexaferrita como fase predominante a partir del oxihidróxido obtenido con menor caudal de oxígeno como oxidante (6,6 l/min, ensayo DGO17). Asimismo, se obtiene como fase minoritaria cuando el α -FeOOH se ha nucleado a 500 r.p.m. y 20 l/min (ensayos DGO5 y DGO6). Para el resto de las condiciones estudiadas, el producto final es α -Fe₂O₃.

Para la síntesis de hexaferrita se necesita una goetita de suficiente cristalinidad, pero con un tamaño de partícula pequeño para que mejore su reactividad, ya que el producto amorfo presenta mayor diámetro de partícula. A este tipo de producto se llega por dos vías diferentes, según las condiciones experimentales de oxiprecipitación:

- Con caudal de oxidante bajo (<10 l/min) y velocidad de agitación de 750 r.p.m, la turbulencia es la adecuada y el caudal bajo y, aunque conduce a tiempos de reacción excesivamente largos, la goetita se nuclea con cristalinidad elevada. A partir de este oxihidróxido se consigue sintetizar hexaferrita como fase mayoritaria con una coercitividad de 493 kA/m.

Tabla 4.28.- Síntesis de hexaferrita de bario a partir de oxiprecipitados

CONDICIONES DE OPERACION CONSTANTES: - Líquido: etanol - $MP_{Ba} = BaCO_3$ - $T = 1.100^\circ C$ - $t = 60 \text{ min}$ - Rampa = $25^\circ / \text{min}$ - $M_{BaCO_3} / M_{\alpha-FeOOH} = 1:12$				
EXP	MP_{Fe}	RESULTADOS		
		Fase	mH_c	M_r/M_s
HF1	DGO1	$\alpha-Fe_2O_3$	---	---
HF2	DGO2	$\alpha-Fe_2O_3$	---	---
HF3	DGO3	$\alpha-Fe_2O_3$	---	---
HF4	DGO4	$\alpha-Fe_2O_3$	---	---
HF5	DGO5	$\alpha-Fe_2O_3 / BaFe_{12}O_{19}$	215	0,53
HF6	DGO6	$\alpha-Fe_2O_3 / BaFe_{12}O_{19}$	199	0,50
HF7	DGO7	$\alpha-Fe_2O_3$	---	---
HF8	DGO8	$\alpha-Fe_2O_3$	---	---
HF9	DGO9	$\alpha-Fe_2O_3$	---	---
HF10	DGO10	$\alpha-Fe_2O_3$	---	---
HF11	DGO13	$\alpha-Fe_2O_3$	---	---
HF12	DGO14	$\alpha-Fe_2O_3$	---	---
HF13	DGO15	$\alpha-Fe_2O_3$	---	---
HF14	DGO16	$\alpha-Fe_2O_3$	---	---
HF15	DGO17	$BaFe_{12}O_{19}$	493	0,62

Tabla 4.28.- Continuación

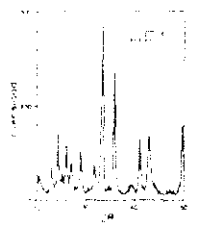
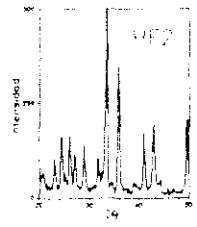
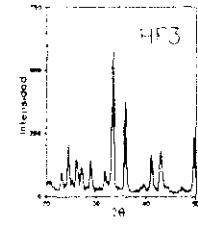
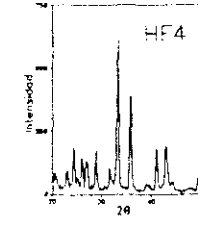
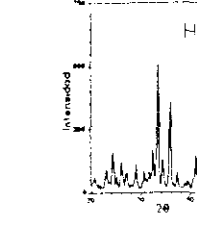
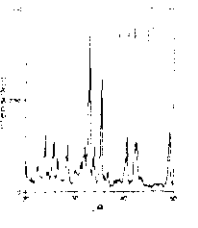
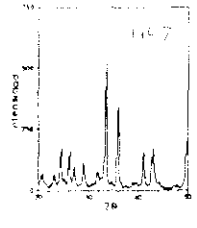
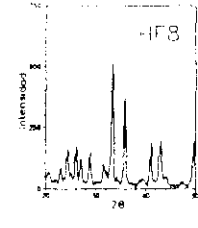
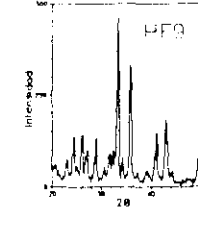
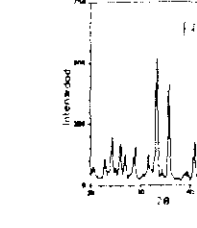
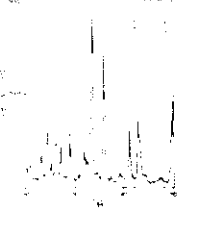
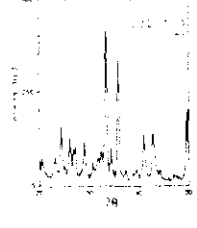
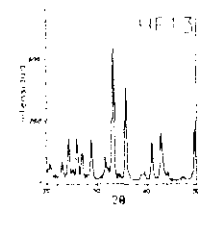
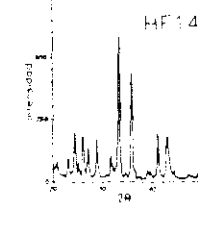
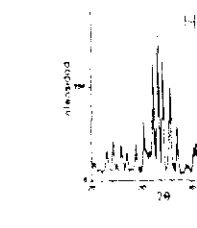
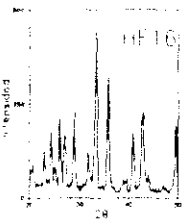
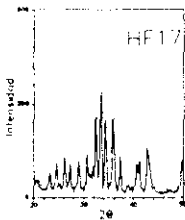
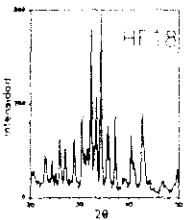
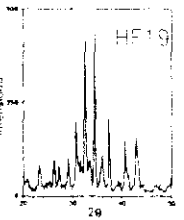
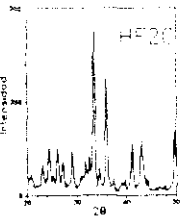
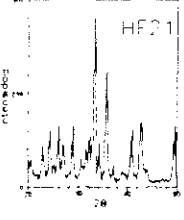
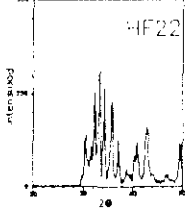
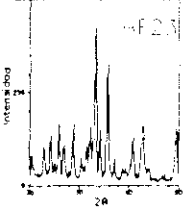
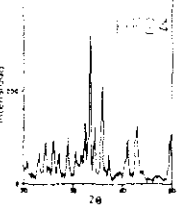
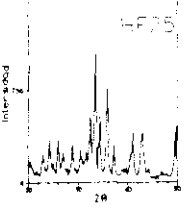
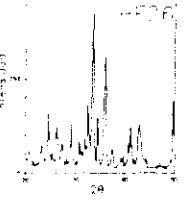
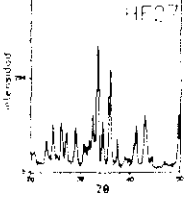
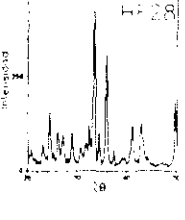
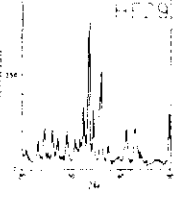
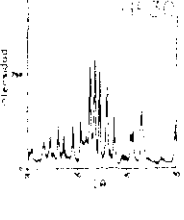
DIFRACTOGRAMAS DE LOS PRODUCTOS OBTENIDOS				
				
				
				

Tabla 4.29.- Síntesis de hexaferrita de bario a partir de oxiprecipitados

CONDICIONES DE OPERACION CONSTANTES: - Líquido: etanol - $MP_{Ba} = BaCO_3$ - $T = 1.100^\circ C$ - $t = 60 \text{ min}$ - Rampa = $25^\circ / \text{min}$ - $M_{BaCO_3} / M_{Fe_3O_4} = 1:4^*$				
EXP	MP_{Fe}	RESULTADOS		
		Fase	mH_c	M_t / M_s
HF16	DIM1	$\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$	---	---
HF17	DIM2	$BaFe_{12}O_{19}$	334	0,57
HF18	DIM3	$BaFe_{12}O_{19}$	462	0,63
HF19	DIM4	$BaFe_{12}O_{19}$	446	0,62
HF20	DIM5	$\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$	---	---
HF21	DIM6	$\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$	---	---
HF22	DIM7	$BaFe_{12}O_{19}$	446	0,60
HF23	DIM8	$\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3 / BaFe_{12}O_{19}$	208	0,54
HF24	DIM9	$\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3 / BaFe_{12}O_{19}$	199	0,55
HF25	DIM13	$\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3 / BaFe_{12}O_{19}$	370	0,61
HF26	DIM14	$\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3 / BaFe_{12}O_{19}$	235	0,52
HF27	DIM15	$\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$	---	---
HF28	DIM16	$\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$	---	---
HF29	DIM17	$\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3 / BaFe_{12}O_{19}$	325	0,50
HF30	DIM18	$BaFe_{12}O_{19}$	406	0,63

(* excepto para el experimento HF26 en el que la razón es $M_{BaCO_3} / M_{Fe_3O_4} = 1:12$)

Tabla 4.29.- Continuación

DIFRACTOGRAMAS DE LOS PRODUCTOS OBTENIDOS				
				
				
				

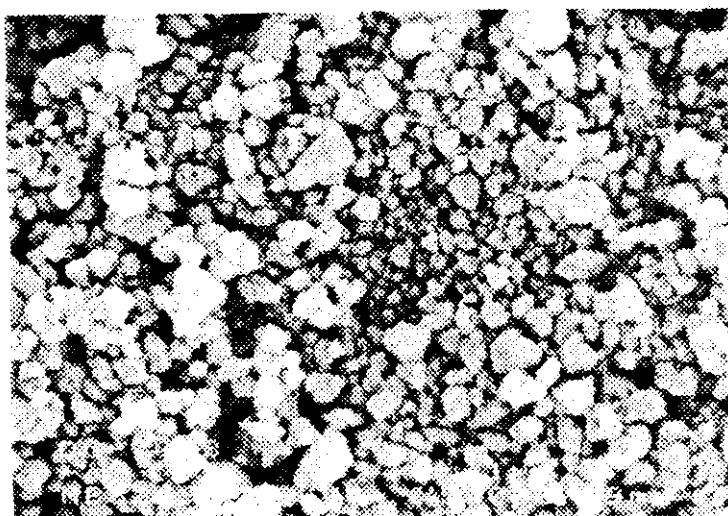
- Con agitación de 500 r.p.m. y un caudal de 20 l/min, la oxidación se produce rápidamente produciendo un tamaño de partícula pequeño y cristalinidad adecuada. En los experimentos de síntesis de ferrita tipo M realizados utilizando estas goetitas como materia prima, aparece la hexaferrita como fase secundaria con bajas coercitividades (215 para el experimento DGO5 y 199 para el experimento DGO6).

En la figura 4.21 se recogen la micrografía del oxihidróxido óptimo para la síntesis de hexaferrita (ensayo DGO17) y las de dos ensayos realizados en las condiciones centrales de las tres variables seleccionadas (pH= 4, N= 750 r.p.m. y Q_0 = 15 l/min, experimento DGO10) y en las condiciones de oxidación más drásticas (pH= 4,5, N= 1.000 r.p.m. y Q_0 = 20 l/min, experimento DGO8). Puede observarse que, en el primer caso, se obtienen partículas con un diámetro cercano a 1 μ m, mientras que para los otros dos sólidos se nuclean sólidos cada vez mayores al aumentar el pH, debido a que la oxidación es más rápida.

Como impureza aparece sulfato bórico formado a partir de los sulfatos básicos (que se presentan junto a los óxidos férricos oxiprecipitados) al reaccionar con el carbonato de bario. Su presencia se detecta en los difractogramas de los productos de calcinación; la ficha de difracción de rayos X del BaSO_4 está recogida en el Apéndice I.

4.5.2 PRODUCTOS OBTENIDOS CON MAGNETITA OXIPRECIPITADA

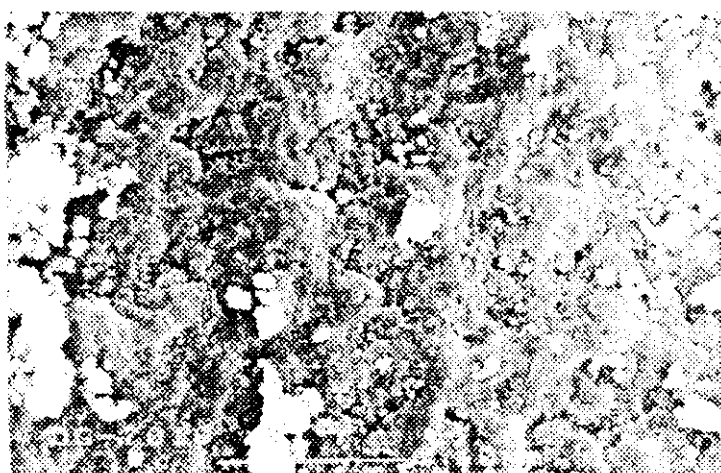
Empleando magnetita (experimentos HF16 a HF30, tabla 4.29), resulta que la velocidad de agitación en la oxiprecipitación es la variable crítica para producir la materia prima óptima para la síntesis de hexaferrita. En los ensayos en que se obtiene hexaferrita como producto en mayor o menor medida, se realizaron empleando como materia prima óxido ferroso-férrico sintetizado con una velocidad de agitación igual o mayor que 625 r.p.m; la



DGO17
pH= 4
N= 750 r.p.m.
Q₀= 6,6 l/min



DGO10
pH= 4
N= 750 r.p.m.
Q₀= 15 l/min



DGO8
pH= 4,5
N= 1.000 r.p.m.
Q₀= 20 l/min

Figura 4.21.- Micrografías de los productos obtenidos en los ensayos DGO17, DGO10 y DGO8

excepción a esta regla la presenta el ensayo DIM14 ($\text{pH} = 5,2$, $N = 625$ r.p.m. y $Q_a = 7,5$ l/min) en la que no se sintetiza hexaferrita, porque en estas condiciones de oxiprecipitación se nuclea goetita como fase prioritaria, debido al pH excesivamente bajo.

La reducida variación del pH de 6 a 6,5 no presenta una influencia apreciable sobre los productos empleados como materia prima, lo que sí se confirma es que la magnetita de elevada cristalinidad inhibe la síntesis final de hexaferrita.

En conclusión, las magnetitas óptimas como materias primas para la síntesis de ferrita tipo M son las nucleadas a la mayor velocidad de agitación ($N = 1.000$ r.p.m.) y menor caudal de aire ($Q_a = 5$ l/min) que corresponden a los experimentos DIM3 y DIM4 para los que se obtienen campos coercitivos de 462 y 446 kA/m, respectivamente.

Al disminuir la velocidad de agitación en la oxiprecipitación se nuclean magnetitas que proporcionan hexaferritas de peores características. No obstante al comparar los resultados obtenidos en los ensayos HF24, HF29 y HF30 (llevados a cabo a partir de los productos sintetizados en los ensayos DIM9, DIM17 y DIM18) se confirma que menor caudal de agente oxidante ($Q_a = 3,1$ l/min, experimento DIM18) produce óxido ferroso-férrico más amorfo y por lo tanto más reactivo que a mayor caudal ($Q_a = 7,5$ l/min, ensayo DIM9, y $Q_a = 11,7$ l/min, experimento DIM17).

Otro efecto a resaltar es que en el ensayo HF25 (con el producto del experimento DIM13 como materia prima) se obtiene hexaferrita de mejores características que para ensayos análogos en los que se emplean magnetitas nucleadas a menor pH (ensayo HF24, como se reseñó anteriormente), debido a que a este pH se

produce una rápida precipitación del Fe(II) en disolución, proporcionando magnetita de menor tamaño.

En la figura 4.22 se presentan cuatro micrografías de las materias primas óptimas para la síntesis de hexaferrita de bario. En ellas se observa como el tamaño de partícula en los cuatro casos es muy inferior a 1 μm , apropiado para la síntesis de ferritas hexagonales. También, se detecta la presencia de sulfato bórico en todos los productos como impureza de la hexaferrita.

4.5.3 OPTIMACION DE LAS CONDICIONES DE SINTESIS DE HEXAFERRITA DE BARIO CON PRODUCTOS DE OXIPRECIPITACION.

La goetita obtenida en el ensayo DGO17 y las magnetitas sintetizadas en los experimentos DIM3, DIM4, DIM7 y DIM18 son los productos de oxiprecipitación que presentan mayor reactividad para obtener hexaferritas de bario.

En las tablas 4.30, 4.31 y 4.32 se resumen los ensayos realizados para estudiar la influencia de los tiempos de reacción a la temperatura de 1.100°C, mostrándose en la figura 4.23 las tendencias observadas en la variación de la coercitividad para los productos obtenidos con cada materia prima.

En una segunda serie de experimentos, que se recoge en la tabla 4.33, se estudia la influencia del aumento de la temperatura de calcinación.

Las hexaferritas obtenidas con cualquier materia prima presentan la misma tendencia a aumentar la coercitividad al incrementarse el tiempo de calcinación, excepto la DIM7, debido a que se producen partículas más grandes cuanto mayor es el tiempo de reacción, proporcionando, por lo tanto, menores campos coercitivos; además, para este caso, en todas las muestras se sigue nucleando apreciablemente $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ en mezcla con la ferrita de bario, lo que explica la menor coercitividad alcanzada por los

DIM3

pH= 5,5

N= 1.000 r.p.m.

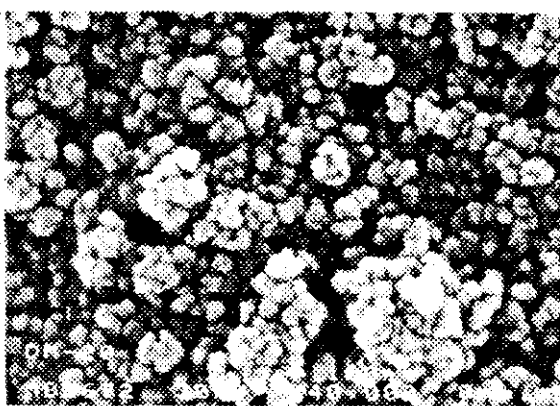
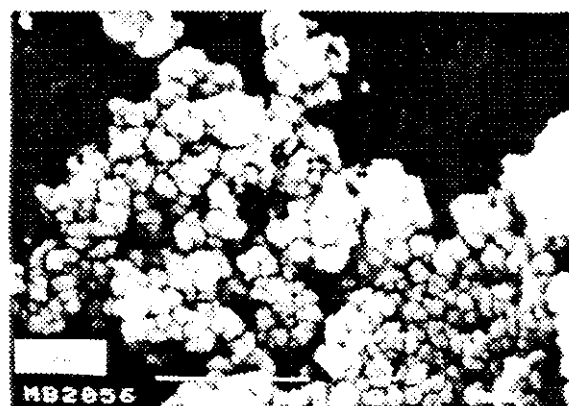
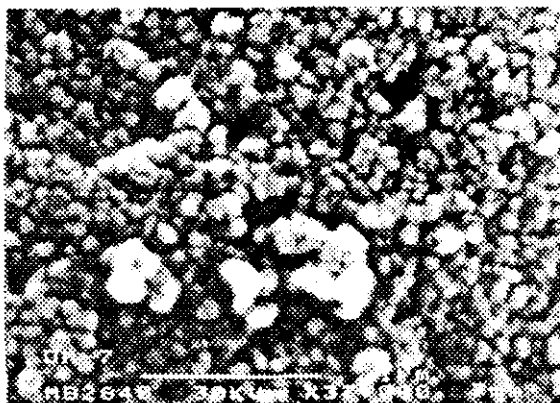
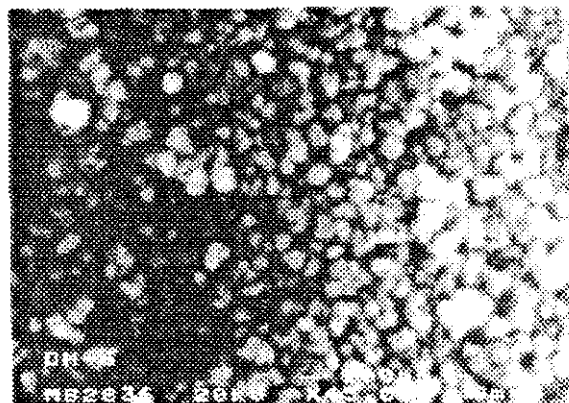
Q_a = 5 l/min

DIM4

pH= 6,5

N= 1.000 r.p.m.

Q_a = 5 l/min



DIM7

pH= 5,5

N= 1.000 r.p.m.

Q_a = 10 l/min

DIM18

pH= 6

N= 625 r.p.m.

Q_a = 3,3 l/min

Figura 4.22.- Micrografías de las magnetitas obtenidas en los ensayos DIM3, DIM4, DIM7 y DIM18

Tabla 4.30.- Optimización de la síntesis de hexaferrita de bario con productos de oxiprecipitación

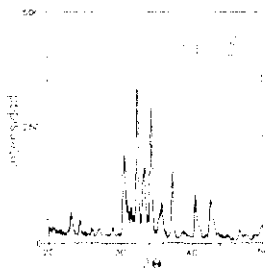
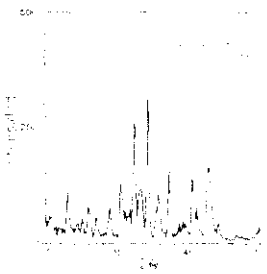
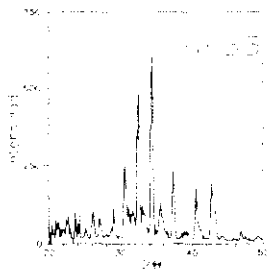
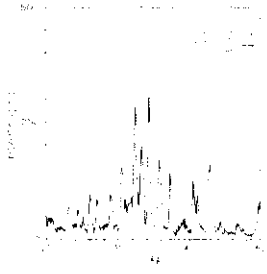
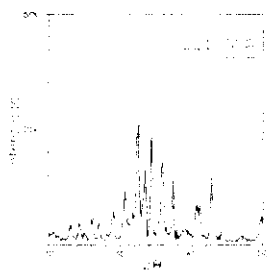
CONDICIONES DE OPERACION CONSTANTES: - Líquido: etanol - $MP_{Ba} = BaCO_3$ - Rampa: $25^\circ/min$ - $T = 1.100^\circ C$ - $t = 120 \text{ min}$					
EXP	MP_{Fe}	M_{MPFe}/M_{MPBa}	RESULTADOS		
			Fase	m_{H_c}	M_r/M_s
HF31	DGO17	1:12	$BaFe_{12}O_{19}$	501	0,62
HF32	DIM3	1:4	$BaFe_{12}O_{19}$	470	0,63
HF33	DIM4	1:4	$BaFe_{12}O_{19}$	470	0,59
HF34	DIM7	1:4	$BaFe_{12}O_{19}$	430	0,55
HF35	DIM18	1:4	$BaFe_{12}O_{19}$	446	0,60
DIFRACTOGRAMAS DE LOS PRODUCTOS OBTENIDOS					
					
					
					

Tabla 4.31.- Optimización de la síntesis de hexaferrita de bario con productos de oxiprecipitación

CONDICIONES DE OPERACION CONSTANTES: - Líquido: etanol - $MP_{Ba} = BaCO_3$ - Rampa: $25^\circ/min$ - $T = 1.100^\circ C$ - $t = 180\text{ min}$					
EXP	MP_{Fe}	M_{MPFe}/M_{MPBa}	RESULTADOS		
			Fase	mH_c	M_t/M_s
HF36	DGO17	1:12	$BaFe_{12}O_{19}$	517	0,64
HF37	DIM3	1:4	$BaFe_{12}O_{19}$	477	0,63
HF38	DIM4	1:4	$BaFe_{12}O_{19}$	525	0,61
HF39	DIM7	1:4	$BaFe_{12}O_{19}$	398	0,57
HF40	DIM18	1:4	$BaFe_{12}O_{19}$	485	0,61

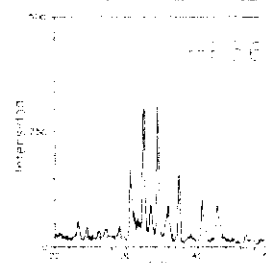
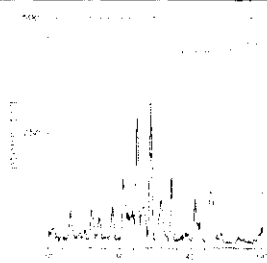
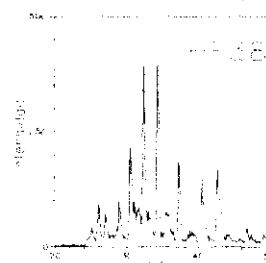
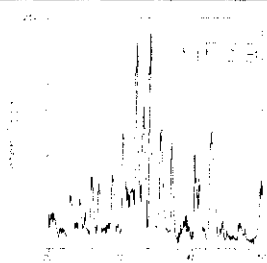
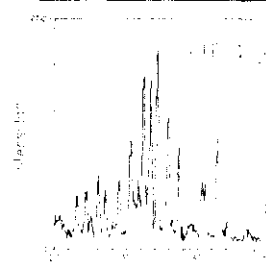
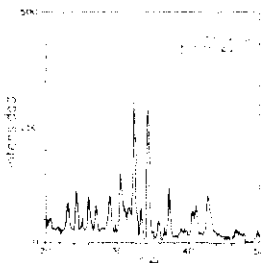
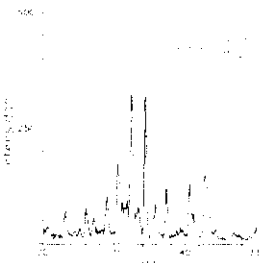
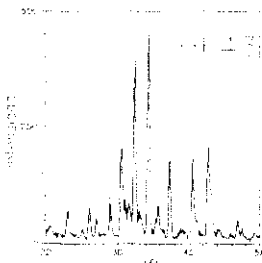
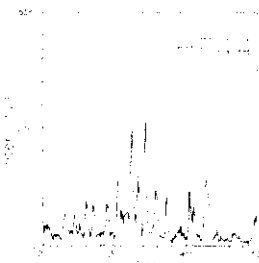
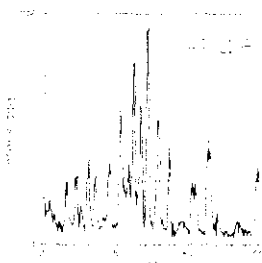
DIFRACTOGRAMAS DE LOS PRODUCTOS OBTENIDOS	
	
	
	

Tabla 4.32.- Optimización de la síntesis de hexaferrita de bario con productos de oxiprecipitación

CONDICIONES DE OPERACION CONSTANTES: - Líquido: etanol - $MP_{Ba} = BaCO_3$ - Rampa: 25 °/min - T= 1.100°C - t= 240 min					
EXP	MP_{Fe}	M_{MPFe}/M_{MPBa}	RESULTADOS		
			Fase	mH_c	M_t/M_s
HF41	DGO17	1:12	$BaFe_{12}O_{19}$	510	0,63
HF42	DIM3	1:4	$BaFe_{12}O_{19}$	477	0,63
HF43	DIM4	1:4	$BaFe_{12}O_{19}$	525	0,60
HF44	DIM7	1:4	$BaFe_{12}O_{19}$	382	0,59
HF45	DIM18	1:4	$BaFe_{12}O_{19}$	477	0,63
DIFRACTOGRAMAS DE LOS PRODUCTOS OBTENIDOS					
					
					
					

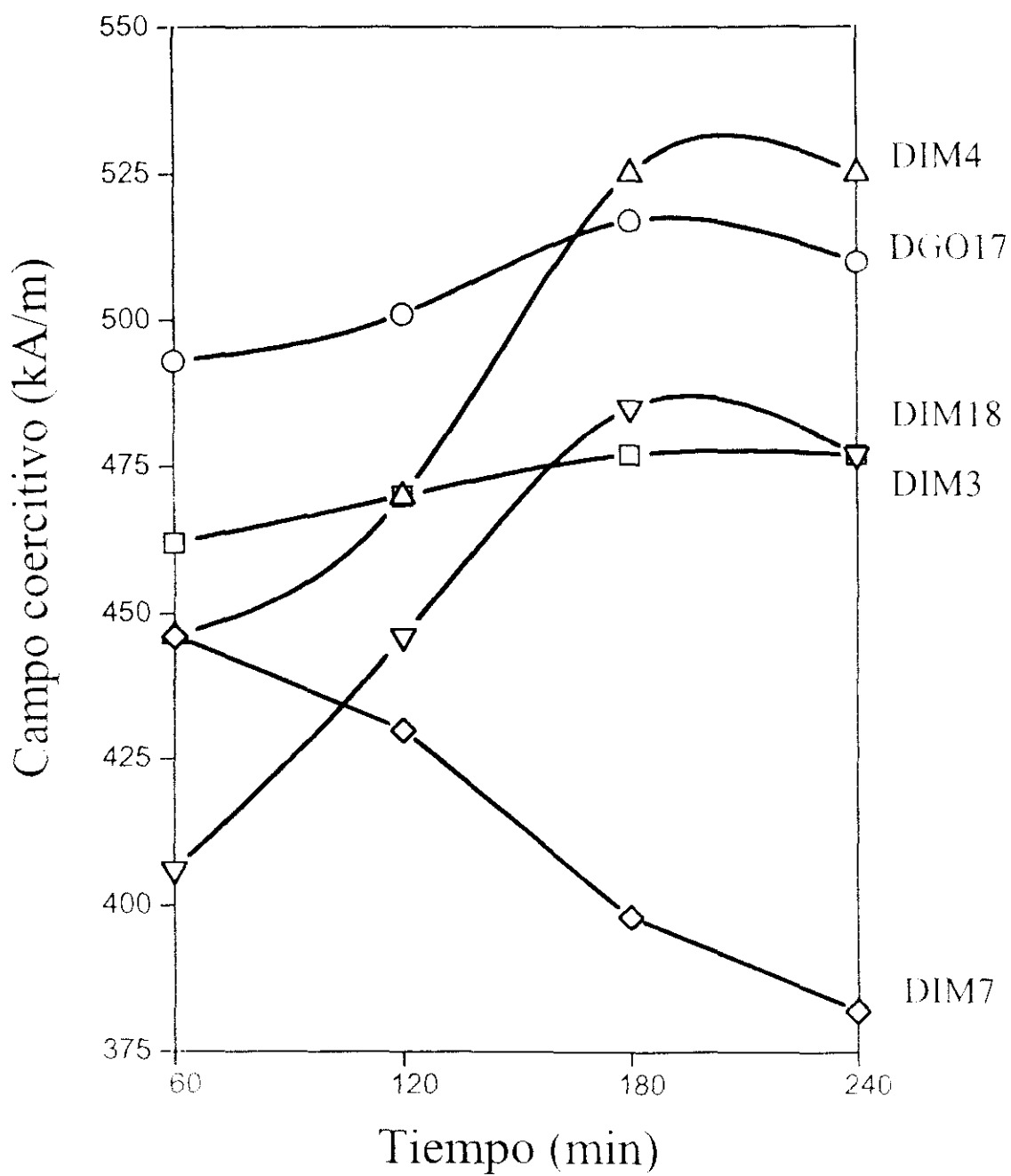
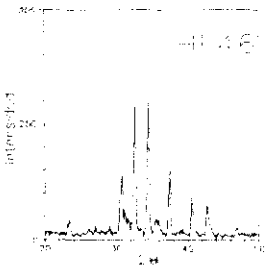
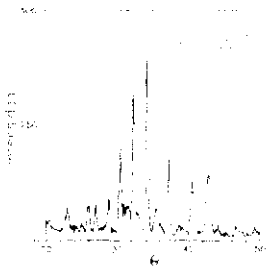
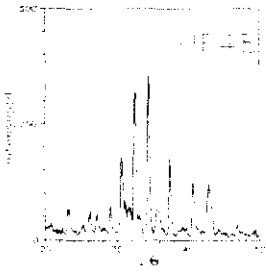
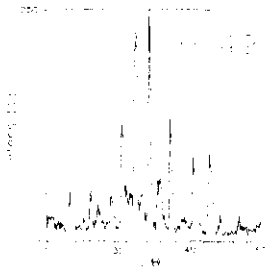
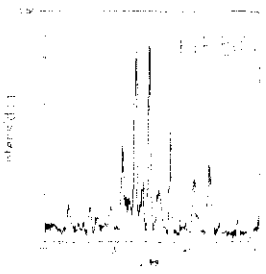


Figura 4.23.- Evolución de la coercitividad con el tiempo de calcinación a 1.100 °C

Tabla 4.33.- Optimización de la síntesis de hexaferrita de bario con productos de oxiprecipitación

CONDICIONES DE OPERACION CONSTANTES: - Líquido: etanol - $MP_{Ba} = BaCO_3$ - Rampa: 25 °/min - $T = 1.200^{\circ}C$ - $t = 60$ min					
EXP	MP_{Fe}	M_{MPFe}/M_{MPBa}	RESULTADOS		
			Fase	mH_c	M_r/M_s
HF46	DGO17	1:12	$BaFe_{12}O_{19}$	390	0,61
HF47	DIM3	1:4	$BaFe_{12}O_{19}$	485	0,62
HF48	DIM4	1:4	$BaFe_{12}O_{19}$	485	0,56
HF49	DIM7	1:4	$BaFe_{12}O_{19}$	334	0,60
HF50	DIM18	1:4	$BaFe_{12}O_{19}$	405	0,61
DIFRACTOGRAMAS DE LOS PRODUCTOS OBTENIDOS					
					
					
					

productos sintetizados para todas las condiciones ensayadas. Los productos obtenidos a partir de la materia prima DIM18 también presentan menores campos coercitivos, puesto que al igual que para la materia prima anterior, siempre aparece $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ en elevada proporción; pero tanto ésta, como las muestras obtenidas a partir de los demás óxidos presentan un máximo de coercitividad para 180 minutos de reacción.

Las materias primas óptimas son la DGO17 (goetita obtenida a pH= 4, T= 70 °C, velocidad de agitación de 750 r.p.m. y caudal de oxígeno de 6,6 l/min) y la DIM4 (magnetita obtenida a pH= 6,5, T= 70 °C, velocidad de agitación de 1.000 r.p.m. y caudal de aire de 5 l/min) que producen hexaferritas con tamaños de partícula más pequeños y reducida proporción de $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$, como se observa en la figura 4.24 donde se presentan las micrografías de las muestras obtenidas a 180 minutos, generando los mayores campos coercitivos. En la figura 4.25 se observan los diagramas de difracción electrónica que confirman su estructura hexagonal.

El incremento de temperatura a 1.200°C provoca un descenso de la coercitividad debido a que se obtienen cristales de mayor diámetro por sinterización o por crecimiento de grano. No obstante, hay que hacer notar que, trabajando a esta temperatura, se elimina casi completamente la presencia de hematita, aunque continúa apareciendo el sulfato bórico.

En conclusión, para sintetizar hexaferritas de bario con oxiprecipitados de hierro a partir de lejías ferrosas de decapado con ácido sulfúrico, se recomienda la calcinación a 1.100°C durante 180 minutos.

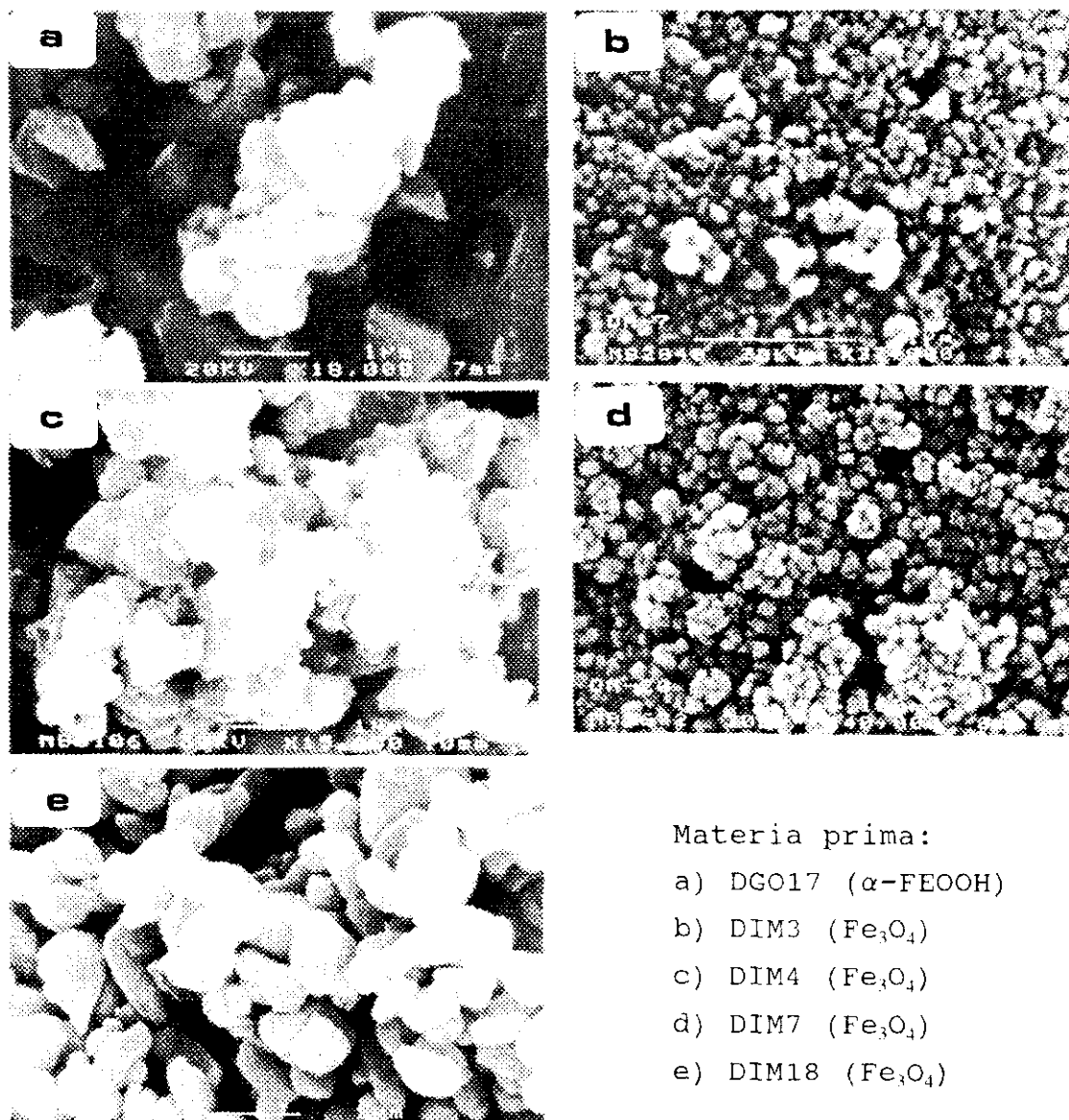
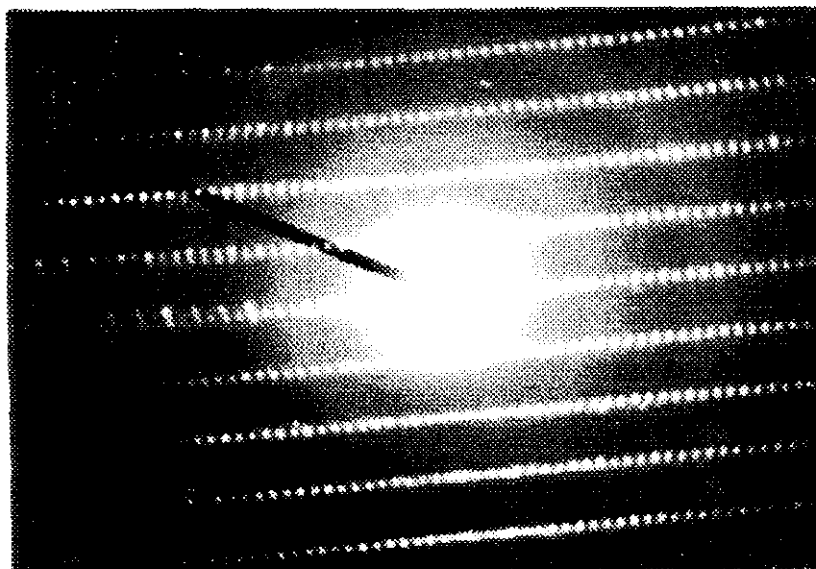
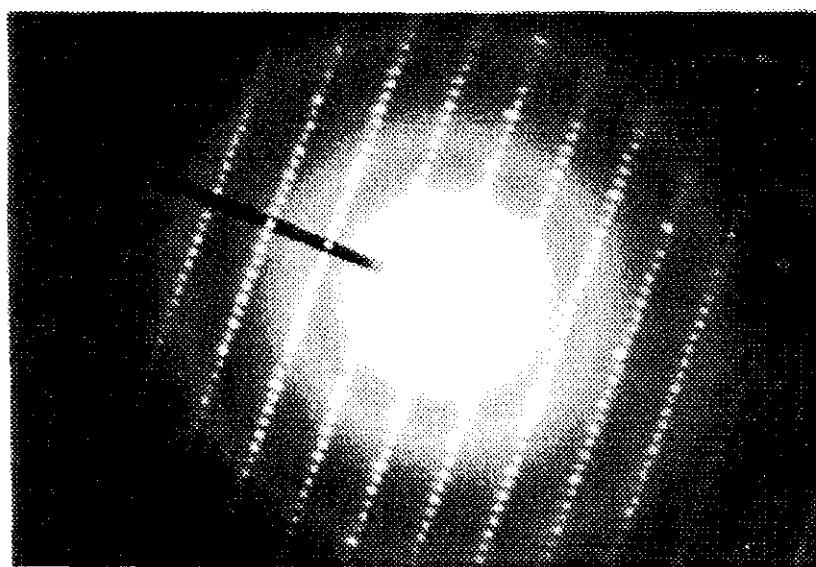


Figura 4.24.- Micrografías de los productos sintetizados a 1.100°C y 180 minutos con oxiprecipitados de hierro.



Materia prima:
DGO17 (α -FeOOH)



Materia prima:
DIM4 (Fe_3O_4)

Figura 4.25.- Diagramas de difracción electrónica de los productos sintetizados a 1.100°C y 180 minutos con oxiprecipitados de hierro

4.6 COMPARACION ENTRE LAS HEXAFERRITAS TIPO M DE BARIO OBTENIDAS CON OXIDOS DE HIERRO COMERCIALES Y A PARTIR DE PRODUCTOS DE OXIPRECIPITACION.

Para los tres óxidos de hierro comerciales, las condiciones óptimas de operación para obtener hexaferritas coinciden en 1.100°C y 60 minutos; no obstante, con el fin de comparar las hexaferritas obtenidas a partir de cada materia prima comercial, se determinan sus ciclos de histéresis, que se recogen en las tablas 4.34, 4.35 y 4.36 y representan en las figuras 4.26, 4.27 y 4.28. Se utiliza la siguiente nomenclatura:

- H: campo magnético aplicado (kiloamperio/metro, kA/m).
- M: imanación, momento magnético por unidad de volumen de la muestra (emu/cm³).
- B_r: remanencia, inducción magnética que posee el material en ausencia de campo externo (teslas, T)
- (B·H)_{máx}: producto de energía máximo, representa la máxima cantidad de energía magnética que puede desarrollar un imán permanente (kilojulio/metro cúbico, kJ/m³)
- T_c: temperatura de Curie, de transición de comportamiento ferromagnético a paramagnético (°C)

Se observa que la materia prima comercial óptima es la goetita, que presenta un ciclo más ancho y propiedades magnéticas elevadas; con magnetita se sintetizan ferritas hexagonales M con buenas propiedades, aunque no alcanzan la magnitud que presentan las anteriores. Esta diferencia se debe a la mayor anisotropía de las ferritas hexagonales sintetizadas utilizando el oxihidróxido férrico como materia prima.

Las ferritas que presentan peores propiedades son las obtenidas a partir de hematita comercial con un producto de energía muy bajo (14 kJ/m³) y un ciclo de histéresis estrecho respecto a las otras materias primas, debido al alto contenido en α-Fe₂O₃ y a la presencia de impurezas (principalmente MnO₂).

Tabla 4.34.- Propiedades magnéticas de las hexaferritas
obtenidas en condiciones óptimas

CONDICIONES DE OPERACION: - $MP_{Fe} = \alpha\text{-FeOOH}$ comercial - $MP_{Ba} = BaCO_3$ - Estequiometría= 1:12 - Líquido= etanol - $T = 1.100^\circ C$ - $t = 60$ min - Rampa= $25^\circ/\text{min}$					
CICLO DE HISTERESIS					
H (kA/m)	M (kA/m)	H (kA/m)	M (kA/m)	H (kA/m)	M (kA/m)
1.115	990	-186	510	-111	-643
931	964	-223	490	-74	-630
744	917	-297	433	-37	-610
558	873	-372	354	0	-602
446	841	-446	149	37	-584
372	795	-558	-307	74	-567
297	753	-744	-832	111	-544
223	731	-931	-964	148	-519
186	716	-1.115	-1.037	186	-491
148	690	-931	-964	223	-471
111	672	-744	-864	297	-416
74	662	-558	-784	372	-332
37	637	-446	-746	446	-258
0	617	-372	-721	558	-120
-37	599	-297	-706	744	316
-74	580	-223	-674	931	854
-111	563	-186	-664	1.115	1.000
-148	541	-148	-651		
PROPIEDADES MAGNETICAS					
B_r (T)	M_s (emu/cm ³)	M_r/M_s	H_c (kA/m)	$(B \cdot H)_{max}$ (kJ/m ³)	T_c (°C)
0,78	990	0,61	589	166	450

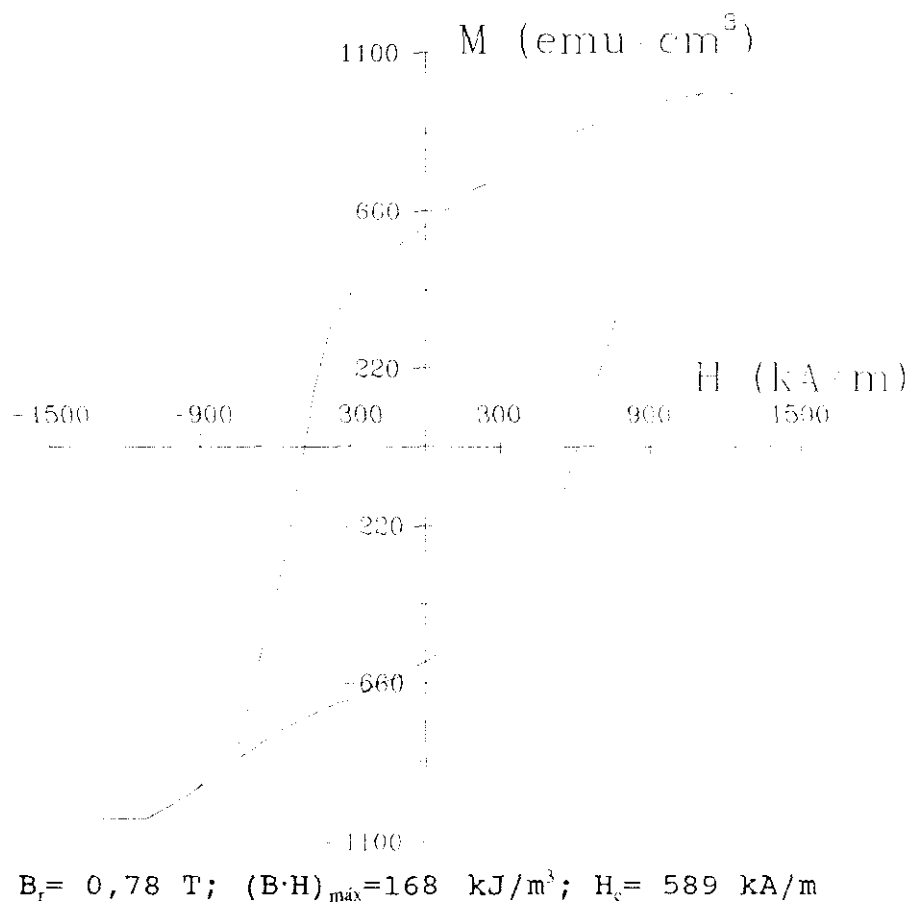


Figura 4.26.- Ciclo de histéresis de la hexaferrita M de bario sintetizada en condiciones óptimas a partir de goetita comercial

Tabla 4.35.- Propiedades magnéticas de las hexaferritas
obtenidas en condiciones óptimas

CONDICIONES DE OPERACION: - $MP_{Fe} = Fe_3O_4$ comercial - $MP_{Ba} = BaCO_3$ - Estequiometría= 1:4 - Líquido= etanol - $T = 1.100^\circ C$ - $t = 60$ min - Rampa= $25^\circ/min$					
CICLO DE HISTERESIS					
H (kA/m)	M (kA/m)	H (kA/m)	M (kA/m)	H (kA/m)	M (kA/m)
1.115	705	-186	336	-111	-503
931	667	-223	306	-74	-493
744	617	-297	241	-37	-481
558	574	-372	135	0	-467
446	563	-446	-99	37	-452
372	544	-558	-195	74	-435
297	525	-744	-525	111	-415
223	505	-931	-664	148	-394
186	495	-1.115	-745	186	-366
148	485	-931	-702	223	-342
111	463	-744	-650	297	-276
74	458	-558	-611	372	-187
37	445	-446	-596	446	40
0	433	-372	-579	558	162
-37	420	-297	-561	744	191
-74	400	-223	-536	931	634
-111	382	-186	-526	1.115	708
-148	359	-148	-516		
PROPIEDADES MAGNETICAS					
B_r (T)	M_s (emu/cm ³)	M_r/M_s	H_c (kA/m)	$(B \cdot H)_{max}$ (kJ/m ³)	T_c (°C)
0,55	705	0,63	493	90	450

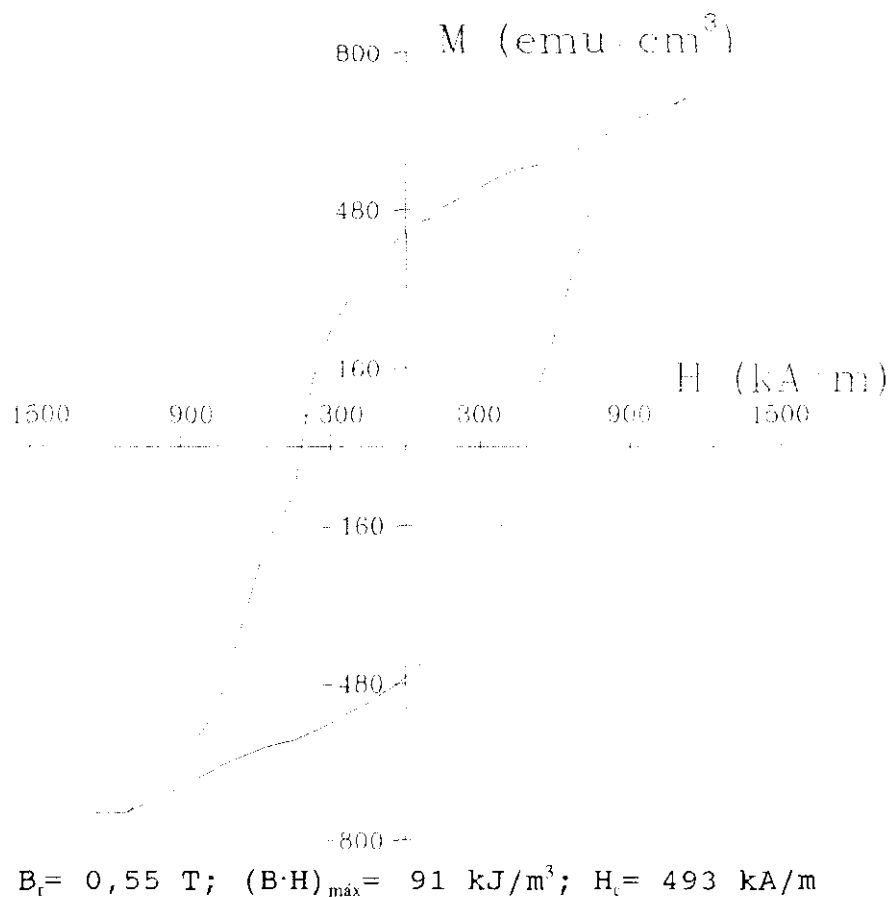
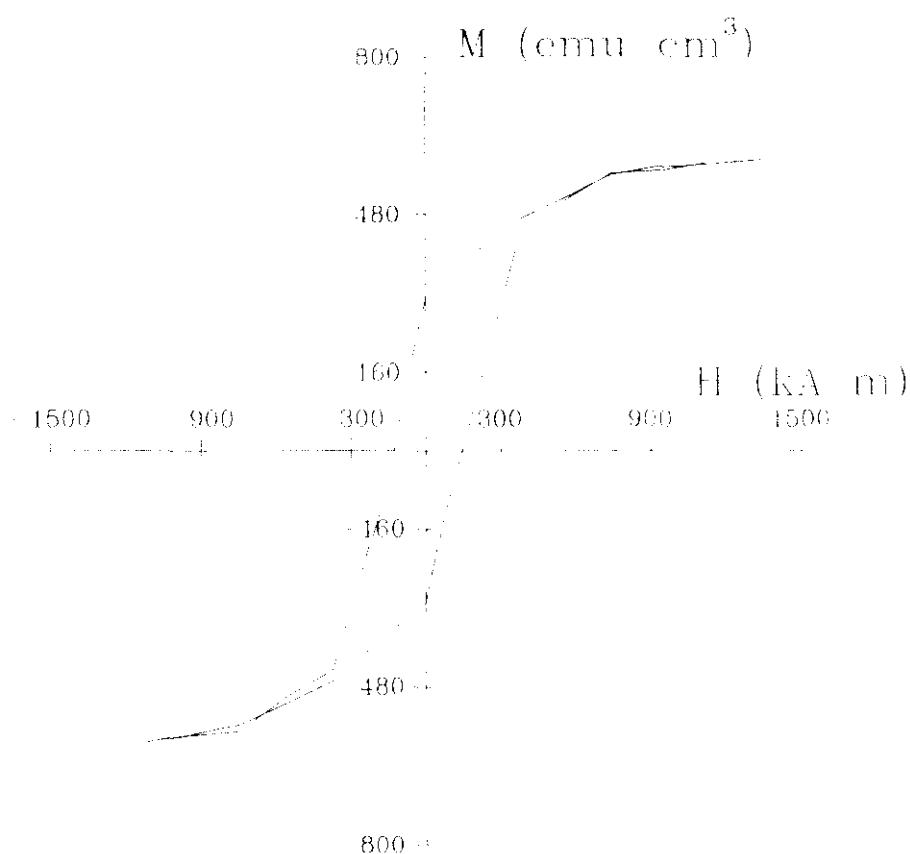


Figura 4.27.- Ciclo de histéresis de la hexaferrita M de bario sintetizada en condiciones óptimas a partir de magnetita comercial

Tabla 4.36.- Propiedades magnéticas de las hexaferritas obtenidas en condiciones óptimas

CONDICIONES DE OPERACION FIJAS: - $MP_{Fe} = \alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ comercial - $MP_{Ba} = \text{BaCO}_3$ - Estequiometría = 1:6 - Líquido = etanol - $T = 1.100^\circ\text{C}$ - $t = 60$ min - Rampa = $25^\circ/\text{min}$					
CICLO DE HISTERESIS					
H (kA/m)	M (kA/m)	H (kA/m)	M (kA/m)		
1.115	580	-931	-579		
931	575	-1.115	-593		
744	558	-931	-576		
558	511	-744	-558		
372	468	-558	-515		
223	412	-372	-468		
148	382	-186	-386		
74	343	0	-309		
0	309	74	-133		
-74	146	372	425		
-111	51	558	506		
-148	-60	744	562		
-372	-446	931	567		
-558	-502	1.115	584		
-744	-571				
PROPIEDADES MAGNETICAS					
B_r (T)	M_s (emu/cm ³)	M_r/M_s	H_c (kA/m)	$(B \cdot H)_{max}$ (kJ/m ³)	T_c (°C)
0,39	580	0,56	358	14	450



$$B_i = 0,39 \text{ T}; (B \cdot H)_{\text{máx}} = 14 \text{ kJ/m}^3; H_c = 358 \text{ kA/m}$$

Figura 4.28.- Ciclo de histéresis de la hexaferrita M de bario sintetizada en condiciones óptimas a partir de hematita comercial

Aunque las condiciones de operación óptimas para la síntesis de hexaferrita a partir de oxiprecipitados de hierro son 1.100°C, al igual que en el caso anterior, y 180 minutos, los productos obtenidos para 60 minutos de calcinación presentan una coercitividad muy próxima a la alcanzada por las hexaferritas sintetizadas a partir de magnetita comercial (~10%) y por encima de la que poseen las ferritas obtenidas desde hematita comercial (>25%).

Si se comparan los ciclos de histéresis, contruidos con los datos recogidos en las tablas 4.37 y 4.38, de las hexaferritas sintetizadas en condiciones óptimas a partir de goetita (DGO17) y magnetita (DIM4) obtenidas por oxiprecipitación, que se presentan en las figuras 4.29 y 4.30, se puede observar que la forma de ambos ciclos es muy similar, aunque la ferrita obtenida a partir de magnetita presenta las mejores propiedades, especialmente en remanencia donde alcanza un valor de 0,7 teslas.

La necesidad de aumentar el tiempo de reacción para conseguir el comportamiento óptimo de las hexaferritas de bario se debe a la presencia de sulfatos básicos como impureza en los productos de oxiprecipitación que reacciona con el carbonato de bario e inhibe la formación del óxido magnético mixto de hierro y bario.

Las propiedades alcanzadas por las hexaferritas obtenidas en condiciones óptimas con la magnetita de oxiprecipitación, hacen que estas ferritas sean mejores que las sintetizadas a partir de magnetita y hematita comerciales. El incremento del tiempo de reacción se ve compensado por la obtención de productos de energía máximos y remanencias muy superiores (~20%), dos de las propiedades más importantes para los imanes permanentes, lo que significa que para una misma aplicación se necesita, aproximadamente, un 20% menos de ferrita de este tipo frente a la sintetizada a partir de magnetita comercial.

Tabla 4.37.- Propiedades magnéticas de las hexaferritas
obtenidas en condiciones óptimas

CONDICIONES DE OPERACION: - $MP_{Fe} = DGO17$ (α -FeOOH) - $MP_{Ba} = BaCO_3$ - Estequiometría= 1:12 - Líquido= etanol - $T = 1.100^\circ C$ - $t = 60$ min - Rampa= $25^\circ/min$					
CICLO DE HISTERESIS					
H (kA/m)	M (kA/m)	H (kA/m)	M (kA/m)	H (kA/m)	M (kA/m)
1.115	735	-186	377	-111	-528
931	694	-223	357	-74	-516
744	667	-297	309	-37	-501
558	629	-372	237	0	-489
446	600	-446	160	37	-474
372	583	-558	-108	74	-457
297	565	-744	-475	111	-439
223	543	-931	-687	148	-418
186	527	-1.115	-759	186	-399
148	519	-931	-721	223	-380
111	509	-744	-687	297	-327
74	496	-558	-646	372	-262
37	482	-446	-620	446	-185
0	467	-372	-602	558	95
-37	454	-297	-582	744	461
-74	440	-223	-563	931	657
-111	419	-186	-549	1.115	735
-148	401	-148	-540		
PROPIEDADES MAGNETICAS					
B_r (T)	M_s (emu/cm ³)	M_r/M_s	H_c (kA/m)	$(B \cdot H)_{max}$ (kJ/m ³)	T_c (°C)
0,59	735	0,64	517	116	450

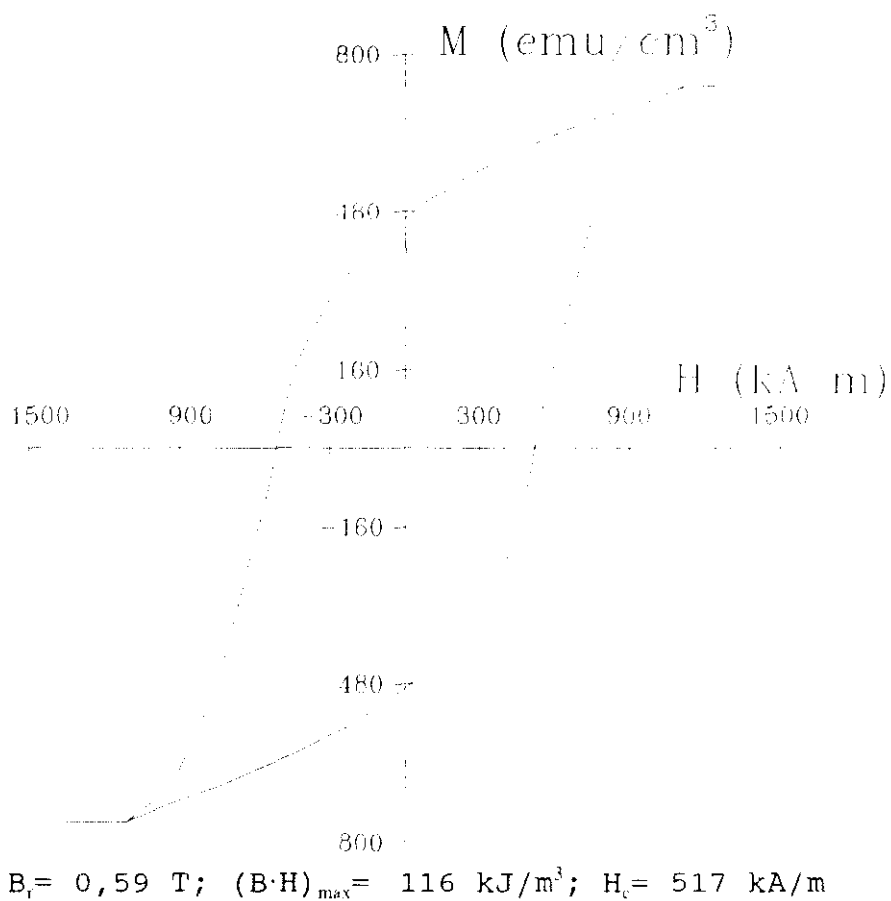
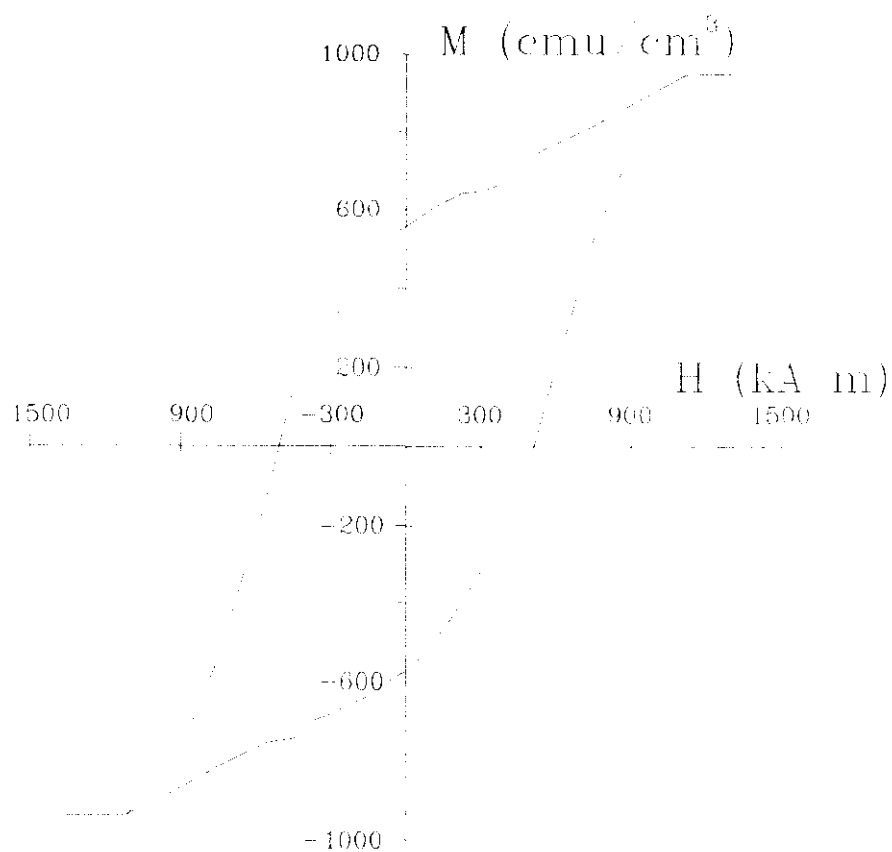


Figura 4.29.- Ciclo de histéresis de la hexaferrita M de bario sintetizada en condiciones óptimas a partir de goetita oxiprecipitada

Tabla 4.38.- Propiedades magnéticas de las hexaferritas
obtenidas en condiciones óptimas

CONDICIONES DE OPERACION: - $MP_{Fe} = DIM4 (Fe_3O_4)$ - $MP_{Ba} = BaCO_3$ - Estequiometría= 1:12 - Líquido= etanol - $T \approx 1.100^\circ C$ - $t \approx 60$ min - Rampa= $25^\circ/min$					
CICLO DE HISTERESIS					
H (kA/m)	M (kA/m)	H (kA/m)	M (kA/m)	H (kA/m)	M (kA/m)
1.115	948	-186	411	-111	-618
931	881	-223	382	-74	-605
744	814	-297	310	-37	-587
558	756	-372	233	0	-573
446	718	-446	161	37	-552
372	663	-558	-135	74	-524
297	647	-744	-536	111	-497
223	643	-931	-822	148	-466
186	629	-1.115	-937	186	-433
148	617	-931	-880	223	-395
111	604	-744	-814	297	-320
74	587	-558	-756	372	-243
37	574	-446	-744	446	-161
0	556	-372	-700	558	112
-37	539	-297	-680	744	514
-74	510	-223	-657	931	804
-111	477	-186	-649	1.115	927
-148	448	-148	-636		
PROPIEDADES MAGNETICAS					
B_r (T)	M_s (emu/cm ³)	M_r/M_s	H_c (kA/m)	$(B \cdot H)_{max}$ (kJ/m ³)	T_c (°C)
0,70	950	0,61	525	116	450



$B_r = 0,70 \text{ T}$; $(B \cdot H)_{\text{máx}} = 166 \text{ kJ/m}^3$; $H_c = 589 \text{ kA/m}$

Figura 4.30.- Ciclo de histéresis de la hexaferrita M de bario sintetizada en condiciones óptimas a partir de magnetita oxiprecipitada

En cambio al comparar la hexaferrita obtenida a partir de goetita comercial, que presenta excelentes propiedades magnéticas, con las sintetizadas con productos de oxiprecipitación, se observa que en ningún caso se alcanzan estos valores, debido a que la goetita comercial proporciona una anisotropía al producto final que mejora su comportamiento magnético. La goetita obtenida por oxidación de lejías sulfúricas de decapado no puede generar esta anisotropía final ya que sólo se consigue nuclearla en forma de crecimiento incipiente; este efecto puede observarse en la figura 4.31, donde se recogen tres micrografías de las ferritas obtenidas en condiciones óptimas con los tres óxidos discutidos. De todas formas, no se puede desconocer que la goetita comercial es uno de los óxidos de hierro más caros en el mercado, lo que es un dato siempre interesante a tener en cuenta para su elección en la industria de ferritas.

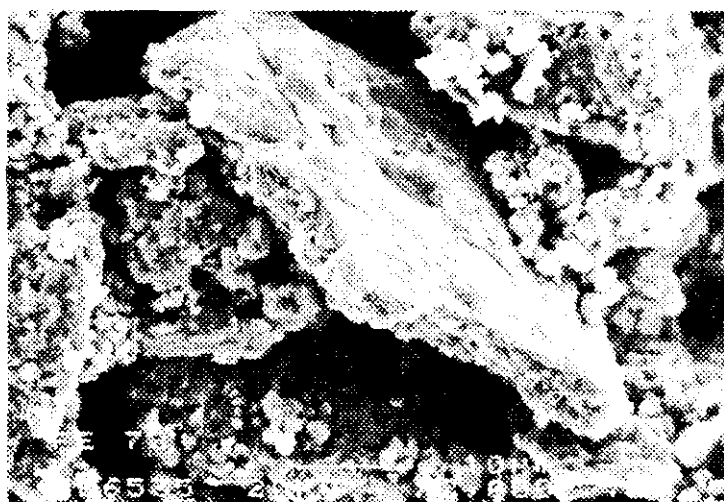
En la tabla 4.39 se recogen las propiedades magnéticas de las hexaferritas tipo M comercializadas. Se observa que las hexaferritas sintetizadas por nosotros a partir de lejías de decapado con ácido sulfúrico presentan unas propiedades magnéticas muy superiores a las enunciadas en dicha tabla. Esta comparación permite asegurar que nuestro producto puede suplir con ventaja a los utilizados en la industria, incluso a las hexaferritas de estroncio, aún cuando el factor desimanador debido a la forma del producto final sea más elevado.

En cuanto a las temperaturas de Curie que presentan las hexaferritas sintetizadas con cualquiera de nuestras materias primas, son iguales o superiores a 450°C, lo que las hace comparables con los productos comerciales.

En la tabla 4.40 se resumen los imanes permanentes más utilizados y sus propiedades magnéticas (*D. Jiles, 1991*).



Materia prima:
 α -FeOOH
comercial



Materia prima:
DGO17
(α -FeOOH)



Materia prima:
DIM4 (Fe_3O_4)

Figura 4.31.- Micrografías de las hexaferritas sintetizadas en condiciones óptimas

Tabla 4.39.- Propiedades magnéticas de hexaferritas comerciales

Composición	B_r (T)	H_{cJ} (kA/m)	$(B \cdot H)_{\max}$ (kJ/m ³)
$SrFe_{12}O_{19}$	0,37	255	25,5
$SrFe_{12}O_{19}$	0,39	275	28,2
$SrFe_{12}O_{19}$	0,38	320	26,8
$SrFe_{12}O_{19}$	0,39	360	27,6
$BaFe_{12}O_{19}$	0,40	165	29,5
$SrFe_{12}O_{19}$	0,41	275	31,3
$SrFe_{12}O_{19}$	0,40	330	30,5
$SrFe_{12}O_{19}$	0,43	260	33,6

Tabla 4.40.- Propiedades magnéticas de los imanes permanentes más importantes

Material	B_r (T)	H_c (kA/m)	$(B \cdot H)_{\max}$ (kJ/m ³)
Acero	0,9	4	1,6
Acero 36Co	0,96	18,2	7,4
Alnico 2	0,7	52	13,5
Alnico 5	1,2	57,6	40
Alnico DG	1,31	56	52
PtCo	0,65	344	76
Remalloy	1,0	18,4	9
Vicalloy	1,0	36	24
SmCo	0,9	696	160
NdFeB	1,3	1.120	320

Así resulta que las hexaferritas producidas con la magnetita obtenida por oxidación de lejías de decapado pueden sustituir en sus aplicaciones a los imanes de PtCo, sobre todo por su calidad técnica, además de poseer un precio mucho más bajo.

V. CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES

El estudio de los antecedentes bibliográficos sobre el aprovechamiento de disoluciones ferrosas y las posibles aplicaciones de los sólidos obtenidos por oxiprecipitación de aquéllas, unido a la interpretación de los resultados obtenidos en la investigación experimental que se presenta en esta memoria, han permitido deducir las siguientes conclusiones:

1ª.- Se recomienda la oxiprecipitación para el aprovechamiento del hierro contenido en las lejías del decapado con ácido sulfúrico por el alto rendimiento en la recuperación del Fe(II), por la elevada velocidad de reacción y por las numerosas aplicaciones de los óxidos obtenidos.

2ª.- Los productos principales obtenidos en la oxiprecipitación de disoluciones ferrosas con alta concentración de anión sulfato son la goetita y la magnetita. Los mayores rendimientos para obtener α -FeOOH se alcanzan empleando oxígeno como oxidante y para la síntesis de Fe₃O₄ oxidando con aire.

3ª.- El modelo cinético macroscópico de la oxiprecipitación corresponde a un sistema heterogéneo de control compartido entre reacción química y la difusión del oxígeno. A bajas temperaturas (20° y 45 °C) y pH de 3,5 a 4,5 se produce la oxidación del Fe(II) en disolución y posterior precipitación, mientras que en condiciones drásticas se desarrolla primero la precipitación del Fe(II) y posteriormente la oxiprecipitación.

La variable controlante es el pH, que determina el comportamiento del proceso. La temperatura favorece el desarrollo del segundo proceso (precipitación-oxidación). Las demás variables no afectan al mecanismo de reacción.

4ª Se proponen los siguientes modelos matemáticos para la síntesis de goetita y magnetita:

a) goetita

$$I = -2652,76 - 181,39 \cdot \text{pH}^2 + 1483,35 \cdot \text{pH} + 0,105 \cdot N$$

válido para los intervalos: pH: 3,5 - 4,5

N: 500 - 1.000 r.p.m.

Q_o : 10 - 20 l/min

b) magnetita

$$I = -28255,8 + 9399,5 \cdot \text{pH} + 0,085 \cdot N + 73,30 \cdot Q_a - 0,13 \cdot \text{pH} \cdot N + 0,028 \cdot N \cdot Q_a - 755,36 \cdot \text{pH}^2 + 2,68 \cdot 10^{-4} \cdot N^2 - 5,44 \cdot Q_a^2$$

válido para los intervalos: pH= 5,5 - 6,5

N= 250 - 1.000 r.p.m.

Q_a = 5 - 10 l/min.

En las que: I, intensidad de difracción de rayos X para los picos representativos de cada fase ($d_{hkl} = 4,18 \text{ \AA}$ -goetita- y $d_{hkl} = 2,53 \text{ \AA}$ -magnetita-) en pulsos/cm².

N, velocidad de agitación en r.p.m.

Q_o , caudal de oxígeno como agente oxidante en l/min.

Q_a , caudal de aire como agente oxidante en l/min.

5ª.- Las condiciones óptimas de oxiprecipitación para la obtención de los productos de mayor calidad para la síntesis de hexaferrita son:

a) Para goetita: - Temperatura= 70 °C.

- pH= 4.

- Velocidad de agitación: 750 r.p.m.

- Oxidante: oxígeno.

- Caudal de oxidante: 6,6 l/min.

- b) Para magnetita: - Temperatura= 70 °C.
- pH= 6,5.
 - Velocidad de agitación: 1.000 r.p.m.
 - Oxidante: aire.
 - Caudal de oxidante: 5 l/min.

En cuanto a la síntesis de hexaferrita tipo M de bario, se puede concluir que:

6ª.- El empleo de etanol como fluido de molienda de materias primas mejora notablemente las propiedades magnéticas de las hexaferritas de bario obtenidas por el método cerámico.

7ª.- Las condiciones óptimas de calcinación para la obtención de hexaferritas a partir de óxidos de hierro comerciales son:

- Temperatura: 1.100 °C.
- Tiempo de calefacción: 60 minutos.
- Materia prima de óxido de bario: BaCO_3 .
- Dosificación de materias primas: estequiométrica.
- Rampa de calcinación: 25 °/min.

Superadas las condiciones óptimas de calcinación, el aumento de la temperatura o del tiempo de calcinación originan el descenso de las propiedades magnéticas de la hexaferrita, debido al aumento del tamaño de cristal que cambia el mecanismo de la coercitividad desde la rotación coherente a la traslación de paredes.

8ª.- La goetita comercial es la materia prima óptima para la síntesis de hexaferrita, ya que proporciona un producto final con tamaño de partícula pequeño y de alta anisotropía, factores que favorecen las propiedades magnéticas; también, trabajando con magnetita comercial se obtienen hexaferritas con buenas características técnicas. Sin embargo, con la hematita comercial se consiguen peores productos por las impurezas que contiene.

9ª.- La obtención de hexaferritas con oxiprecipitados de lejías ferrosas del decapado con ácido sulfúrico obliga a incrementar el tiempo de calcinación hasta 180 minutos, manteniendo el resto de condiciones óptimas apuntadas para la síntesis con óxidos comerciales.

En estas condiciones, las propiedades magnéticas de las hexaferritas obtenidas son superiores a las sintetizadas con magnetita y hematita comerciales; no obstante, nuestros productos son de calidad ligeramente inferior a las ferritas obtenidas a partir de goetita comercial, pero hay que tener en cuenta el alto precio de este óxido de hierro.

10ª.- Las aplicaciones que pueden cubrir los productos presentados en esta memoria de investigación como imanes permanentes son muy amplias: motores eléctricos, generadores, altavoces, separadores magnéticos, etc. Los altos valores de sus parámetros magnéticos permiten sustituir las ferritas que se utilizan en la actualidad por menores cantidades de las obtenidas siguiendo el procedimiento propuesto en este trabajo.

Ha quedado fuera de este trabajo la comprobación de otras posibles aplicaciones industriales de los óxidos y oxihidróxidos de hierro obtenidos con lejías de decapado con ácido sulfúrico. En consecuencia, se recomienda continuar la investigación en las siguientes líneas:

1ª.- Estudiar la alternativa al método cerámico por coprecipitación para la síntesis de ferritas.

2ª.- Conocer la influencia de la adición de metales no férreos durante la oxiprecipitación para obtener productos de mayor calidad.

3ª.- Comprobar el empleo de los productos de oxiprecipitación en siderurgia, previa sinterización o peletización.

IV. BIBLIOGRAFIA

- * R. Alarco. "Un nuevo sistema de reducción del impacto ambiental en procesos metalúrgicos mediante resinas". Ingeniería Química octubre 1990 pp. 431-434.

- * G. Albanese, M. Carbucicchio, L. Paretti, S. Rinaldi, E. Lucchini y G. Skolar. "Magnetic and Mössbauer study of Al, Ga, In and Sc substituted Zn_2 -W hexagonal ferrites". J. Mag. Mag. Mat. 15-18 pp. 1453-1454 (1980)

- * J. S. Anderson y J. L. Hutchinson. "The study of long range order in hexagonal barium ferrite layer structures". Cont. Phys. Vol. 16. No. 5 pp. 443-467 (1975).

- * S. Aoki y Y. Ozaki. "Manufacture of barium ferrite containing titanium or zirconium". JKTK JP 63,274,628. (1988). 7pp.

- * S. G. Appleton, A. J. Pointon, A. P. D. Cobb y D. E. Nixon. "FMR linewidth of high-density $BaFe_{12}O_{19}$ ceramics and of c-axis alignment". Proc. ICF-5 pp. 969-973. (1989) India.

- * R. Ardiaca, R. Ramos, A. Isalgué, J. Rodríguez, X. Obradors, M. Pernet, M. Vallet. "Hexagonal ferrite particles for perpendicular recording prepared by the precursor method". IEEE Trans. Mag. Vol. MAG-23 No. 1 pp. 22-24 (1987).

- * G. Asti, M. Carbucicchio, A. deriv, E. Lucchini y G. Skolar. "Magnetic characterization of Ca-substituted Ba and Sr hexaferrites". J. Mag. Mag. Mat. 20, 44-46 (1980).

- * S. H. Avner. "Introducción a la metalurgia física". Ed. McGraw-Hill (1979) Méjico.

- * D. Bahadur, D. Chakravorty. "Development of glass ceramics with hexaferrites as magnetic phases". Proc. ICF-5, pp. 189-193 (1989). India.

- * D. Barb, L. Diamanescu, A. Rusi, D. Tarabasanu, M. Morariu, V. Teodorescu. "Preparation of barium hexaferrite by a hydrothermal method: structure and magnetic properties". J. Mat. Sci. 21 pp. 1118-1122 (1986).
- * F. W. Barth, E. Z. Posnjak. "Spinel structures: with and without variate atom equipoints". Zeist. Krist. 82 pp. 325-341 (1932).
- * P.S. Bassi, B. S. Randhawa y S. Kaur. "Preparation of alkaline earth ferrites from decomposition of malonate solid solutions". Proc. ICF-5, pp. 67-71. (1989). India
- * X. Batlle, M. Pernet, X. Obradors, M. Vallet-Regi. "High field magnetization study of doped barium ferrite". Proc. ICF-5 pp. 423-427. (1989) India.
- * E. Bertaut, A. Deschamps, R. Pauthenet y S. Pickart. "Substitution in hexaferrites of ion Fe^{+++} by Al^{+++} , Ga^{+++} and Cr^{+++} ". J. Phys. Radium 20, 404-410 (1959).
- * S. Besenicar, M. Drofenik y D. Kolar. "Sintering and microstructure development of Sr hexaferrites". Proc. ICF-5 pp. 163-168. (1989) India.
- * S. Bhattacharyya. "Steel industry pickling waste and its impact on environment". US Enviro. Prot. Agency Res. Dev. (Res)EPA (1981).
- * P. Blanco. "Estudio de la oxiprecipitación de lejías ferrosas ácidas residuales". Tesina de licenciatura. Dpto. Ingeniería Química. Universidad Complutense de Madrid (1991).
- * G. E. P. Box, W. G. Hunter y J. S. Hunter. "Estadística para investigadores. Introducción al diseño de experimentos, análisis de datos y construcción de modelos". Ed. Reverté, 1981.

- * P. Brahma, D. Chakravorty, K. Singh, D. Bahadur. "Preparation of barium hexagonal ferrites by sol-gel method". J. Mat. Sci. Let. 9 pp. 1438-1440 (1990).
- * R. J. Brook. "Sintering of ceramics". Encyclopedia of science materials and engineering pp. 4455-4456 (1986).
- * C. J. Brown. "Productivity improvements through recovery of pickle liquors with the APU process". Iron Steel Eng. enero 1990 pp. 55-60.
- * M. V. Cabañas, J. M. González-Calbet, M. Labeau, P. Mollard, M. Pernet y M. Vallet-Regi. "Evolution of the microstructure and its influence on the magnetic properties of aerosol synthesized $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ particles". J. Sol. Sta. Chem. 101 pp. 265-274 (1992).
- * S. Castro, M. Gayoso, C. Rodríguez, J. Mira, J. Rivas y J. M. Greneche. "Síntesis de micropartículas de $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ mediante el método de combustión". Com. IV Reunión Nacional de Materiales pp. 345-346 (1993) Oviedo.
- * A. Cochardt. "Modified strontium ferrite, a new permanent magnet material". J. Appl. Phys. 34 pp. 1273-1274 (1963).
- * C. F. Cook. "Observations of sub-unit-cell stacking elements in mixed-layer structures by electron microscopy". J. Appl. Phys. Vol. 18 No. 6 pp. 2488-2496 (1967).
- * M. G. Cox, B. C. McEnaney y V. D. Scott. "Chemical diffusion model for partitioning of transition elements in oxide scales and alloys". Phil. Mag. 26 pp. 839-851 (1972).
- * C. W. Chang, M. S. Tzeng y S. J. Wang. "The study of the synthesis and the magnetic properties of M-type strontium hexaferrite from chemical coprecipitation" J. Mat. Sci. Let. 9 pp. 832-835. (1990).

- * C. Chaumont. "Le verre, milieu réactionnel pour la synthèse". J. Phys. IV pp. C2/249-C2/252 (1992).

- * T. Chmielewski y W. A. Charewicz. "The oxidation of Fe(II) in aqueous sulphuric acid under oxygen pressure". Hydrometallurgy 12 pp. 21-30 (1984)

- * A. Dalay, M. Rao, K. V. G. K. Gokhale. "Synthesis of NaX zeolite using silica from rice husk ash". Ind. Eng. Chem. Prod. res. dev. 24 pp. 466-468 (1985).

- * S. K. Date, C. E. Deshpande, S. D. Kulkarni y J. J. Shrotri. "Synthesis of ultrafine particles of strontium ferrite by chemical coprecipitation with sodium hydroxide". Proc. ICF-5, pp. 55-59. (1989) India.

- * J. Detournay, L. De Miranda, R. Derie y M. Ghodsi. "The region of stability of green rust II in the electrochemical potential-pH equilibrium diagram of iron in sulphate medium". Corr. Sci. 15 pp. 295-306 (1975).

- * Z. Diao. "Calculation on the temperature dependence of magnetocrystalline anisotropy of ferrite $BaFe_{12}O_{19}$ ". Proc. ICF-5 pp. 479-483. (1989) India.

- * E. Di Marcello, J. C. Joubert, P. Mollard. "Synthesis of doped baryum hexaferrite pigments for magnetic recording". Proc. ICF-5, pp. 899-904. (1989) India.

- * Dirección General de Electrónica y Nuevas Tecnologías (Ministerio de Industria y Energía. "Plan de Desarrollo Tecnológico en Biotecnologías, Tecnologías Químicas y Materiales Avanzados" pp. 42-72 (1991).

- * J. Dufour. "Fuentes adicionales de sílice para el caolín en la síntesis de zeolita 13X para detergentes". Tesina de licenciatura. Dpto. Ingeniería Química. Universidad Complutense de Madrid (1990).

- * K. Elk y L. Jahn. "Characteristics of permanent magnetic coercivity with application to sintered hard ferrites". Phys. Stat. Sol. (b) 168 pp. 591-596 (1991).

- * H. Endo y col. "Barium ferrite series powder". Eur. Pat. Appl. EP 39,773 (1981) 18 pp.

- * W. Ervens, H. Wilmesmeier. "Magnetic materials". Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry 5ª Ed. Vol. A16, pp. 1-51 (1990).

- * X. J. Fan y E. Matijevic. "Preparation of uniform colloidal strontium ferrite particles". J. Am. Ceram. Soc. 71 [1] pp. C60-C62 (1988).

- * T. Fang, J. B. Hwang, F. S. Shiau. "The role of silica in sintering barium ferrite" J. Mat. Sci. Let. 8 (1989) pp. 1386-1388.

- * E. Fischer. "Ferrimagnete II. Herstellverfahren". Keram. Z. 40, n. 11, pp. 868-870 (1988)

- * Fuji Electrochemical Ltd. Co. "Manufacture of sintered anisotropic ferrite magnets". JKTK JP 81,112,702 (1981) 4 pp.

- * C. G. Gardner. "Barkhausen effect". Encyclopedia of science materials and engineering pp. 278-281. Ed. Pergamon Press (1986).

- * P. Gaudry y P. Beuzelin. "Les ferrites doux". Rev. Tech. Thomson CSF Vol. 18 No. 3 pp. 453-498. (1986).

- * S. Geller. "Crystal structure of gadolinium orthoferrite GdFeO_3 ". J. Chem. Phys. 24, 1236 (1956).
- * S. Geller, M. A. Gilleo. "The crystal structure and ferrimagnetism of yttrium-iron garnet $\text{Y}_3\text{Fe}_2(\text{FeO}_4)_3$ ". J. Phys. Chem. Sol. 3, pp. 30-36 (1957).
- * S. Geller, M. A. Gilleo. "Structure and ferrimagnetism of yttrium and rare earth-iron garnets". Acta Cryst. 10 pp. 239 (1957).
- * C. D. Graham. "Magnetic measurements". Encyclopedia of science materials and engineering pp. 2689-2692 Ed. Pergamon Press (1986).
- * W. V. Gregson. "Calculating flow through gas rotameters". Chem. Eng. Dic. 1980 pp. 119-120.
- * C. Guillaud y M. Roux. "Some ferromagnetic properties of mixed ferrites of nickel and zinc" Comp. Rend. Ac. Sc. 229 pp. 1133-1135 (1949).
- * J. L. Gumaste, B. B. Nayak, R. K. Galgali, B. C. Mohanty. "Barium hexaferrite magnet by topotactic reaction method". J. Mat. Sci. 23 pp. 3125-3128. (1988).
- * M. Gutiérrez y F. J. Seco. "Influencia de los parámetros del proceso de fabricación sobre la respuesta magnética de ferritas". Com. IV Reunión Nacional de Materiales pp. 344-345. (1993) Oviedo.
- * F. Haberey. "Preparation of M- and W-type hexaferrite particles by the glass crystallization method on the basis of the pseudo-ternary system Fe_2O_3 - BaO - B_2O_3 ". IEEE Trans. Mag. MAG-23 No. 1 pp. 29-32 (1987).

- * W. Hädrich y R. Sladek. "Assessing the sintering behavior of ferrites by thermal analysis". cfi/Ber.DKG 6/7-87 pp. 230-234 (1987).

- * K. Haneda, C. Miyakawa y H. Kojima. "Preparation of high-coercivity $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ ". J. Am. Ceram. Soc. 57 (8) pp. 354-357. (1974).

- * M. J. Hatch y J. A. Dillon. "Acid retardation". I&EC Proc. Des. Dev. Vol. 2 No. 4 pp. 253-263 (1963).

- * M. Hayakawa. "Wet method for producing ferrites with a magnetoplumbite structure in the form of fine particles". Ger. Offen. DE 3,238,309 (1983), 15 pp.

- * B. Heinrich, L. Kreitner, P. F. Messer. "Milling of ceramic powders". Enciclopedia of science materials and engineering pp. 3055-3059. Ed. Pergamon Press (1986).

- * H. Hibst. "Hexagonal ferrites from melts and aqueous solutions, magnetic recording materials". Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 21 pp. 270-282 (1982)

- * K. K. Himeji Deshi. "Magnetic material for oxide permanent magnets". JKTK JP 59,174,573 (1984) 5 pp.

- * Hitachi Metals Co. "Manufacture of ferrite magnets". JKTK JP 80,157,216 (1980) 3 pp.

- * Hitachi Metals Co. "Composite magnet". JKTK JP 80, 33,173 (1980) 3 pp.

- * Z. Hongru, X. You, L. Jizhe, Y. Guiling, L. Mu, J. Tongzheng, W. Zijun, G. Benxi y H. Shiyin. "Magnetic anisotropy of hexaferrites". Proc. ICF-5 pp. 473-478. (1989) India.

- * R. M. Hudson y C. J. Warning. "Pickling hot-rolled steel strip". Metal Finishing 3 pp. 39-46 (1984).
- * C. Hutter-Byszerwski. "AQUATECH system- a commercial process to recycle spent pickle liquor". Iron Steel Eng. marzo 1988 pp. 40-44.
- * H. M. Ismail, N. E. Fouad, M. I. Zaki y M. N. Nagar. "Thermal genesis course of iron oxide pigmentary powders from steel-pickling chemical waste". Powder Tech. 63 pp. 87-96 (1990).
- * H. M. Ismail, N. E. Fouad, M. I. Zaki y M. N. Nagar. "Particle characteristics of thermally recovered iron oxide pigments from steel-pickling chemical waste: effects of heating variables". Powder Tech. 70 pp. 183-188 (1992).
- * K. Ito, Y. Tamaura y T. Katsura. "Formation of zinc(II)-bearing ferrites from γ -FeOOH". J. Chem. Soc. Dalton Trans. pp. 987-989 (1983).
- * J. P. Jakubovics. "Magnetism and magnetic materials". The Inst. of Metals (1987) Londres.
- * C. J. Jewell y B. A. Marcotte. "Regeneration of hydrochloric acid waste pickle liquor using a fluidized bed reactor system". Iron Control Hydrometall. pp. 502-519 (1986).
- * D. L. Johnson. "Solid-state sintering". Encyclopedia of science materials and engineering pp. 4520-4525 (1986).
- * K. Kamiyama. "Magnetic ferrite particles for magnetic recording". Ger. Offen. DE 3,405,603 (1984) 19 pp.
- * K. Kaneko y T. Katsura. "The formation of Mg-bearing ferrite by the air oxidation of aqueous suspensions". Bull. Chem. Soc. Jpn. 52(3) pp. 747-752 (1979).

- * K. Kaneko, K. Takei, Y. Tamaura, T. Kanzaki y T. Katsura. "The formation of Cd-bearing ferrite by the air oxidation of aqueous suspensions". Bull. Chem. Soc. Jpn. 52(4) pp. 1080-1085 (1979).
- * T. Kanzaki, J. Nakajima, Y. Tamaura y T. Katsura. "Formation of Cd-bearing ferrite by the air oxidation of aqueous suspensions". Bull. Chem. Soc. Jpn. 54 pp. 135-137 (1981).
- * T. Kanzaki y T. Katsura. "Mössbauer spectra at 77K of products formed during transformation of $\text{Fe}(\text{OH})_2$ to Fe_3O_4 in aqueous suspension by air oxidation". J. Chem. Soc. Dalton Trans. pp. 1243-1246 (1986)
- * K. Katori y col. "Hexagonal ferrite powder" JKTK JP 61,81,608 (1986), 5 pp.
- * T. Katsura, Y. Tamaura y G. Sun Chyo. "The formation of the oxidized Fe_3O_4 - Fe_2TiO_4 solid solution by the air oxidation of the aqueous suspensions". Bull. Chem. Soc. Jpn. 52 pp. 96-100 (1979)
- * M. Kiyama y T. Takada. "Iron compounds formed by the aerial oxidation of ferrous salt solutions". Bull. Chem. Soc. Japan 45 pp. 1923-1924 (1972)
- * M. Kiyama, T. Akita, S. Shimizu, Y. Okuda y T. Takada. "Conditions favorable for the formation of γ - FeOOH by aerial oxidation in an acidic suspension of iron metal powder". Bull. Chem. Soc. Japan 45 pp. 3422-3426 (1972)
- * M. Kiyama, N. Jikuhara y T. Takada. "The effect of the addition of γ - FeOOH nuclei at the initial stage of oxidation on the formation of γ - FeOOH ". Bull. Chem. Soc. Japan 46 pp. 323-324 (1973).

- * M. Kiyama. "Conditions for the formation of Fe_3O_4 by the air oxidation of $\text{Fe}(\text{OH})_2$ suspensions". Bull. Chem. Soc. Japan 47 pp. 1646-1650 (1974).

- * M. Kiyama, S. Shamoto, N. Horiishi, Y. Okuda y T. Takada. "Growth of needle-like $\alpha\text{-FeO}(\text{OH})$ particles by air oxidation of aqueous suspensions containing iron(II) precipitates". Bull. Inst. Chem. Res. Kyoto. Univ. Vol. 64 No. 4 pp. 150-156 (1986).

- * O. Kohmoto, T. Tsukada y S. Sato. "High coercive force of substituted $\text{SrFe}_{12-3}\text{M}_3\text{O}_{19}$ (M= Al, Cr) ferrite particles" Jap. J. Appl. Phys. Vol.29 No. 10 pp. 1944-1945 (1990).

- * J. A. Kohn, D. W. Eckart, C. F. Cook. "Determination of large crystal structures by combined X-ray diffraction and electron microscopy" Mat. Res. Bull. 2, pp. 55-58 (1967).

- * J. A. Kohn, D. W. Eckart, C. F. Cook. "Crystallography of the hexagonal ferrites". Science Vol. 172 No. 3893 pp. 519-525 (1971).

- * H. Kojima. "Fundamental properties of hexagonal ferrites". Wohlfarth Cap. 5 pp. 305-391 (1982).

- * F. Kools. "Hard magnetic ferrites". Encyclopedia of science materials and engineering pp. 2082-2088 (1986).

- * F. Kools y B. Henket. "The effect of Al_2O_3 substitution on the microstructure and coercivity of polycrystalline $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$ ". Proc. ICF-5 pp. 417-421. (1989) India.

- * S. Kormaneni, E. Fregueau, E. Breval, R. Roy. "Hydrothermal preparation of ultrafine ferrites and their sintering". J. Am. Ceram. Soc., 72 pp. C26-C28. (1988).

- * M. K. Krage. "Microwave sintering of ferrites". Ceram. Bull. Vol. 60, N. 11 pp. 1232-1234. (1981).

- * Kuei-Jung, T. Chang y M. Chen. "Kinetic studies of the formation of zeolite ZSM5". J. Chem. Soc. Far. Trans. 77 pp. 547-555 (1981).

- * S. Kulkarni, J. Shrotri, C. E. Deshpande, S. K. Date. "Synthesis of chemically strontium-ferrite and its characterization". J. Mat. Sci. 24 pp. 3739-3744 (1989).

- * M. Lacaba. Tesina de licenciatura. Instituto Cerámica y Vidrio (CSIC) Madrid (1987).

- * R. J. Lackner. "Acid recycling systems for pickling lines". Association of Iron and Steel Engineers (1949).

- * D. LeRoux, H. Vincent, J. C. Joubert, M. Vallet-Regi. "Crystal growth, structure determination and room temperature resistivity of the lanthanum-sodium hexaferrite $\text{La}_{0.7}\text{Na}_{0.3}\text{Fe}_{12}\text{O}_{19}$ ". Mat. Res. Bull. Vol 23 pp. 299-305. (1988).

- * F. Leccabue, R. Panizzieri, S. García, N. Suárez. J. L. Sánchez, O. Ares, X. R. Hua. "Magnetic and Mössbauer study of rare-earth-substituted M-, W- and X-type hexagonal ferrites". J. Mat. Sci. 25 pp. 2765-2770 (1990).

- * H. Lemaire. "Sintered magnetically hard materials: present and future". Powder Metall. 1982 vol. 25 N. 3 pp. 165-172.

- * F. Licci, G. Turilli y T. Besagni. "Phase analysis and single domain detection in hexaferrite powders for magnetic recording". IEEE Trans. Mag. Vol. 24 No. 1 pp. 593-597 (1988).

- * F. López Mateos. "Características pigmentarias de los productos de oxiprecipitación de disoluciones ferrosas". ION Vol. XXX nº 343 pp. 65-88 (1970).

- * F. López Mateos. "Características pigmentarias de los productos de oxiprecipitación de disoluciones ferrosas". ION Vol. XXX nº 344 pp. 139-153 (1970).

- * F. A. López, F. J. García, A. Rubio, E. Sáinz, R. Gancedo y J. F. Marco. "Obtención de α -Fe₂O₃ mediante bio-oxidación de soluciones residuales de sulfato ferroso". Com. IV Reunión Nacional de Materiales pp. 73-74 (1993) Oviedo.

- * M. Lorenz, S. Knake, K. Stopperka. "Investigations to oxidation of ferrous compounds by pure oxygen in alkaline media". J. Signal AM Vol. 10 No. 6 pp. 449-452 (1982).

- * K. Madlo, F. Hanousek, A. Petrina y J. Tlaskal. "Hydrolytic products of Fe(III) after oxidation of Fe(II) by chlorate". Coll. Czech. Comm. 47 pp. 1069-1077 (1982).

- * J. R. Mañas. "Estudio estadístico sobre la obtención y aplicación de antrahidroquinona en la industria papelera". Tesina de licenciatura. Dpto. Ingeniería Química. Universidad Complutense de Madrid (1994).

- * L. Marabelli y A. Pini. "Sul recupero del solfato ferroso da bagni di decapaggio". Not. Ecol. 4, 8, pp. 16-18 (1986).

- * R. Marín. "Coagulación-floculación de aguas: una visión de los coagulantes más usados". Ingeniería Química enero 1989 pp. 115-120.

- * D. L. Martin y M. G. Benz. "AIP Conf. Proc. No. 5 Magnetism and magnetic materials". pp. 970-990. (1972) Nueva York.

- * A. Martín y F. Carmona. "Método para la obtención de ferrita de estroncio". Pat. Esp. 472.030 (1978).
- * A. Martín Blanco y F. Carmona González. "Magnetic properties and distribution of Ca ions in Ca-substituted Ba-ferrite" J. Phys. D: Appl. Phys. 24 (1991) pp. 612-618.
- * M. C. A. Mathur, S. Datta, G. W. D. Spratt y M. Kryder. "Thermal aging of Co,Ti substituted barium ferrite particles for magnetic recording media" Proc. ICF-5, pp. 869-873. (1989) India
- * K. Matsumoto, M. Yata, S. Nakagaway M. Naoe. "Magnetic properties of spinel/BaM ferrites multilayered films by alternate sputtering". Proc. ICF-5 pp. 507-511. (1989) India.
- * M. Matsumoto, A. Morisako y T. Hae-iwa. "Ba-ferrite thin films by pyrolysis process". Proc. ICF-5 pp. 533-537 (1989). India.
- * J. D. M. McConnell, J. L. Hutchinson y J. S. Anderson. "Electron microscopy of the barium ferrite layer structures". Proc. R.Soc. Lond. A. 339 pp. 1-12 (1974).
- * R. A. McCurrie, S. Jackson. "Angular variation of the coercitivity in anisotropic barium and strontium ferrite permanent magnets". J. Appl. Phys. 61(10) pp. 4858-4861 (1987).
- * E. Mendelovici, R. Villalba, A. Sagarzazu. "Synthesis and characteristics of Fe-Mn glycerate (alkoxides), new precursors of ferrite structures". J. Mat. Sci. Let. 9 pp. 28-31 (1990).
- * T. Misawa. "The thermodynamic consideration for Fe-H₂O system at 25°C". Corr. Sci. 13 pp. 659-676 (1973)

- * T. Misawa, K. Hashimoto y S. Shimodaira. "Formation of $\text{Fe(II)}_1\text{-Fe(III)}_1$ intermediate green complex on oxidation of ferrous ion in neutral and slightly alkaline sulphate solutions". J. Inorg. Nucl. Chem. Vol. 35 pp. 4167-4174 (1973)

- * T. Misawa, K. Hashimoto y S. Shimodaira. "The mechanism of formation of iron oxide and oxyhydroxides in aqueous solutions at room temperature". Corr. Sci. Vol. 14 pp. 131-149 (1974)

- * A. H. Mones, E. Banks. "Cation substitution in $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ ". J. Phys. Chem. Sol. 4 pp. 217-222 (1958).

- * D. C. Montgomery. "Design and analysis of experiments". Ed. John Wiley & sons. (1991).

- * A. Morell, A. Eranian, B. Peron y P. Beuzelin. "On the plastification of PVA by PEG". Proc. ICF-5 pp. 137-142. (1989) India.

- * C. O. Moses y J. S. Herman. "Homogeneous oxidation kinetics of aqueous ferrous iron at circumneutral pH". J. Solution Chem. Vol. 18 No. 8 pp. 705-725 (1989).

- * W. K. Munns. "Iron removal from pickle liquors using absorption resin technology". Iron Control Hydrometallurgy. Cap. 26 pp. 537-548 (1986).

- * S. Music, S. Popovic y M. Gotic. "Mössbauer spectroscopy and X-ray diffraction of oxide precipitates formed from FeSO_4 solution. Part II". Croat. Chem. Acta 60 pp. 661-675 (1987).

- * N. Nagai y col. "Manufacture of barium ferrite powder". JKTK JP 62, 52, 133 (1987) 4 pp.

- * L. Neel. "Propriétés magnétiques des ferrites; ferrimagnetisme et antiferromagnetisme". Ann. Phys. 3 pp. 137-198 (1948)

* I. Nedkov, A. Petkov, V. Karpov. "Microwave absorption in Sc- and CoTi-substituted Ba hexaferrite powders". IEEE Trans. Mag. Vol. 26 No. 5 pp. 1483-1484 (1990)

* T. Negaki, R. Chubachi, K. Odaka, Y. Shimpuku, T. Iijima y K. Korikawa. IEEE Trans. Mag., 22 pp. 1191-1193 (1986).

* C. Negro. "Decapado químico del hierro en bandas. Oxiprecipitación de las lejías resultantes". Tesina de licenciatura. Dpto. Ingeniería Química. Universidad Complutense de Madrid (1989).

* C. Negro, R. Latorre y F. López Mateos; J. Dufour y A. Formoso. "Tratamiento de aguas residuales de decapado". Com. VI Encontro Luso-Galego de Química pp. 115-116 (1992) Portugal.

* C. Negro. "Aprovechamiento de las lejías residuales resultantes del decapado del hierro con ácido clorhídrico para la obtención de pigmentos". Tesis doctoral. Dpto. Ingeniería Química. Universidad Complutense de Madrid (1993).

* C. Negro, P. Blanco, J. Dufour, R. Latorre, A. Formoso y F. López "The treatment of hydrochloric acid waste pickle liquors" J. Environ. Sci. Health A28 pp. 1651-1668 (1993).

* J. Niecko. "Recovery of ferrous sulfate and sulfuric acid from spent pickle liquor of the steel industry". Cons. & Rec. Vol. 10 No. 4 pp. 309-314 (1987).

* N. Nojiki, N. Tanaka, K. Sato e Y. Sakai. "Electrolytic ferrite formation system for heavy metal removal". J. WPCF 52 (7) (1988).

* X. Obradors, A. Collomb, M. Pernet, D. Samaras, J. C. Joubert. "X-Ray analysis of the structural and dynamic properties of $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ hexagonal ferrite at room temperature". J. Sol. Sta. Chem. 56 pp. 171-181 (1985)

- * K. Odan y col. "Magnetoplumbite-type barium ferrite powders and manufacture thereof". JKTK JP 63,265,829 (1988) 5 pp.

- * A. A. Olowe, J. M. R. Genin y Ph. Bauer. "Hyperfine interactions and structures of ferrous hydroxide and green rust II in sulfated aqueous media". Hyperfine Interactions 41 pp. 501-504 (1988).

- * A. A. Olowe, D. Rezel y J. M. R. Genin. "Mechanism of formation of magnetite from ferrous hydroxide in aqueous corrosion processes". Hyperfine Interactions 46 pp. 429-436 (1989).

- * Q. A. Pankhurst, D. H. Jones, A. H. Morrish, X. Z. Zhou y A. R. Corradi. "Cation distribution in Co-Ti substituted barium ferrite". Proc. ICF-5 pp. 323-327. (1989) India.

- * E. Pollert. "Crystal chemistry of magnetic oxides. Part 1: general problems-spinels". Prog. Crystal Growth and Charact. Vol. 9 pp. 263-323 (1984)

- * E. Pollert. "Crystal chemistry of magnetic oxides. Part 2: hexagonal ferrites". Prog. Crystal Growth and Charact. Vol. 11 pp. 155-205 (1985).

- * J. Ponce. "Productos químicos para la depuración de aguas residuales". Ingeniería Química junio 1986 pp. 75-77.

- * T. P. Prasad y A. Suryanarayana. "Oxidation of ferrous sulphate in presence of sodium carbonate". J. Appl. Chem. Biotechnol. 23 pp. 711-715 (1973).

- * T. P. Prasad y V. V. Ramasastry. "Oxidation of ferrous hydroxide suspensions I". J. Appl. Chem. Biotechnol. 24 pp. 769-775 (1974).

- * T. P. Prasad y V. V. Ramasastry. "Oxidation of ferrous hydroxide suspensions II". J. Appl. Chem. Biotechnol. 25 pp. 695-699 (1975).
- * T. P. Prasad y V. V. Ramasastry. "Oxidation of ferrous hydroxide suspensions III". J. Appl. Chem. Biotechnol. 27 pp. 409-414 (1977).
- * A. M. Pritchard, J. R. Haddon y C. W. Walton. "A study of some products of the corrosion of Fe under hydrothermal conditions using the Mössbauer effect". Corr. Sci. 11 pp. 11-23 (1971).
- * S. Ram, H. Krihnan, K. N. Rai y K. A. Narayan. "Magnetic and electrical properties of Bi_2O_3 modified $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ hexagonal ferrite". Jap. J. Appl. Phys. Vol. 28 N. 4 pp. 604-608 (1989).
- * P. M. Rao, A. Gerard y F. Grandjean. "Mössbauer study of the hexagonal ferrite series $\text{SrFe}_{12-x}\text{Cr}_x\text{O}_{19}$ ". J. Mag. Mag. Mat. 15-18 pp. 645-646 (1980).
- * T. G. Reynolds. "Ferrites". Encyclopedia of Chemical Technology Kirk-Othmer Ed. John Wiley & sons. (1980).
- * R. T. Richardson. "A convenient method for the small-scale preparation of some ferrites". J. Mat. Sci. 15 pp. 2569-2572. (1980).
- * H. B. Ries. "Modern mixing. grinding and pelletizing procedures for the preparation of oxidic raw materials, especially of ferrite raw materials". Proc. ICF-5 pp. 155-159. (1989) India.
- * R. Rituper. "Iron Compounds". Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry 5ª Ed. Vol. A14 pp. 604-605 (1990).
- * R. Rituper. "Procesos de regeneración de baños agotados de decapado". Ingeniería Química 256 pp. 125-129 (1990).

- * T. M. Robinson y M. Labeyrie. "Growth and characterization of M-type hexaferrite single crystals". IEEE Trans. Mag. Vol. MAG-23, No. 5 pp. 3727-3729 (1987).

- * M.J. Ruthner. "Long Term Availability of spray roasted iron oxides for the production of ferrites". Proc. ICF-5 pp. 23-34. (1989) India.

- * O. Ruthner. "Regeneration of hydrochloric acid". Austrian 263,481 (1968).

- * E. Sada, H. Kumazawa, K. Makino y H. M. Cho. "Size control in the formation of extremely fine goethite particles by oxidation of alkaline suspensions of ferrous hydroxide". Chem. Eng. Comm. 91 pp. 225-234 (1990).

- * E. Sada, H. Kumazawa y H. M. Cho. "Absorption of oxygen into aqueous alkaline suspensions of ferrous hydroxide leading to formation of extremely fine goethite and magnetite particles". Chem. Eng. Comm. 95 pp. 145-151 (1990).

- * E. Sada, H. Kumazawa y H. M. Cho. "Formation of fine magnetite particles by oxidation of aqueous suspensions of ferrous hydroxide". Can. J. Chem. Eng. 68 pp. 622-626 (1990).

- * V. Sánchez Girón. "Materiales magnéticos" Ed. Montecorvo, Madrid (1965).

- * B. T. Shirk y W. R. Buessem. "Magnetic properties of barium ferrite formed by crystallization of a glass". J. Am. Ceram. Soc., Vol. 53, N. 4, pp. 192-196. (1970).

- * J. Smit y H. P. J. Wijn. "Ferrites". Ed. John Wiley & sons (1959). Nueva York

- * A. Solcová, J. Subrt, J. Vins, F. Hanousek, V. Zapletal y J. Tláškal. "Oxidation of ferrous sulphate in neutral and weakly alkaline solutions". Coll. Czech. Chem. Commun. 46 pp.3049-3056 (1981).
- * A. Soler y F. López Mateos. "Estudio sobre la oxiprecipitación de disoluciones de sulfato ferroso". ION 27 pp. 1-18 (1967).
- * A. Soler, A. Bódalo y J. Saez. "Aplicación del contacto en eyector a la oxiprecipitación de disoluciones ferrosas. I Generalidades y mecanismo global del proceso". Ingeniería Química marzo pp. 153-160 (1977).
- * D. E. Speliotis. "Barium ferrite magnetic recording media". IEEE Trans. Mag. MAG-23 No. 1 pp. 25-28 (1987).
- * D. E. Speliotis. "Digital recording performance of Ba-ferrite media". J. Appl. Phys. 61 pp. 3878-3880 (1987).
- * J. Subrt, A. Solcova, F. Hanousek, A. Petrina y V. Zapletal. "Preparation of α -Fe₂O₃ (hematite) by oxidation precipitation of aqueous solutions of iron(II) sulphate". Coll. Czech. Comm. 49 pp. 2478-2485 (1984).
- * R. N. Summergrad, E. Banks. "New hexagonal ferrimagnetic oxides". J. Phys. Chem. Solids 2 pp. 312-317 (1957).
- * Y. Tamaura, O. Rasyid y T. Katsura. "Formation of a chromium-bearing ferrite Cr_{0.42}Fe_{2.56}O₄ in aqueous suspension by nitrate oxidation". J. Chem. Soc. Dalton Trans. pp. 2125-2128 (1980).
- * Y. Tamaura y T. Katsura. "Formation of lead-bearing ferrite in aqueous suspension by air oxidation". J. Chem. Soc. Dalton Trans. pp. 825-828 (1980).

- * Y. Tamaura, P. Buduan y T. Katsura. "Studies on the oxidation of iron(II) ion during the formation of Fe_3O_4 and $\alpha\text{-FeO(OH)}$ by air oxidation of Fe(OH)_2 suspensions". J. Chem. Soc. Dalton Trans. pp. 1807-1811 (1981)

- * Y. Tamaura, T. Yoshida y T. Katsura. "The synthesis of Green Rust II ($\text{Fe}^{\text{III}}_1\text{-Fe}^{\text{II}}_2$) and its spontaneous transformation into Fe_3O_4 ". Bull. Chem. Soc. Jpn. 57 pp. 2411-2416 (1984).

- * Y. Tamaura, M. Saturno, K. Yamada y T. Katsura. "The transformation of $\gamma\text{-FeO(OH)}$ to Fe_3O_4 and green rust II in an aqueous solution". Bull. Chem. Soc. Jpn. 57 pp. 2417-2421 (1984).

- * Y. Tamaura. "Ferrite formation from the intermediate, green rust II, in the transformation reaction of $\gamma\text{-FeO(OH)}$ in aqueous suspension". Inorg. Chem. 24 pp. 4363-4366 (1985).

- * Toda Kogyo Corp. "Hexagonal plate magnetoplumbite ferrite". JKTK JP 58,041,646 (1983), 9 pp.

- * L. G. van Uitert. "Magnetic induction and coercive-force data on members of the series $\text{BaAl}_x\text{Fe}_{12-x}\text{O}_{19}$ ". J. Appl. Phys. 28 pp. 317-319 (1957)

- * A. Vian, F. López mateos y C. Sáenz. "Morfología de los productos de oxiprecipitación de disoluciones ferrosas". ION 32 pp. 585-593, 651-657 (1972).

- * H. Vincent, D. LeRoux y J. C. Joubert. "Crystal structure and magnetic properties of the lanthanum-sodium hexaferrite $\text{La}_{0.7}\text{Na}_{0.3}\text{Fe}_{12}\text{O}_{19}$ ". Proc. ICF-5 pp. 559-563 (1989). India.

- * F. F. Y. Wang. "Interactions between grain boundaries and magnetic domains of ferrites". IEEE Trans. Mag. Vol. MAG-21 No. 5 pp. 1889-1890 (1985).

- * M. L. Wang, Z. W. Shih y C. H. Lin. "Kinetic study of producing barium hexaferrite from $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ and $\text{Ba}(\text{OH})_2$ by the hydrothermal method". Ind. Eng. Chem. Res. 31, pp. 828-833. (1992).

- * E. Wildermuth. "Iron compounds". Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry 5ª Ed. Vol. A14 pp. 591-592 (1990).

- * I. E. Wittman y G. S. Shephard. "Integrated steel pickling rinse water treatment system". Iron Steel Eng. febrero 1972 pp. 69-71.

- * Wurmbauer. "A process for regeneration of spent hydrochloric pickle acid". Wire Industry, pp. 43-45 jan. 1978.

- * A. Yamamoto y col. "Manufacture of hexagonal ferrite magnetic powder for recording". JKTK JP 63,274,628. (1988) 7 pp.

- * H. Yamamoto, M. Nagakura y I. Uno. "Magnetic properties of Sr-La-Nd-Pr system ferrite magnets". Proc. ICF-5 pp. 411-415. (1989). India.

- * H. Yamamoto, M. Nagakura y H. Terada. "Magnetic properties of anisotropic Sr-La-system ferrite magnets". IEEE Trans. Mag. Vol. 26 No. 3 pp. 1144-1148 (1990).

- * I. Yasuko, I. Hiroyuki, N. Yujiro y O. Keizo. "Preparation and magnetic property of glassy $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-SrO-Bi}_2\text{O}_3$ and $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-SrO-B}_2\text{O}_3$ ". Proc. ICF-5 pp. 797-801 (1989). India.

- * X. You, Ch. Daping, Y. Guiling y Z. Hongru. "The calculation of the magnetocrystalline anisotropy of BaM ferrite". Proc. ICF-5 pp. 485-489. (1989) India.

- * S. Yu, W. Zhichun y C. Chia-Yung. "Iron removal from sulfuric acid solutions by solvent extraction mixtures of extractants". Iron Control Hydrometall. pp. 335-351 (1986).

APENDICE I

En este apéndice se recogen las fichas de datos ASTM de intensidades de difracción para identificación de sustancias de los compuestos que aparecen durante la experimentación.

α -FeOOH Oxihidróxido férrico (goetita)					
d (Å)	I/I ₀	hkl	d (Å)	I/I ₀	hkl
4.98	10	020	1.694	10	240
4.18	100	110	1.661	4	060
3.38	10	120	1.606	6	231
2.69	30	130	1.564	16	151,160
2.58	8	021	1.509	10	250,002
2.520	4	101	1.467	4	320
2.490	16	040	1.453	10	061
2.452	25	111	1.418	2	112
2.252	10	121	1.392	8	330
2.192	20	140	1.357	8	311
2.009	2	131	1.317	8	321
1.920	6	041	1.264	2	331
1.799	8	211	1.241	2	142
1.770	2	141	1.198	2	341
1.721	20	221			

Fe ₃ O ₄ Oxido ferroso-férrico (magnetita)					
d (Å)	I/I ₀	hkl	d (Å)	I/I ₀	hkl
4.852	8	111	1.419	2	531
2.967	30	220	1.328	4	620
2.532	100	311	1.281	10	533
2.424	8	222	1.266	4	622
2.099	20	400	1.212	2	444
1.715	10	422	1.122	4	642
1.615	30	511	1.093	12	731
1.484	40	440	1.049	6	800

$\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ Oxido férrico (hematita)					
d (Å)	I/I ₀	hkl	d (Å)	I/I ₀	hkl
3.66	25	012	1.310	20	1010, 119
2.69	100	104	1.258	8	220
2.51	50	110	1.226	2	036
2.285	2	006	1.213	4	223
2.201	30	113	1.189	8	126
2.070	2	202	1.162	10	0210
1.838	40	024	1.141	12	134
1.690	60	116	1.102	14	226
1.634	4	211	1.076	2	042
1.596	16	018	1.055	18	2110
1.484	35	214	1.042	2	1112
1.452	35	300	1.038	2	404
1.349	4	206			

$(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ Sulfato amónico (mascagnita)					
d (Å)	I/I ₀	hkl	d (Å)	I/I ₀	hkl
5.16	20	020, 110	2.62	10	032
4.27	100	021, 111	2.50	10	041
3.87	50	002	2.30	40	141
3.08	80	130	2.16	40	222
3.00	80	200	1.94	10	151

BaFe₁₂O₁₉ Ferrita de bario					
d (Å)	I/I ₀	hkl	d (Å)	I/I ₀	hkl
4.94	10	101	1.945	10	1.0.11
4.65	14	102	1.814	16	1.1.10
3.86	16	006	1.715	6	210
2.94	40	110	1.699	10	126
2.89	14	008	1.666	40	127
2.85	10	112	1.625	50	304
2.77	100	107	1.606	6	128
2.62	100	114	1.530	10	129
2.55	4	200	1.473	40	220
2.52	43	108	1.383	14	310
2.42	40	203	1.313	4	1.0.17
2.23	40	205	1.302	20	1.1.16
2.13	25	206			

BaSO₄ Sulfato de bario (barita)					
d (Å)	I/I ₀	hkl	d (Å)	I/I ₀	hkl
4.44	17	200	1.947	1	222
4.34	36	011	1.930	7	321
3.90	57	111	1.857	16	303
3.77	12	201	1.787	3	004
3.576	31	002	1.760	9	031
3.442	100	210	1.754	9	313
3.317	67	102	1.726	5	131
3.101	97	211	1.723	6	501
2.834	53	112	1.681	7	230
2.734	16	301	1.673	14	421
2.726	47	020	1.669	10	114
2.481	14	212	1.636	8	231
2.444	2	311	1.593	8	132
2.322	15	220	1.590	7	502
2.303	6	103	1.534	18	323
2.281	7	302	1.526	11	512
2.209	27	221	1.495	3	024
2.120	80	113	1.474	10	124
2.104	76	312	1.457	3	521
2.056	23	410	1.426	8	610, 133