

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

CARLOS NEGRO ALVAREZ



Título:

**APROVECHAMIENTO DE LAS LEJIAS
RESIDUALES RESULTANTES DEL DECAPADO DEL
HIERRO CON ACIDO CLORHIDRICO PARA LA
OBTENCION DE PIGMENTOS.**

Director:

FEDERICO LOPEZ MATEOS
Catedrático de Universidad

Marzo, 1993

Este trabajo ha sido realizado en el Departamento de Ingeniería Química de la Facultad de Ciencias Químicas bajo la dirección del Dr.D. Federico López Mateos a quien agradezco, sinceramente, tanto la confianza que ha depositado en mí como el tiempo y dedicación que me ha prestado hasta llevar a buen fin esta memoria que espero que únicamente sea el inicio de una larga lista de trabajos compartidos. Le agradezco asimismo la transmisión de saberes para mi formación universitaria que no olvidare durante mi carrera profesional.

Conste también mi agradecimiento a todos los miembros del Departamento de Ingeniería Química por su estímulo y amistad demostrada durante todo el trabajo compartido.

Agradezco al Dr.D. Carlos Barba y a todo el personal del Centro de Microscopía Electrónica de la Universidad Complutense de Madrid la eficacia de su trabajo, sus conocimientos y las facilidades concedidas en la realización de las medidas de microscopía electrónica.

También he de destacar las facilidades prestadas tanto por la Dra. Margarita San Andrés del Departamento de Restauración de Bellas Artes como las del Laboratorio de Materiales de Renault para realizar algunos ensayos sin los cuales este trabajo no se habría completado.

Mi agradecimiento especial a D. Javier Dufour, D. Ricardo Latorre, D. Pablo Blanco, D. Dionisio Pérez y D^a. Angeles Blanco por su cooperación, hacia mí, en todo momento y por su ayuda y disposición para la realización de este trabajo.

Finalmente a mi familia y amigos muchas gracias por vuestro apoyo.

A mis padres.

INDICE

Indice de figuras y tablas.	
I.- Introducción.....	1
II.- Parte teórica.....	5
II.1.- Procesos de decapado.....	6
II.1.1.- Decapado con disoluciones de ácido sulfúrico.....	8
II.1.2.- Decapado con disoluciones de ácido clorhídrico.....	9
II.1.3.- Decapado con disoluciones de ácido fosfórico.....	10
II.1.4.- Comparación entre ácidos decapantes.....	11
II.1.5.- Lejías residuales de decapado.....	11
II.2.- Estado actual del tratamiento de las lejías ferrosas ácidas de decapado.....	12
II.2.1.- Procesos de tratamiento de lejías sulfúricas de decapado.....	12
II.2.2.- Procesos de regeneración de ácido clorhídrico.....	16
II.2.3.- Procesos de recuperación de hierro de las lejías residuales de decapado.....	24
II.3.- Oxiprecipitación de disoluciones ferrosas.....	26
II.3.1.- Variables que influyen en la oxiprecipitación de disoluciones ferrosas.....	26
II.3.2.- Productos de oxiprecipitación de disoluciones ferrosas.....	29
II.3.3.- Mecanismo de la oxiprecipitación de disoluciones ferrosas.....	30
II.3.3.1.- Mecanismos de formación de los complejos $Fe(II)_1-Fe(III)_1$ y $Fe(II)_2-Fe(III)_1$	31
II.3.3.2.- Mecanismos de formación de δ -FeOOH.....	33
II.3.3.3.- Mecanismos de formación de Fe_3O_4	34
II.3.3.4.- Mecanismos de formación de γ -FeOOH.....	36
II.3.3.4.- Mecanismos de formación de oxihidróxido férrico amorfo y α -FeOOH.....	38
II.3.3.5.- Mecanismos de formación de β -FeOOH.....	41
II.4.- Pigmentos de óxido de hierro.....	42

II.4.1.- Tipos y aplicaciones.....	42
II.4.2.- Métodos de obtención de pigmentos de hierro sintéticos.....	44
II.4.3.- Especificaciones de los pigmentos de hierro.....	46
II.4.4.- Características de los pigmentos.....	49
II.4.4.1.- Características físicas.....	49
II.4.4.2.- Características químicas.....	50
II.4.5.- Características de las pinturas.....	51
II.5.- Morfología de los productos de oxiprecipitación de disoluciones ferrosas.....	55
II.5.1.- Morfología de los óxidos de hierro.....	55
II.5.2.- Técnicas instrumentales para la caracterización morfológica.....	57
II.5.2.1.- Difracción de rayos X.....	57
II.5.2.1.1.- Análisis cualitativo de fases cristalinas.....	60
II.5.2.1.2.- Análisis cuantitativo de fases cristalinas.....	62
II.5.2.1.3.- Cristalinidad.....	69
II.5.2.2.- Microscopía electrónica de barrido.....	70
II.5.2.3.- Contadores de partículas.....	73
III.- Parte experimental.....	76
III.1.- Oxiprecipitación de lejías ferrosas.....	77
III.1.1.- Descripción del equipo experimental.....	77
III.1.2.- Selección de las variables del proceso.....	80
III.1.3.- Procedimiento operativo.....	87
III.1.4.- Resultados experimentales.....	88
III.2.- Características pigmentarias de los productos de oxiprecipitación.....	141
III.2.1.- Características físicas de los precipitados.....	141
III.2.1.1.- Índice de absorción de aceite y de fluidez.....	141

III.2.2.- Características químicas de los precipitados.....	145
III.2.2.1.- Contenido en hierro.....	145
III.2.2.2.- Contenido en humedad y otras materias volátiles.....	149
III.2.2.3.- Contenido en volátiles y cenizas.....	151
III.2.3.- Elaboración de la pasta de pintura.....	155
III.2.4.- Características de la pintura.....	156
III.2.4.1.- Color.....	156
III.2.4.2.- Poder cubriente.....	159
III.2.4.3.- Dureza.....	161
III.2.4.4.- Adherencia.....	163
III.2.4.5.- Flexibilidad.....	166
III.2.4.6.- Penetración.....	166
III.3.- Caracterización morfológica de los productos de oxiprecipitación.	169
III.3.1.- Difracción de rayos X.....	169
III.3.1.1.- Procedimiento operativo.....	169
III.3.1.2.- Resultados experimentales.....	170
III.3.2.- Microscopía electrónica de barrido (SEM).....	213
III.3.2.1.- Preparación de las muestras.....	213
III.3.2.2.- Procedimiento operativo.....	215
III.3.2.3.- Resultados experimentales.....	215
III.3.3.- Distribución del tamaño de partícula.....	216
III.3.3.1.- Procedimiento operativo.....	217
III.3.3.2.- Resultados experimentales.....	218
IV.- Interpretación de resultados.....	240
IV.1.- Influencia de las variables de operación en la oxiprecipitación de disoluciones ferrosas cloruradas.....	241
IV.1.1.- Estudio de la influencia del pH.....	241
IV.1.2.- Estudio de la influencia de la temperatura.....	245
IV.1.3.- Estudio de la influencia del grado de agitación.....	248
IV.1.4.- Modelo matemático para predecir el tiempo de reacción	251
IV.2.- Cinética de la oxiprecipitación de lejías ferrosas ácidas residuales	260

IV.2.1.- Mecanismo global de la reacción de oxiprecipitación....	260
IV.2.2.- Modelo cinético.....	262
IV.2.2.1.- Estudio del sistema bifásico.....	264
IV.2.2.1.1.- Modelo cinético para control químico	265
IV.2.2.1.2.- Modelo cinético para control difusional	268
IV.2.2.1.3.- Comparación entre modelos.....	273
IV.3.- Características morfológicas de los productos de oxiprecipitación	277
IV.3.1.- Cristalinidad de los productos de oxiprecipitación.....	277
IV.3.2.- Análisis cualitativo de las fases cristalinas en los productos de oxiprecipitación.....	281
IV.3.3.- Análisis cuantitativo de las fases cristalinas en los productos de oxiprecipitación.....	284
IV.3.3.1.- Análisis cuantitativo por difracción de rayos X	284
IV.3.3.2.- Análisis semicuantitativo por microscopía electrónica de barrido (SEM).....	288
IV.3.4.- Distribución de tamaños de partícula en los productos de oxiprecipitación.....	292
IV.3.4.1.- Análisis del tamaño de partícula por SEM.....	292
IV.3.4.2.- Distribución del tamaño de partículas mediante el contador de partículas.....	298
IV.4.- Características pigmentarias de los productos de oxiprecipitación.	301
IV.4.1.- Características químicas.....	301
IV.4.1.1.- Contenido en Fe^{2+} y en Fe^{3+}	301
IV.4.1.2.- Contenido en humedad.....	304
IV.4.1.3.- Pérdidas por ignición.....	306
IV.4.2.- Características físicas.....	308
IV.4.2.1.- Índice de absorción de aceite y fluidez.....	308
IV.4.3.- Características de las pinturas fabricadas con los productos de oxiprecipitación.....	313
IV.4.3.1.- Color.....	313
IV.4.3.2.- Poder cubriente.....	318
IV.4.3.3.- Dureza.....	329

	Índice
IV.4.3.4.- Penetración.....	331
IV.4.3.5.- Adherencia.....	331
IV.4.3.6.- Flexibilidad.....	331
IV.4.4.- Comparación entre los productos de oxiprecipitación y los productos comerciales.....	333
IV.5.- Mecanismo de la oxiprecipitación de lejías ferrosas cloruradas....	337
V.- Conclusiones y recomendaciones.....	342
VI.- Bibliografía.....	346
Anexo 1. Micrografías de los productos de oxiprecipitación.....	370
Anexo 2. Programa para el cálculo de la cristalinidad.....	385
Anexo 3. Resultados con los productos comerciales.....	387

INDICE DE FIGURAS Y TABLAS.

FIGURA	TITULO	PAG.
II.1	Capas de óxidos que forman la cascarilla del acero en bandas en función de la temperatura de operación.	7
II.2	Diagrama de flujo del procedimiento para la regeneración de ácido sulfúrico por cristalización a vacío.	13
II.3	Diagrama de flujo del procedimiento para la regeneración de ácido sulfúrico por enfriamiento.	14
II.4	Diagrama de flujo del procedimiento para la regeneración de ácido mediante resinas según el proceso KCH-RMR.	16
II.5	Proceso Pori de regeneración de ácido clorhídrico.	20
II.6	Procedimiento Wurmbauer para la recuperación de HCl.	20
II.7	Diagrama de flujo para la regeneración de HCl por el procedimiento Lurgi.	21
II.8	Sistema de regeneración de HCl Recoflo.	23
II.9	Diagrama de flujo del procedimiento de recuperación de sulfato de hierro a partir de lejías de decapado.	25
II.10	Variación del potencial redox del sistema Fe^{3+}/Fe^{2+} con el pH.	28
II.11	Esquema de los procesos de formación de intermediarios, óxidos y oxihidróxidos de hierro en solución acuosa.	32
II.12	Tubo generador de rayos X.	58
II.13	Ficha ASTM.	62
II.14	Esquema de los componentes principales de un microscopio electrónico de barrido.	72
III.1	Instalación experimental para la oxiprecipitación de lejías ferrosas ácidas.	79
III.2	Evolución de la oxiprecipitación en los ensayos a 500 rpm y 20 °C.	132
III.3	Evolución de la oxiprecipitación en los ensayos a 750 rpm y 20 °C.	133
III.4	Evolución de la oxiprecipitación en los ensayos a 1000 rpm y 20 °C.	134

FIGURA	TITULO	PAG.
III.5	Evolución de la oxiprecipitación en los ensayos a 500 rpm y 45 °C.	135
III.6	Evolución de la oxiprecipitación en los ensayos a 750 rpm y 45 °C.	136
III.7	Evolución de la oxiprecipitación en los ensayos a 1000 rpm y 45 °C.	137
III.8	Evolución de la oxiprecipitación en los ensayos a 500 rpm y 70 °C.	138
III.9	Evolución de la oxiprecipitación en los ensayos a 750 rpm y 70 °C.	139
III.10	Evolución de la oxiprecipitación en los ensayos a 1000 rpm y 70 °C.	140
III.11	Esquema del Sand Mill para la elaboración de la pasta de pintura.	155
III.12	Esquema del principio de medición del Micro Color.	157
III.13	Esquema del microscopio electrónico de barrido JEOL, modelo JSM-6400.	214
III.14	Distribución tamaño de partícula, experimento n° 4.	218
III.15	Distribución tamaño de partícula, experimento n° 5.	219
III.16	Distribución tamaño de partícula, experimento n° 6.	219
III.17	Distribución tamaño de partícula, experimento n° 7.	220
III.18	Distribución tamaño de partícula, experimento n° 8.	220
III.19	Distribución tamaño de partícula, experimento n° 9.	221
III.20	Distribución tamaño de partícula, experimento n° 10.	221
III.21	Distribución tamaño de partícula, experimento n° 11.	222
III.22	Distribución tamaño de partícula, experimento n° 12.	222
III.23	Distribución tamaño de partícula, experimento n° 13.	223
III.24	Distribución tamaño de partícula, experimento n° 14.	223
III.25	Distribución tamaño de partícula, experimento n° 15.	224
III.26	Distribución tamaño de partícula, experimento n° 16.	224

FIGURA	TITULO	PAG.
III.27	Distribución tamaño de partícula, experimento n° 17.	225
III.28	Distribución tamaño de partícula, experimento n° 18.	225
III.29	Distribución tamaño de partícula, experimento n° 19.	226
III.30	Distribución tamaño de partícula, experimento n° 20.	226
III.31	Distribución tamaño de partícula, experimento n° 21.	227
III.32	Distribución tamaño de partícula, experimento n° 22.	227
III.33	Distribución tamaño de partícula, experimento n° 23.	228
III.34	Distribución tamaño de partícula, experimento n° 24.	228
III.35	Distribución tamaño de partícula, experimento n° 25.	229
III.36	Distribución tamaño de partícula, experimento n° 26.	229
III.37	Distribución tamaño de partícula, experimento n° 27.	230
III.38	Distribución tamaño de partícula, experimento n° 28.	230
III.39	Distribución tamaño de partícula, experimento n° 29.	231
III.40	Distribución tamaño de partícula, experimento n° 30.	231
III.41	Distribución tamaño de partícula, experimento n° 31.	232
III.42	Distribución tamaño de partícula, experimento n° 32.	232
III.43	Distribución tamaño de partícula, experimento n° 33.	233
III.44	Distribución tamaño de partícula, experimento n° 34.	233
III.45	Distribución tamaño de partícula, experimento n° 35.	234
III.46	Distribución tamaño de partícula, experimento n° 36.	234
III.47	Distribución tamaño de partícula, experimento n° 37.	235
III.48	Distribución tamaño de partícula, experimento n° 38.	235
III.49	Distribución tamaño de partícula, experimento n° 39.	236
III.50	Distribución tamaño de partícula, experimento n° 40.	236
III.51	Distribución tamaño de partícula, experimento n° 41.	237
III.52	Distribución tamaño de partícula, experimento n° 42.	237
III.53	Distribución tamaño de partícula, experimento n° 43.	238
III.54	Distribución tamaño de partícula, experimento n° 44.	238
III.55	Distribución tamaño de partícula, experimento n° 45.	239

FIGURA	TITULO	PAG.
IV.1	Influencia del pH con relación a la temperatura para un rendimiento de eliminación de Fe^{2+} de la disolución del 90 % en la oxiprecipitación a 500 rpm.	242
IV.2	Influencia del pH con relación a la temperatura para un rendimiento de eliminación de Fe^{2+} de la disolución del 90 % en la oxiprecipitación a 750 rpm.	242
IV.3	Influencia del pH con relación a la temperatura para un rendimiento de eliminación de Fe^{2+} de la disolución del 90 % en la oxiprecipitación a 1000 rpm.	243
IV.4	Influencia de la temperatura con relación al pH para un rendimiento de eliminación del Fe^{2+} de la disolución del 90 % en la oxiprecipitación a 500 rpm.	245
IV.5	Influencia de la temperatura con relación al pH para un rendimiento de eliminación del Fe^{2+} de la disolución del 90 % en la oxiprecipitación a 750 rpm.	246
IV.6	Influencia de la temperatura con relación al pH para un rendimiento de eliminación del Fe^{2+} de la disolución del 90 % en la oxiprecipitación a 1000 rpm.	246
IV.7	Influencia del grado de agitación con relación al pH para un rendimiento de eliminación de Fe^{2+} de la disolución del 90 % en la oxiprecipitación a 20 °C.	249
IV.8	Influencia del grado de agitación con relación al pH para un rendimiento de eliminación de Fe^{2+} de la disolución del 90 % en la oxiprecipitación a 45 °C.	250
IV.9	Influencia del grado de agitación con relación al pH para un rendimiento de eliminación de Fe^{2+} de la disolución del 90 % en la oxiprecipitación a 70 °C.	250
IV.10	Tendencia de los errores para el modelo de oxiprecipitación propuesto.	255

FIGURA	TITULO	PAG.
IV.11	Representación de los resultados experimentales frente a los predichos por el modelo de oxiprecipitación propuesto.	255
IV.12	Influencia del pH y de la temperatura para un grado de agitación de 500 rpm en la oxiprecipitación de lejías ferrosas cloruradas.	257
IV.13	Influencia del pH y de la temperatura para un grado de agitación de 1000 rpm en la oxiprecipitación de lejías ferrosas cloruradas.	257
IV.14	Influencia del pH y del grado de agitación para una temperatura de 20 °C en la oxiprecipitación de lejías ferrosas cloruradas.	258
IV.15	Influencia del pH y del grado de agitación para una temperatura de 70 °C en la oxiprecipitación de lejías ferrosas cloruradas.	258
IV.16	Influencia de la temperatura y del grado de agitación para un pH de 4.5 en la oxiprecipitación de lejías ferrosas cloruradas.	259
IV.17	Influencia de la temperatura y del grado de agitación para un pH de 6 en la oxiprecipitación de lejías ferrosas cloruradas.	259
IV.18	Recta de calibrado de la mezcla γ -FeOOH y α -FeOOH.	287
IV.19	Tamaño de partícula de γ -FeOOH por SEM según las condiciones de obtención.	297
IV.20	Concentración de Fe^{2+} en los productos de oxiprecipitación.	302
IV.21	Concentración de Fe^{3+} en los productos de oxiprecipitación.	303
IV.22	Contenido en humedad de los productos de oxiprecipitación.	305
IV.23	Pérdidas por ignición de los productos de oxiprecipitación.	307
IV.24	Índice de absorción de aceite de los productos de oxiprecipitación.	309
IV.25	Influencia de la forma de las partículas en el índice de absorción de aceite.	310
IV.26	Influencia de la cristalinidad en el índice de absorción de aceite.	311
IV.27	Índice de fluidez de los productos de oxiprecipitación.	312
IV.28	Diagrama de cromaticidad de las pinturas fabricadas con nuestros productos de oxiprecipitación.	314

FIGURA	TITULO	PAG.
IV.29	Luminosidad de las pinturas fabricadas con los productos de oxiprecipitación.	317
IV.30	Cálculo del poder cubriente en función de la relación de contraste y el espesor de la película en pinturas fabricadas con pigmentos obtenidos a pH 4.	319
IV.31	Cálculo del poder cubriente en función de la relación de contraste y el espesor de la película en pinturas fabricadas con pigmentos obtenidos a pH 4,5.	320
IV.32	Cálculo del poder cubriente en función de la relación de contraste y el espesor de la película en pinturas fabricadas con pigmentos obtenidos a pH 5.	321
IV.33	Cálculo del poder cubriente en función de la relación de contraste y el espesor de la película en pinturas fabricadas con pigmentos obtenidos a pH 5,5.	322
IV.34	Cálculo del poder cubriente en función de la relación de contraste y el espesor de la película en pinturas fabricadas con pigmentos obtenidos a pH 6.	323
IV.35	Gráfico de Daniels.	325
IV.36	Representación de los resultados experimentales frente a los predichos por el modelo propuesto para el cálculo del poder cubriente.	327
IV.37	Influencia de la temperatura y del pH, para un grado de agitación de 500 rpm, sobre el poder cubriente de las pinturas fabricadas con los productos de oxiprecipitación.	328
IV.38	Influencia de la temperatura y del pH, para un grado de agitación de 1000 rpm, sobre el poder cubriente de las pinturas fabricadas con los productos de oxiprecipitación.	330
IV.39	Dureza Persoz de las pinturas fabricadas con los productos de oxiprecipitación.	330

TABLA	TITULO	PAG.
II.1	Especificaciones de pigmentos naturales rojos y marrones. (Norma ASTM D 3722, 1990).	46
II.2	Especificaciones de los pigmentos sintéticos marrones. (Norma ASTM D 3724, 1990).	47
II.3	Especificaciones de los pigmentos sintéticos rojos. (Norma ASTM D 3721, 1990).	47
II.4	Especificaciones de los pigmentos sintéticos amarillos. (Norma ASTM D 768, 1990).	48
II.5	Especificaciones de los pigmentos sintéticos negros. (Norma ASTM D 769, 1990).	48
II.6	Métodos generales de difracción de rayos X.	60
III.1	Variables que influyen en los procesos de oxiprecipitación de sales ferrosas.	81
III.2	Matriz Plackett-Burman.	82
III.3	Resultados experimentales del diseño factorial.	84
III.4	Influencia de variables.	85
III.5	Número del experimento de oxiprecipitación relacionado con las condiciones de operación.	89
III.6	Resultados del experimento de oxiprecipitación n° 4.	90
III.7	Resultados del experimento de oxiprecipitación n° 5.	91
III.8	Resultados del experimento de oxiprecipitación n° 6.	92
III.9	Resultados del experimento de oxiprecipitación n° 7.	93
III.10	Resultados del experimento de oxiprecipitación n° 8.	94
III.11	Resultados del experimento de oxiprecipitación n° 9.	95
III.12	Resultados del experimento de oxiprecipitación n° 10.	96
III.13	Resultados del experimento de oxiprecipitación n° 11.	97
III.14	Resultados del experimento de oxiprecipitación n° 12.	98
III.15	Resultados del experimento de oxiprecipitación n° 13.	99
III.16	Resultados del experimento de oxiprecipitación n° 14.	100
III.17	Resultados del experimento de oxiprecipitación n° 15.	101

FIGURA	TITULO	PAG.
IV.40	Resultados de los ensayos de penetración de las pinturas formuladas con los productos de oxiprecipitación.	332
IV.41	Mecanismo de oxiprecipitación de lejías ferrosas cloruradas.	338

TABLA	TITULO	PAG.
III.48	Índice de absorción de aceite para los distintos productos de oxiprecipitación.	143
III.49	Índice de fluidez de aceite para los distintos productos de oxiprecipitación.	144
III.50	Contenido en Fe^{2+} en los productos de oxiprecipitación.	146
III.51	Contenido en Fe^{3+} en los productos de oxiprecipitación.	148
III.52	Contenido en humedad y otras materias volátiles de los productos de oxiprecipitación.	150
III.53	Contenido en volátiles de los productos de oxiprecipitación.	152
III.54	Pérdidas por calcinación de los distintos productos de oxiprecipitación.	153
III.55	Contenido en cenizas de los distintos productos de oxiprecipitación.	154
III.56	Datos colorimétricos experimentales de las pinturas fabricadas con los productos de oxiprecipitación.	158
III.57	Resultados de espesores, relaciones de contraste y poder cubriente para las pinturas fabricadas con los productos de oxiprecipitación.	160
III.58	Resultados experimentales de dureza Persoz para las pinturas fabricadas con los productos de oxiprecipitación.	162
III.59	Resultados experimentales de adherencia para las pinturas fabricadas con productos de oxiprecipitación.	165
III.60	Resultados experimentales de los ensayos de penetración para las pinturas fabricadas con productos de oxiprecipitación.	168
III.61	Ensayos de difracción de rayos X para el precipitado obtenido a 20 °C, pH 4,5 y 500 rpm.	171
III.62	Ensayos de difracción de rayos X para el precipitado obtenido a 20 °C, pH 4,5 y 750 rpm.	172
III.63	Ensayos de difracción de rayos X para el precipitado obtenido a 20 °C, pH 4,5 y 1000 rpm.	173

TABLA	TITULO	PAG.
III.18	Resultados del experimento de oxiprecipitación n° 16.	102
III.19	Resultados del experimento de oxiprecipitación n° 17.	103
III.20	Resultados del experimento de oxiprecipitación n° 18.	104
III.21	Resultados del experimento de oxiprecipitación n° 19.	105
III.22	Resultados del experimento de oxiprecipitación n° 20.	106
III.23	Resultados del experimento de oxiprecipitación n° 21.	107
III.24	Resultados del experimento de oxiprecipitación n° 22.	108
III.25	Resultados del experimento de oxiprecipitación n° 23.	109
III.26	Resultados del experimento de oxiprecipitación n° 24.	110
III.27	Resultados del experimento de oxiprecipitación n° 25.	111
III.28	Resultados del experimento de oxiprecipitación n° 26.	112
III.29	Resultados del experimento de oxiprecipitación n° 27.	113
III.30	Resultados del experimento de oxiprecipitación n° 28.	114
III.31	Resultados del experimento de oxiprecipitación n° 29.	115
III.32	Resultados del experimento de oxiprecipitación n° 30.	116
III.33	Resultados del experimento de oxiprecipitación n° 31.	117
III.34	Resultados del experimento de oxiprecipitación n° 32.	118
III.35	Resultados del experimento de oxiprecipitación n° 33.	119
III.36	Resultados del experimento de oxiprecipitación n° 34.	120
III.37	Resultados del experimento de oxiprecipitación n° 35.	121
III.38	Resultados del experimento de oxiprecipitación n° 36.	122
III.39	Resultados del experimento de oxiprecipitación n° 37.	123
III.40	Resultados del experimento de oxiprecipitación n° 38.	124
III.41	Resultados del experimento de oxiprecipitación n° 39.	125
III.42	Resultados del experimento de oxiprecipitación n° 40.	126
III.43	Resultados del experimento de oxiprecipitación n° 41.	127
III.44	Resultados del experimento de oxiprecipitación n° 42.	128
III.45	Resultados del experimento de oxiprecipitación n° 43.	129
III.46	Resultados del experimento de oxiprecipitación n° 44.	130
III.47	Resultados del experimento de oxiprecipitación n° 45.	131

TABLA	TITULO	PAG.
III.64	Ensayos de difracción de rayos X para el precipitado obtenido a 20 °C, pH 5 y 500 rpm.	174
III.65	Ensayos de difracción de rayos X para el precipitado obtenido a 20 °C, pH 5 y 750 rpm.	175
III.66	Ensayos de difracción de rayos X para el precipitado obtenido a 20 °C, pH 5 y 1000 rpm.	176
III.67	Ensayos de difracción de rayos X para el precipitado obtenido a 20 °C, pH 5,5 y 500 rpm.	177
III.68	Ensayos de difracción de rayos X para el precipitado obtenido a 20 °C, pH 5,5 y 750 rpm.	178
III.69	Ensayos de difracción de rayos X para el precipitado obtenido a 20 °C, pH 5,5 y 1000 rpm.	179
III.70	Ensayos de difracción de rayos X para el precipitado obtenido a 20 °C, pH 6 y 500 rpm.	180
III.71	Ensayos de difracción de rayos X para el precipitado obtenido a 20 °C, pH 6 y 750 rpm.	181
III.72	Ensayos de difracción de rayos X para el precipitado obtenido a 20 °C, pH 6 y 1000 rpm.	182
III.73	Ensayos de difracción de rayos X para el precipitado obtenido a 45 °C, pH 4 y 500 rpm.	183
III.74	Ensayos de difracción de rayos X para el precipitado obtenido a 45 °C, pH 4 y 750 rpm.	184
III.75	Ensayos de difracción de rayos X para el precipitado obtenido a 45 °C, pH 4 y 1000 rpm.	185
III.76	Ensayos de difracción de rayos X para el precipitado obtenido a 45 °C, pH 4,5 y 500 rpm.	186
III.77	Ensayos de difracción de rayos X para el precipitado obtenido a 45 °C, pH 4,5 y 750 rpm.	187
III.78	Ensayos de difracción de rayos X para el precipitado obtenido a 45 °C, pH 4,5 y 1000 rpm.	188

TABLA	TITULO	PAG.
III.79	Ensayos de difracción de rayos X para el precipitado obtenido a 45 °C, pH 5 y 500 rpm.	189
III.80	Ensayos de difracción de rayos X para el precipitado obtenido a 45 °C, pH 5 y 750 rpm.	190
III.81	Ensayos de difracción de rayos X para el precipitado obtenido a 45 °C, pH 5 y 1000 rpm.	191
III.82	Ensayos de difracción de rayos X para el precipitado obtenido a 45 °C, pH 5,5 y 500 rpm.	192
III.83	Ensayos de difracción de rayos X para el precipitado obtenido a 45 °C, pH 5,5 y 750 rpm.	193
III.84	Ensayos de difracción de rayos X para el precipitado obtenido a 45 °C, pH 5,5 y 1000 rpm.	194
III.85	Ensayos de difracción de rayos X para el precipitado obtenido a 45 °C, pH 6 y 500 rpm.	195
III.86	Ensayos de difracción de rayos X para el precipitado obtenido a 45 °C, pH 6 y 750 rpm.	196
III.87	Ensayos de difracción de rayos X para el precipitado obtenido a 45 °C, pH 6 y 1000 rpm.	197
III.88	Ensayos de difracción de rayos X para el precipitado obtenido a 70 °C, pH 4 y 500 rpm.	198
III.89	Ensayos de difracción de rayos X para el precipitado obtenido a 70 °C, pH 4 y 750 rpm.	199
III.90	Ensayos de difracción de rayos X para el precipitado obtenido a 70 °C, pH 4 y 1000 rpm.	200
III.91	Ensayos de difracción de rayos X para el precipitado obtenido a 70 °C, pH 4,5 y 500 rpm.	201
III.92	Ensayos de difracción de rayos X para el precipitado obtenido a 70 °C, pH 4,5 y 750 rpm.	202
III.93	Ensayos de difracción de rayos X para el precipitado obtenido a 70 °C, pH 4,5 y 1000 rpm.	203

TABLA	TITULO	PAG.
III.94	Ensayos de difracción de rayos X para el precipitado obtenido a 70 °C, pH 5 y 500 rpm.	204
III.95	Ensayos de difracción de rayos X para el precipitado obtenido a 70 °C, pH 5 y 750 rpm.	205
III.96	Ensayos de difracción de rayos X para el precipitado obtenido a 70 °C, pH 5 y 1000 rpm.	206
III.97	Ensayos de difracción de rayos X para el precipitado obtenido a 70 °C, pH 5,5 y 500 rpm.	207
III.98	Ensayos de difracción de rayos X para el precipitado obtenido a 70 °C, pH 5,5 y 750 rpm.	208
III.99	Ensayos de difracción de rayos X para el precipitado obtenido a 70 °C, pH 5,5 y 1000 rpm.	209
III.100	Ensayos de difracción de rayos X para el precipitado obtenido a 70 °C, pH 6 y 500 rpm.	210
III.101	Ensayos de difracción de rayos X para el precipitado obtenido a 70 °C, pH 6 y 750 rpm.	211
III.102	Ensayos de difracción de rayos X para el precipitado obtenido a 70 °C, pH 6 y 1000 rpm.	212
IV.1	Resultado del diseño factorial 2^3 para el estudio de influencia de variables.	252
IV.2	Estimación de los efectos principales y conjugados del diseño de la tabla IV.1.	252
IV.3	Resultados del ajuste experimental al modelo de regresión múltiple.	253
IV.4	Análisis de la varianza. Correlación completa.	254
IV.5	Ajuste al modelo cinético con control químico.	267
IV.6	Ajuste al modelo por control difusional.	272
IV.7	Comparación entre el modelo cinético por control de la reacción química y por control difusional.	275
IV.8	Cristalinidad de los productos de oxiprecipitación.	280

TABLA	TITULO	PAG.
IV.9	Análisis cualitativo de las fases cristalinas presentes en los productos de oxiprecipitación.	282
IV.10	Coefficientes de absorción máxicos con el filtro de radiación CuK_α .	285
IV.11	Composición de las mezclas $\alpha\text{-FeOOH}$ y $\gamma\text{-FeOOH}$.	286
IV.12	Análisis cuantitativo por SEM.	289
IV.13	Análisis cuantitativo de las fases cristalinas en los productos de oxiprecipitación.	291
IV.14	Tamaño más probable de las partículas por SEM y bibliográfico en μ .	293
IV.15	Tamaño de partícula en micras medido por Coulter.	299
IV.16	Estudio morfológico de los productos de oxiprecipitación.	300
IV.17	Características de color de las pinturas formuladas con los productos de oxiprecipitación.	315
IV.18	Resultados del diseño 2^3 para el estudio de la influencia de variables en el poder cubriente.	324
IV.19	Estimación de los efectos principales y conjugados del diseño de la tabla IV.18.	324
IV.20	Resultados del ajuste experimental al modelo de regresión múltiple.	326
IV.21	Análisis de la varianza. Correlación completa.	326
IV.22	Productos de oxiprecipitación con índices de absorción de aceite menores que los comerciales.	333
IV.23	Productos de oxiprecipitación con contenido en humedad menores que las especificaciones (1%).	334
IV.24	Productos de oxiprecipitación con mayor contenido en cenizas que los comerciales.	335
IV.25	Pinturas de productos de oxiprecipitación con poder cubriente mayor que las comerciales.	336

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 del hierro en bandas. En el primer caso, es tratamiento previo obligado para su protección frente a la corrosión mediante recubrimientos de superficie, particularmente por 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.

Los tratamientos de decapado se vienen realizando tradicionalmente con disoluciones de ácido sulfúrico, pero en los últimos años se han reconvertido algunas líneas con disoluciones de ácido clorhídrico que presenta algunas ventajas como son, por ejemplo: evitar la formación de las superficies oscuras que se producen con el sulfúrico, sobre todo en los aceros de alto contenido en carbono, con lo que se reduce el riesgo de corrosión localizada; se incrementa la velocidad del proceso de decapado; y, se trabaja a menor temperatura (Hudson R.M and Warning C.J, 1984).

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, dan 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 inhabilita a las aguas para su empleo con fines alimentarios, domésticos e industriales.

Independientemente de la obligada recuperación de los contaminantes para evitar la contaminación, en la bibliografía se proponen tres formas distintas para el aprovechamiento de las disoluciones ácidas de sulfato ferroso: la obtención de caparrosa, la transformación en sales férricas y la obtención de pigmentos de hierro (Bhattacharyya, 1981).

Siguiendo el otro procedimiento de decapado, las lejías residuales generadas están constituidas por una solución acuosa de FeCl_2 y HCl no reaccionado para las que en la bibliografía solo se proponen procesos de tratamiento que recuperan el ácido.

Nosotros proponemos la oxiprecipitación de las lejías ferrosas cloruradas que conducen a la formación de distintas mezclas de óxidos y oxihidróxidos de hierro, con eliminación total del Fe^{+2} , y disoluciones de cloruro amónico de fácil descomposición en clorhídrico y amoniaco. Los precipitados tienen distintas aplicaciones industriales de interés, lo que hacen atractivo el proceso de oxiprecipitación para el tratamiento de las lejías procedentes de los procesos industriales de decapado (*Kiyama and col, 1986; Tamaura and col, 1984*).

El objetivo de la investigación que se presenta en esta Memoria es proponer un procedimiento para tratar las lejías residuales procedentes del decapado del hierro en bandas con ácido clorhídrico, con el que se recupere el hierro en forma de pigmentos que puedan ser utilizados en la industria de pinturas. Con ello, además de reducir la contaminación acuosa, se logra la revalorización del residuo ferroso.

La oxiprecipitación se realiza utilizando como agente oxidante el aire y como agente básico el amoníaco. Para conocer la influencia de todas las variables que afectan a este doble proceso se desarrolla un diseño factorial simplificado con el que se definen las variables que realmente afectan al proceso, reduciendo la experimentación sistemática. Posteriormente se ejecuta el diseño factorial completo con éstas para estudiar la influencia de las mismas sobre la cinética y el mecanismo de reacción.

La caracterización de los productos de oxiprecipitación se dirige en dos direcciones:

- hacia su aplicación como pigmentos, mediante las normas ASTM que deben cumplir los óxidos de hierro para su aplicación en la industria de pinturas.
- para el conocimiento estructural de las partículas que constituyen el precipitado: análisis cualitativo y cuantitativo de las fases cristalinas, cristalinidad, forma y tamaño medio de partícula y granulometría.

Con la experimentación desarrollada se pueden seleccionar las condiciones óptimas de oxiprecipitación para obtener los máximos rendimientos de eliminación de Fe^{+2} y productos sólidos de contrastada calidad pigmentaria.

II.- PARTE TEORICA.

En esta parte de la memoria se estudian los procesos de decapado, así como las lejías residuales procedentes de dicho proceso, a continuación, se realiza una revisión bibliográfica sobre el estado actual en el tratamiento de este tipo de vertidos. Seguidamente se exponen los distintos procesos de oxiprecipitación de sales ferrosas, sus mecanismos y la cinética de reacción.

Por último, se ven los tipos, características y aplicaciones de los óxidos de hierro productos de la oxiprecipitación. Se establecen las especificaciones que deben de cumplir para su aplicación industrial en la industria de pinturas, describiendo las propiedades pigmentarias y morfológicas y las técnicas para el estudio de las mismas.

II.1.- PROCESOS DE DECAPADO.

Durante el proceso siderúrgico de laminado para preparar el hierro en bandas aparecen distintas capas de óxidos en las diferentes etapas del proceso. Estas capas de óxidos se conocen con el nombre de cascarilla y es necesario eliminarla para que el material tenga aplicación posterior.

Las capas de cascarilla en las superficies del acero presentan, según su formación, varias zonas con distinta composición, espesor y densidad. En general se superponen del interior al exterior las siguientes capas:

- 1.- Material base, Fe.
- 2.- Wustita, FeO.
- 3.- Magnetita, Fe₃O₄.
- 4.- Hematita, Fe₂O₃.

Además pueden formarse capas que son mezcla de dos o más óxidos.

Dependiendo de la temperatura de recocido ó 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. Así, en función de las condiciones de obtención de la banda, se pueden observar en la figura II.1 los distintos tipos de cascarilla que se forman.

La composición de la cascarilla tiene gran influencia sobre la velocidad de trabajo durante la preparación de superficies, sobre todo cuando ésta se realiza mediante el decapado químico en baños de ácido.

Para la eliminación de la cascarilla superficial se utilizan procesos físicos y químicos. Los procesos físicos consisten en una limpieza mecánica mediante un raspado superficial, de esta manera se consigue una eliminación parcial de la cascarilla, este tratamiento no es

suficiente para la eliminación total de la cascarilla siendo necesario un tratamiento posterior por vía química conocido con el nombre de decapado químico. El decapado químico consiste en la disolución de los óxidos que constituyen la cascarilla por inmersión del metal en una disolución ácida, es una operación previa al revestimiento de superficies (pintado, galvanizado, etc), necesaria para garantizar la buena adherencia del recubrimiento sobre la superficie del metal.

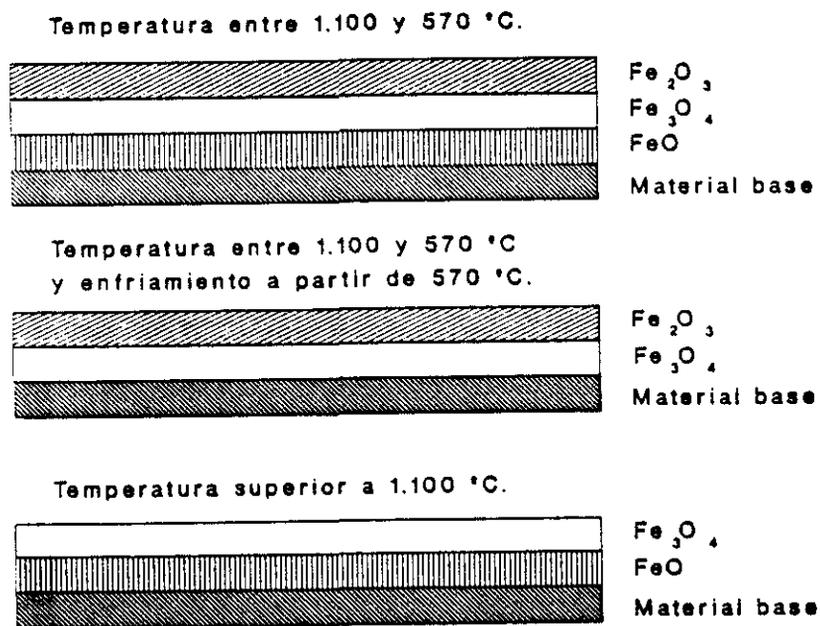


Figura II.1.- Capas de óxidos que forman la cascarilla del acero en bandas en función de la temperatura de operación.

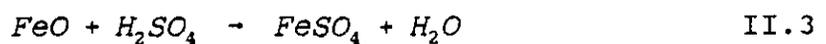
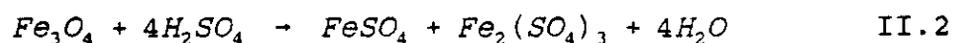
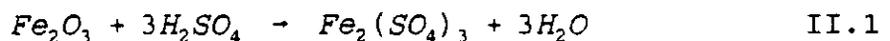
La cascarilla varía de composición en función de la temperatura de laminación. Los óxidos superiores o de mayor contenido en oxígeno son poco solubles en los ácidos utilizados en el decapado, mientras que el óxido ferroso se disuelve rápidamente; en éste último caso, la porosidad de la cascarilla beneficia el proceso ya que el ácido penetra a través de los poros disolviendo el óxido ferroso y produciendo la separación y posterior depósito de los restantes en el fondo de la cuba. (Vhling H, 1979).

Los ácidos utilizados normalmente para el tratamiento de superficies son: el sulfúrico, el clorhídrico y el fosfórico; sin embargo, también son utilizados, aunque mucho menos, el nítrico y el ácido fluorhídrico.

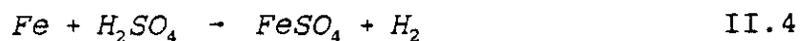
II.1.1.- DECAPADO CON DISOLUCIONES DE ACIDO SULFURICO.

El ácido sulfúrico se utiliza en concentraciones que varían entre el 5 y el 25 %, aumentando la velocidad de ataque con la concentración. (Hudson R.M and Warning C.J, 1980).

Los óxidos de hierro que constituyen la cascarilla se disuelven según las reacciones:



llegándose hasta la reacción con el metal base:



La velocidad aumenta desde las primeras reacciones hasta las últimas. Durante el tiempo que dure el decapado debe controlarse la relación ácido/óxido dentro del baño, controlándose por métodos físicos (densidad) o químicos (análisis) el contenido de materia activa de la solución y reponiendo el ácido consumido (Hudson R.M, 1967).

Las ventajas que presenta el decapado con disoluciones sulfúricas son las siguientes (Hudson R.M. and Warning C.J., 1984):

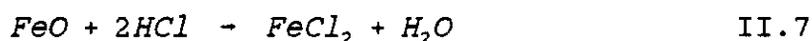
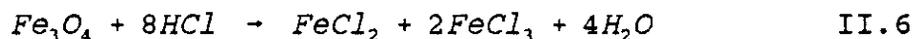
- bajo coste del líquido decapante.
- menor desprendimiento de vapores que con otros ácidos.
- no es necesario manejar grandes volúmenes de ácido.

Sin embargo, es preciso resaltar los siguientes inconvenientes frente a otros ácidos:

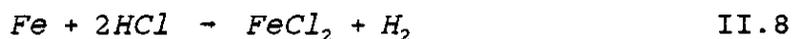
- la producción de superficies oscuras sobre acero de alto contenido en carbono.
- el gran efecto inhibitor sobre el ácido de las sales de hierro en el baño.
- el alto coste energético, ya que se necesita operar a altas temperaturas.

II.1.2.- DECAPADO CON DISOLUCIONES DE ACIDO CLORHIDRICO.

Los óxidos de hierro que forman la cascarilla se disuelven con ácido clorhídrico siguiendo las reacciones:



y la reacción de ataque al metal base:



Las disoluciones de ácido clorhídrico se utilizan en todos los casos en que el sulfúrico es poco efectivo, como es el caso de la formación de óxidos en atmósferas altamente corrosivas si han sufrido algún tipo de deshidratación previa al decapado o cuando se desarrollan productos de corrosión sobre superficies recubiertas con aceites o grasas anticorrosivas de protección temporal con una larga exposición a la intemperie.

El ácido clorhídrico ofrece las siguientes ventajas frente al ácido sulfúrico y otros ácidos (Hudson R.M. and Warning C.J, 1982):

- proporciona superficies brillantes y lisas.
- existe menor posibilidad de corrosión localizada (picado) que con otros ácidos.
- las sales de cloruro ferroso no actúan como inhibidoras del proceso hasta concentraciones superiores al 13 %.
- fáciles lavados debido a la alta solubilidad de los cloruros.
- las capas galvanizadas se adhieren mejor al metal, con mayor facilidad y son más uniformes.
- menor coste energético, debido a que la temperatura requerida es más baja.

Los principales inconvenientes se justifican por el alto coste y la necesidad de instalar sistemas de control de vapores. (Hudson R.M. and Warning C.J, 1969)

II.1.3.- DECAPADO CON DISOLUCIONES DE ACIDO FOSFORICO.

Se utiliza como agente decapante para el tratamiento de piezas moderadamente oxidadas, sin cascarilla.

Se trata de un ácido relativamente débil, si se compara con el sulfúrico o el clorhídrico, tiene la ventaja de no dejar residuos potencialmente peligrosos sobre el metal, ya que en los huecos y poros se suele depositar una capa de fosfatos de hierro complejos que no tienen influencia sobre la película de recubrimiento debido a su gran estabilidad.

De los tres ácidos considerados, es el que tiene menor tendencia a producir corrosión localizada. Se suele utilizar a temperatura ambiente y en concentraciones que varían entre el 5 y el 15 %, de acuerdo con la cantidad de óxido que tenga adherida la superficie.

II.1.4.- COMPARACION ENTRE ACIDOS DECAPANTES.

De los tres ácidos comentados anteriormente el ácido fosfórico tiene poca aplicación a escala industrial comparado con el sulfúrico o el clorhídrico por su elevado coste y reducida eficacia.

El decapado continuo del hierro procedente de la laminación en caliente se ha venido realizando tradicionalmente con disoluciones sulfúricas, pero desde 1960 se están reconvirtiendo algunas líneas sustituyendo el sulfúrico por el clorhídrico. Este hecho se justifica por alguna de las siguientes razones (Negro C and López F, 1991):

- incremento de las velocidades de decapado.
- la obtención de una superficie de decapado uniforme.
- la reducción del volumen de la disolución decapante necesaria, sin disminuir la eliminación de la cascarilla de óxidos de hierro debido al aumento de sales de hierro en la solución.
- la disponibilidad de inhibidores efectivos que no interfieren en el proceso de decapado.

Frente a ellas, en defensa de la continuidad por el tratamiento con disoluciones sulfúricas se mantienen las siguientes consideraciones:

- las velocidades de decapado con sulfúrico son satisfactorias en líneas equipadas con descascarillador.
- las antiguas líneas con limitaciones mecánicas en la velocidad de las bandas de hierro no pueden ser fácilmente adaptadas a las rápidas velocidades de decapado con clorhídrico.
- los menores costes de ácido.

II.1.5.- LEJIAS RESIDUALES DE DECAPADO.

El proceso de decapado es uno de los orígenes más importantes de efluentes líquidos residuales en las etapas finales de los procesos siderúrgicos.

Tras el ataque ácido en instalaciones adecuadas se obtienen dos tipos de aguas residuales:

- las aguas de eliminación de las disoluciones que han perdido su actividad decapante.
- las aguas de lavado.

Las primeras contienen una gran cantidad de sales de hierro y de ácido mientras que en las segundas estos contenidos son mucho menores.

II.2.- ESTADO ACTUAL DEL TRATAMIENTO DE LAS LEJIAS FERROSAS ACIDAS DE DECAPADO.

Se han propuesto tratamientos consistentes en el reciclado del ácido y la recuperación de los metales disueltos en forma de óxidos. Se han seguido varios procesos basados en distintas operaciones unitarias como pueden ser la evaporación, cristalización, extracción con disolventes, tostación, etc. (Von Linde R, 1970, Phelps C.W, 1970, Ozaki y col, 1973, Matsura y col, 1973, Takada S, 1974).

A continuación se pasa revista a los diversos procesos propuestos en la bibliografía.

II.2.1.- PROCESOS DE TRATAMIENTO DE LEJIAS SULFURICAS DE DECAPADO.

Las lejías de decapado con ácido sulfúrico sólo pueden regenerarse parcialmente. Todos los sistemas de regeneración recuperan el ácido libre por eliminación de las sales de hierro de los baños de decapado agotados. Los procedimientos empleados son cristalización o resinas de adsorción. Los dos procesos básicos de cristalización son por calefacción, produciendo $\text{FeSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$, y por enfriamiento, obteniéndose $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$. (Bhattacharyya S, 1981).

En el proceso continuo Sulfex (Lacner R.J, 1974), un intercambiador de calor de circonio sumergido calienta las aguas agotadas a 125 °C con vapor de 6 atm; la concentración de ácido se lleva desde el 45 al 50 % y el $\text{FeSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ precipita. Después de la separación de los cristales, el ácido recuperado, que contiene un 0,5 % de Fe, se recircula para el

decapado. El proceso continuo Pureco -análogo al anterior- emplea calentadores de combustión sumergidos para calentar las leñas residuales a 95 °C y concentrar el ácido hasta el 35 %.

La cristalización por enfriamiento puede efectuarse por evaporación al vacío o refrigeración indirecta. En el primer caso, la cristalización se produce por el enfriamiento brusco ocasionado por la pérdida de calor de la solución decapante cuando ésta se evapora al vacío. En la figura II.2 se muestra un diagrama simplificado del proceso. La totalidad del sistema se encuentra a vacío mediante inyectores de chorro de vapor, de manera que se trabaja continuamente en el punto de ebullición del líquido. Las instalaciones modernas trabajan en cuatro pasos en cascada, alcanzándose en el último de ellos la mayor depresión y la temperatura más baja. El baño a regenerar se lleva de forma continua a través de la instalación. En la última cámara se segregan los cristales del líquido madre por medio de una centrífuga. El líquido retorna a la planta de decapado después de calentado con el calor que cede el baño que se va a tratar. A este procedimiento responde el proceso continuo Kerachemie.

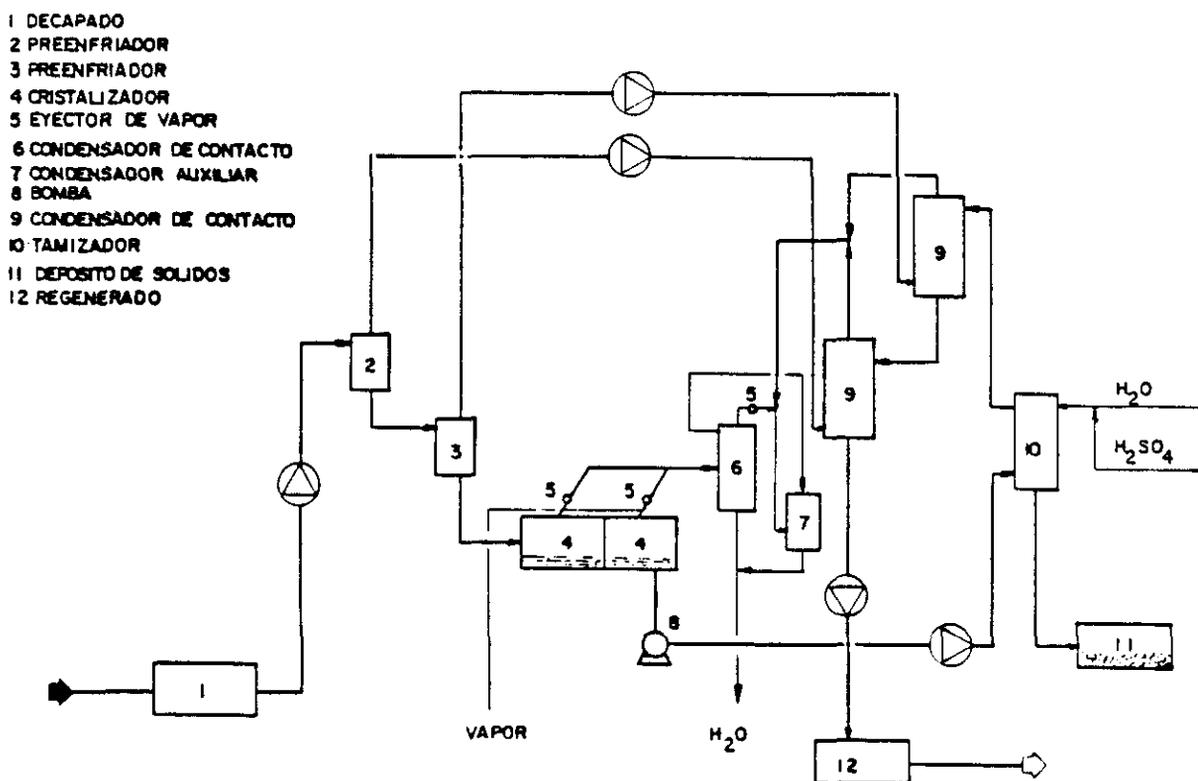


Figura II.2.- Diagrama de flujo del procedimiento para la regeneración de ácido sulfúrico por cristalización a vacío.

El otro sistema propuesto es el de refrigeración indirecta (figura II.3). El baño de decapado se conduce a depósitos de enfriamiento en los que se rebaja su temperatura hasta aproximadamente 5 °C mediante agua refrigerada que circula por serpentines, al tiempo que se agita intensamente para evitar la precipitación de cristales sobre ellos. La solución se centrifuga y el ácido vuelve a la planta de decapado.

A este diagrama responden las unidades del proceso 24 KSF en las que el ácido recuperado se recalienta y recircula con una concentración del 25 % y un contenido del 2 al 3 % en Fe. El proceso es de "descarga cero" incorporando la recirculación total de todas las mezclas ácidas, ácido gastado y aguas de lavado de decapado.

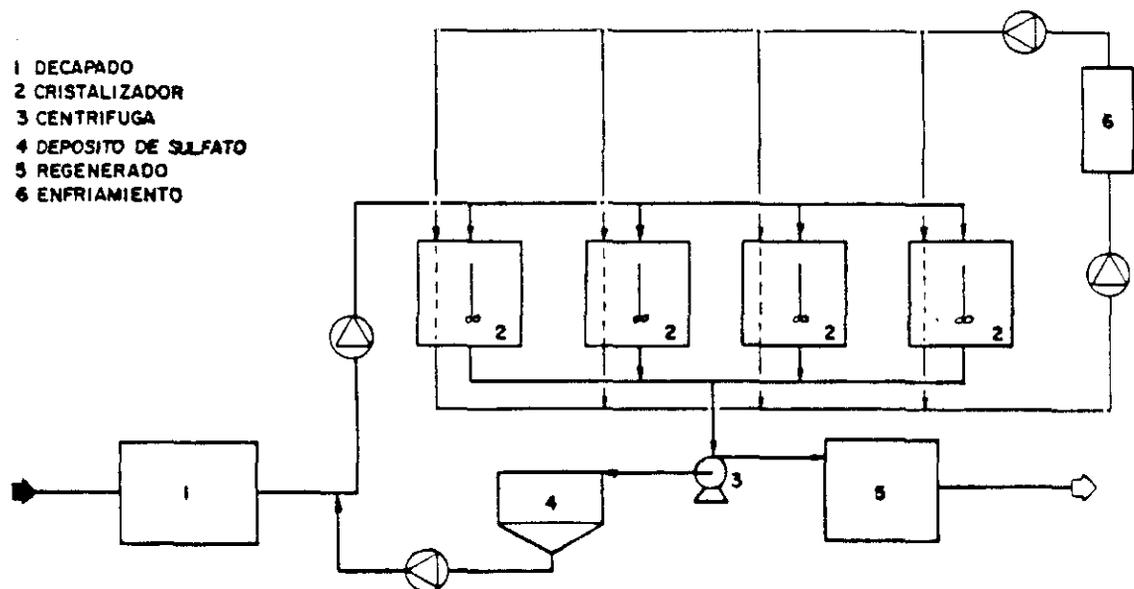


Figura II.3.- Diagrama de flujo para la cristalización de ácido sulfúrico por el procedimiento de enfriamiento.

En el proceso Crown Chemical (Peterson J.C, 1977), las lejías de decapado se enfrían a través de un sistema de refrigeración de freón hasta 0 °C durante 8 h. El sulfato heptahidratado se concentra en tanques de almacenamiento y posteriormente se filtra.

En cuanto al procedimiento de adsorción por resinas, permite la eliminación continua de hierro sin que se pierdan cantidades considerables de ácido sulfúrico libre, además de las ventajas que supone el ahorro de ácido, menor consumo de productos químicos de neutralización y mejora de la calidad del decapado debido a la concentración constante del baño. La menor cantidad de ácido sulfúrico que se vierte a los desagües y la menor formación de lodos en la neutralización por su contenido en sulfato cálcico son algunas de las ventajas de este proceso.

En la actualidad Kerachemie comercializa un procedimiento basado en este mecanismo, aprovechando el efecto de adsorción de ciertas resinas que posibilita la separación de sales metálicas de ácidos libres. La resina de intercambio iónico utilizada para este fin posee grupos catiónicos activos a los que el ácido se fija más fuertemente que las sales metálicas.

El funcionamiento consiste en la introducción del ácido decapante con metales disueltos por la parte inferior del lecho de resinas, del que emerge, por la parte superior, una solución acuosa de sales. Cuando se agota la capacidad de adsorción de la resina se interrumpe el paso y se lava en contracorriente con agua, que disuelve el ácido adsorbido generando una nueva solución rica en ácido y pobre en metales.

Un flujo, continuo o discontinuo, se devuelve a la planta de decapado y después de las operaciones de sedimentación y filtración se regenera y almacena en un depósito intermedio donde se efectúan las adiciones necesarias de ácido fresco (figura II.4).

Dentro de este apartado, el proceso Recoflo ha demostrado un comportamiento ideal. Mediante lechos de resinas de pequeño tamaño de partícula y otras características, este

procedimiento provee la herramienta necesaria para alcanzar la eficacia de separación requerida. El sistema resultante recibe el nombre de APU (Acid Purification Unit).

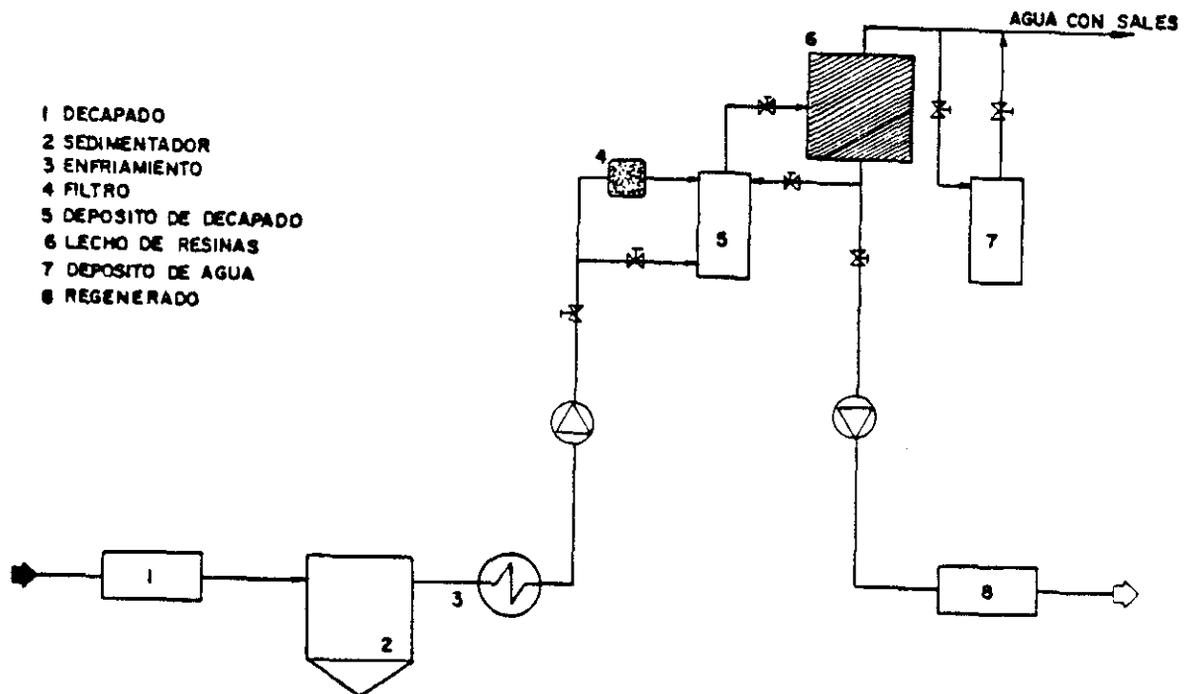


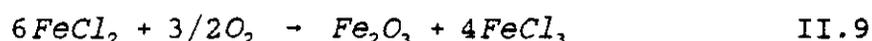
Figura II.4.- Diagrama de flujo del procedimiento para la regeneración de ácido mediante resinas según el proceso KCH-RMR.

II.2.2. - PROCESOS DE REGENERACIÓN DE ACIDO CLORHIDRICO.

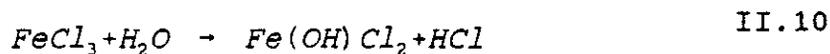
La lejía residual del proceso de decapado es una solución acuosa de $FeCl_2$ (10-26 %), en la que la forma férrica se puede formar en pequeñas proporciones por exposición de las

lejías al aire, y HCl no reaccionado. Esta lejía residual puede ser tratada para recuperar el HCl libre y el que se encuentra como cloruro ferroso.

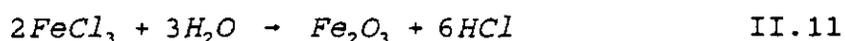
El cloruro ferroso a unos 100 °C reacciona con el agua para formar el Fe₂O₃ y H₂ con una velocidad de reacción muy lenta. En presencia de oxígeno se oxida a FeCl₃ y Fe₂O₃. Esta reacción de hidrólisis oxidativa es muy lenta pero puede ser acelerada utilizando NH₄Cl o trabajando a presión.



Por otra parte, el cloruro férrico, incluso a temperatura ambiente, reacciona con agua de la siguiente forma:



Si se realiza la reacción a 220-280 °C se forma FeOCl. A 300-340 °C se forma el 3 Fe₂O₃.FeCl₆ y a 600 °C solamente se forma el Fe₂O₃:



La conversión del cloruro ferroso de las lejías residuales en HCl se realiza siguiendo distintos procesos.

Existen patentes (Ellis J.D, 1967, Ruthner O, 1968) que realizan una tostación de la lejía pulverizada a una temperatura de 500 °C por contacto directo con gases calientes procedentes de la combustión de fuel utilizando un exceso de aire. En estas condiciones, el agua contenida en la lejía se evapora, el cloruro ferroso sufre la reacción (II.9) y seguidamente la reacción (II.11). A altas temperaturas estas reacciones tienen lugar en segundos. El óxido férrico formado se separa del gas y el HCl se trata en un equipo de absorción o condensación. El primer proceso industrial de este tipo fue realizado por Woodall-Duckham en 1969 en el Reino Unido. (Douglas J, 1967, Elliott A.C, 1970).

Un proceso similar ofrecido por el Dr Otto y licenciado por Arthur G. Mc. Gee se conoce con el nombre de proceso tubulador debido al flujo principal del gas en el reactor y

al líquido pulverizado. Utiliza un reactor más pequeño que el utilizado en los procesos convencionales de pulverización. Este proceso se utiliza en varias plantas en Alemania actualmente. (Spater S.S, 1967).

Otro tipo distinto de reactor es el de lecho fluidizado que utiliza el proceso Lurgi (Marnell P, 1972, Taylor J.C, 1975, Reicher H 1975, Rupay 1975, Van Weert y col, 1975). Este proceso presenta ciertas ventajas sobre el proceso convencional de tostación con pulverización. El óxido férrico obtenido posee unas características de pureza mayores con un contenido en cloro del 0,05-0,1 % que puede ser utilizado en la industria de ferritas. Las únicas desventajas del proceso de lecho fluidizado es la posibilidad de que se formen depósitos de coque en algunas partes del equipo.

Existen patentes que utilizan hornos rotatorios, pero nunca han sido comercializadas (Addinal R.L y col, 1969).

Contrariamente a todos los procesos anteriores existen una serie de patentes que realizan una oxidación a temperatura moderada (135 °C) bajo presión (6 atm) para la conversión del FeCl_2 a FeCl_3 y Fe_2O_3 y presión atmosférica y 160 °C para su hidrólisis posterior. Este es el proceso conocido como Pori-Wean. (Burtch J.N, 1973 y 1976). El ácido regenerado es de baja concentración y el óxido de hierro contiene cantidades significativas de cloro. Además las soluciones acuosas de HCl a 135-160 °C junto con la presencia de óxido de hierro abrasivo hace que se necesiten materiales costosos en los equipos de estas plantas.

Otras patentes describen procesos en los cuales se precipita en forma sólida el cloruro ferroso y después se oxida e hidroliza a Fe_2O_3 o se reduce a Fe. (Kremm G.F, 1969, Inami H, 1972, Morimoto y col, 1974).

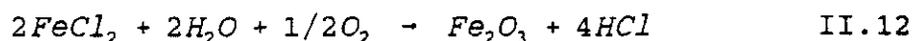
Existen numerosas patentes que realizan la descomposición de las lejías por oxidación e hidrólisis consecutiva, pero la información sobre sus contenidos no es asequible. (Hinowatari A, 1974, Takahata y col 1975, Grulke C.A 1975, Nilsson R.O y col, 1975, Fennemann W y col 1976).

Un procedimiento diferente sería la utilización de aditivos que reaccionen con el cloruro ferroso (Thorsen T y col 1974). El proceso Interlake-Dupont-Wean utiliza cal con una corriente de oxígeno para tratar las lejías residuales oxidando el cloruro ferroso a férrico, resultando un precipitado de magnetita y una solución de cloruro cálcico. El CaCl_2 se trata con ácido sulfúrico para recuperar el HCl y el CaSO_4 (Krikau F.G, 1968).

También existen procesos de intercambio iónico que utilizan resinas consistentes en un sulfonato de fórmula $(\text{CH}_3)_2\text{C}(\text{SO}_2\text{OH})\text{OH}$ obtenido a partir de agua, SO_2 y acetona. En contacto con la lejía se obtiene el sulfonato en forma Fe^{+2} que se descompone a acetona, SO_2 y FeSO_4 . La acetona y el SO_2 se reciclan para la preparación del sulfonato. (Lefevre L.J, 1970).

Burtch J.W (1976) describe el proceso Pori para la regeneración de ácido clorhídrico, el proceso consiste en una primera fase de evaporación donde las lejías se concentran hasta un contenido en FeCl_2 del 36 %. Esta solución concentrada pasa por una etapa de oxidación donde el FeCl_2 se convierte en FeCl_3 y Fe_2O_3 . A continuación el FeCl_3 se hidroliza y convierte en HCl y Fe_2O_3 recuperándose el Fe_2O_3 por filtración y el HCl se absorbe en un condensador- absorbedor. El HCl se recupera en un 99 % con una concentración del 30 %. El óxido de hierro producido como subproducto se trata en una planta de sinterización u otro tipo de alimentación en el proceso de fabricación del acero o puede disponerse como recubrimiento de base para carreteras. Un diagrama simplificado del proceso se muestra en la figura II.5.

Wurmbauer (1978) describe un proceso similar para la recuperación de ácido clorhídrico. La lejía residual pasa a través de un precondensador, la lejía concentrada se introduce pulverizada en el interior de un reactor produciéndose la reacción:



la mayoría del óxido de hierro se separa por gravedad y la parte no depositada se separa en un ciclón. El gas de reacción se conduce a un absorbedor obteniéndose el ácido clorhídrico regenerado con una pureza del 18-20 %. El óxido férrico formado se introduce en la planta

de sinterización para la producción de aceros. Un diagrama simplificado del proceso se muestra en la figura II.6.

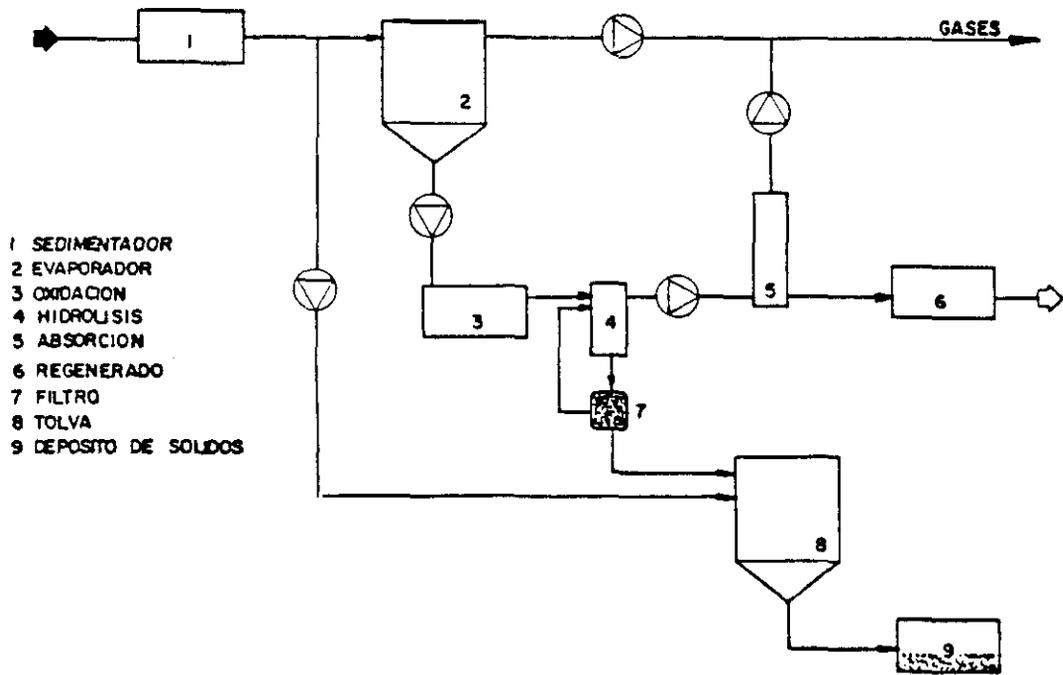


Figura II.5.- Proceso Pori de regeneración de ácido clorhídrico.

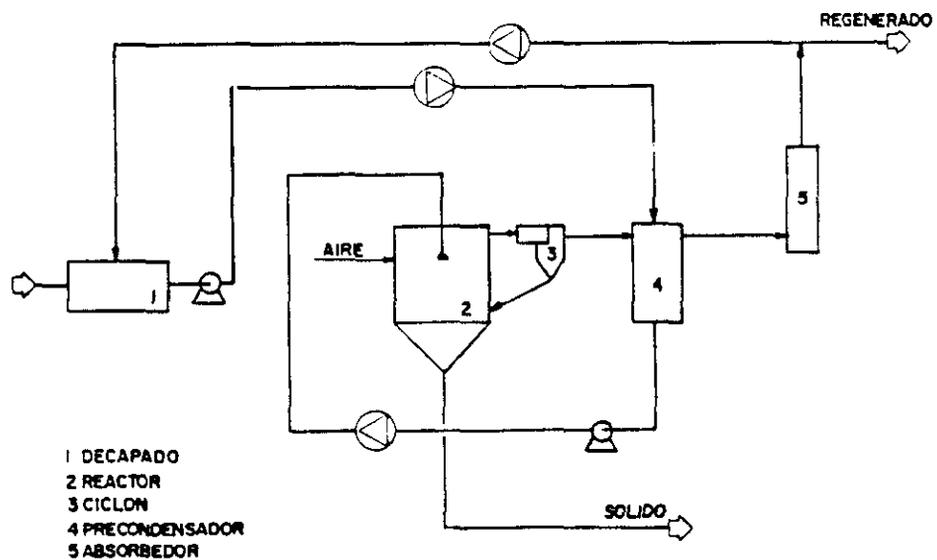


Figura II.6.- Procedimiento Wurmbauer para la recuperación de HCl.

Rupay G.H (1975) describe un sistema de reactores de lecho fluidizado de tecnología Lurgi para la regeneración del ácido clorhídrico procedente de las lejías de decapado. Se consigue un ácido de una concentración del 15 %. La lejía residual compuesta de FeCl_2 , H_2O y HCl se envía a la planta de regeneración donde se produce la reacción II.12.

La unidad de tratamiento posee un reactor de lecho fluidizado donde se deposita la mayoría del óxido de hierro formado, los gases de combustión y reacción contienen pequeñas trazas de óxido de hierro que se separan en un ciclón y se devuelven al reactor. La corriente gaseosa que abandona el evaporador se alimenta a una torre de absorción de relleno de anillos Berl. A continuación los gases pasan a un lavador eliminándose las trazas de HCl y de hierro. En la figura II.7 se muestra un diagrama simplificado del proceso. (Marcotte B.A and Jenell C.J, 1986, Rituper, 1990).

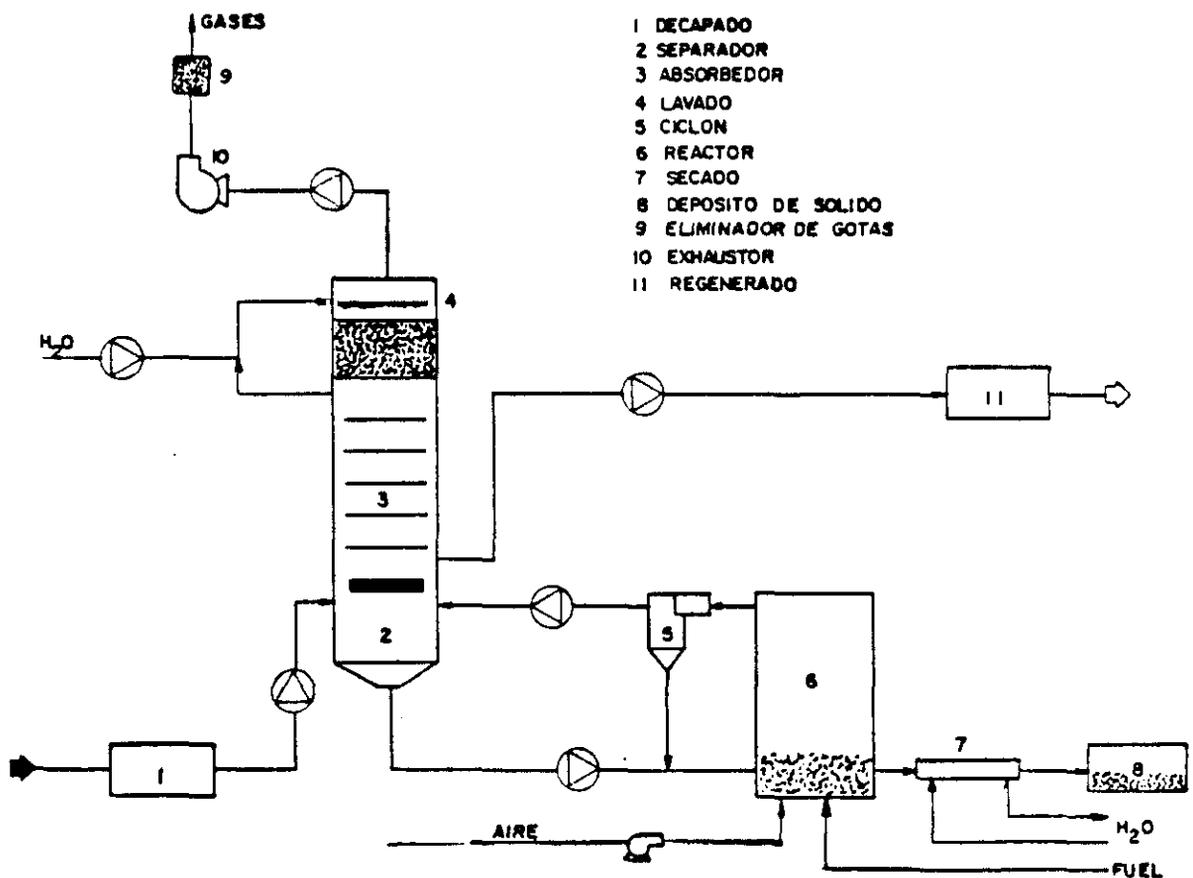


Figura II.7.- Diagrama de flujo para la regeneración de HCl por el procedimiento Lurgi.

El baño agotado se bombea al circuito de concentración del venturi y de éste al lecho fluidizado del reactor que está formado por pequeños gránulos en suspensión de óxido de hierro. Los gases calientes que salen del reactor contienen gas clorhídrico y una pequeña cantidad de polvo de óxido de hierro, que se separa en un ciclón y conduce de nuevo al lecho fluidizado.

La corriente del gas llega al absorbedor y el clorhídrico es retenido de forma adiabática por agua en contracorriente. Se logra, de esta manera, una solución de ácido clorhídrico de aproximadamente un 18 % que retorna a la instalación de decapado o se almacena en un depósito intermedio. El gas residual después de pasar una etapa de lavado y un separador de gotas pasa exento de ácido clorhídrico a la atmósfera.

El óxido de hierro obtenido en el proceso es una materia prima de alta calidad por su pureza, elevado peso específico aparente y poca superficie, que puede ser utilizada en diferentes sectores de la industria tales como: componentes para material ferromagnético (ferritas e imanes de alta potencia), materia prima para la producción de polvo de hierro (electrodos, utilización en el sector químico, etc) y aditivo en la fabricación de diversos productos (bandas magnéticas, colorantes, abrasivos, ladrillos, vidrio, cosmética, etc).

Munns W.K (1986) describe un método para la recuperación de ácido clorhídrico de lejías de decapado mediante la tecnología de resinas de intercambio iónico. Determinados tipos de resinas de intercambio iónico son capaces de adsorber ácidos fuertes. Estos ácidos son desorbidos con facilidad de los lechos de resinas mediante lavado con agua. Ese fenómeno es conocido como "Acid Retardation" (Hatch y John Dillon 1963). En la figura II.8 se muestra el sistema de purificación Recoflo.

La adsorción del ácido tiene lugar en la unidad de purificación de ácido (APU) que opera en un ciclo simple de dos etapas. La corriente ácida atraviesa el lecho y el ácido libre de la lejía es adsorbido por la resina, los metales pasan por la unidad sin sufrir cambios. Esta etapa continúa hasta que la resina ha sido totalmente cargada de ácido. Los metales disueltos y una pequeña cantidad de ácido libre se elimina de la unidad como un subproducto

que debe ser tratado antes de su vertido. A continuación se desorbe el ácido de la resina mediante lavado con agua. Esta etapa continúa hasta que el lecho ha sido totalmente regenerado, obteniéndose una corriente de ácido con una concentración adecuada como para ser utilizada en los baños de decapado (Brown, 1990).

Muchas instalaciones de decapado trabajan mediante procesos en serie. El baño se formula y ajusta para que los contenidos en ácido libre y los metales disueltos alcancen el nivel crítico y sean vertidos.

El sistema de purificación ácida Recoflo se diseña normalmente para mantener los niveles de metal disuelto en los niveles de operación preferidos, aproximadamente 50-60 % de la concentración de vertido. La concentración de ácido libre puede mantenerse a los niveles requeridos para proporcionar al sistema el grado de decapado necesario.

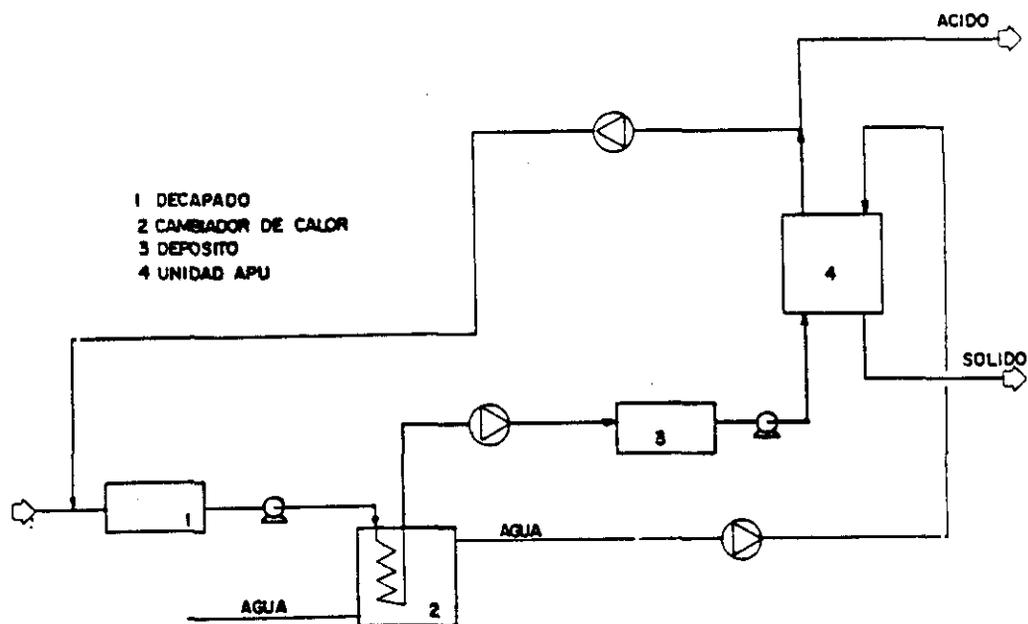


Figura II.8.- Sistema de regeneración de HCl Recoflo.

II.2.3.-PROCESOS DE RECUPERACION DE HIERRO DE LAS LEJIAS RESIDUALES DE DECAPADO.

Shuqiu Yu y col (1986) describen la aplicación de la extracción con disolventes para separar el Fe en disoluciones ácidas, utilizando aminas primarias, aminas secundarias, ácidos alquilfosfóricos o sus sales, ácido carboxílico o sus sales como solventes para separar el hierro. Los problemas asociados con la extracción por disolventes del hierro son; el pequeño rango de extracción, la formación de precipitados y las dificultades para la separación del hierro en la fase orgánica desde la fase acuosa.

Hasegawa y Matsumoto patentaron un procedimiento para la obtención de óxido de hierro ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$). Oxidan la lejía de Fe^{+2} a Fe^{+3} y a continuación ponen en contacto con un disolvente del tipo éter o cetona para formar un complejo de ferroclore. El complejo se extrae de la fase acuosa y la mezcla se calienta y se ajusta el pH de manera que se produzca la precipitación completa. A continuación el precipitado se separa y se seca, para obtener el polvo de hematita de alta pureza.

Crespo J. (1991) propone la fabricación de FeCl_3 para su utilización en el tratamiento de aguas. Propone la oxidación con Cl_2 de las lejías de FeCl_2 procedente del decapado para la obtención de FeCl_3 .

Hay patentado un proceso para la recuperación de sulfato de hierro mediante una pareja de reactores que contienen chatarra, que pueden funcionar independiente o conjuntamente. Por la parte superior se introduce el alimento mediante un tornillo sinfín y vapor de agua a 4 o 5 bar para calentarlas; por el fondo del reactor se introduce la lejía a tratar. El producto del reactor se extrae, por medio de las correspondientes bombas, y se conduce al reactor de reducción del hierro férrico a ferroso. De ese reactor se recogen las aguas y se conducen pulverizándolas, a la vez que se enfrían, produciendo la cristalización de la sal, que pasa, a continuación, entre una pareja de rodillos para producir cristales más pequeños que ya se pueden ensacar para su expedición.

En la figura II.9 se presenta un diagrama simplificado de este proceso. Sus ventajas son: la descontaminación de aguas residuales y la recuperación de un producto útil, que tiene mercado y empleos potenciales de interés.

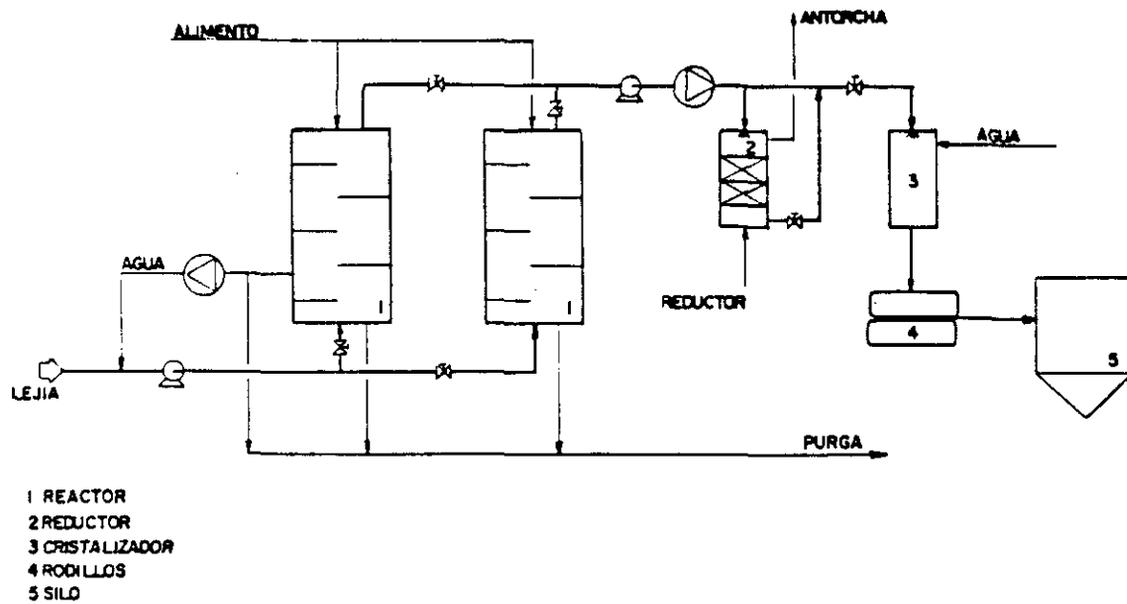


Figura II.9.- Diagrama de flujo del procedimiento de recuperación de sulfato de hierro a partir de lejiás de decapado.

II.3.- OXIPRECIPITACION DE DISOLUCIONES FERROSAS.

Existen tres líneas de actuación en los procedimientos de oxidación de disoluciones ferrosas:

- preparación previa de una solución conteniendo los núcleos de cristalización de $\text{Fe}(\text{OH})_2$ por adición de un agente básico, realizando a continuación la oxidación en presencia de hierro metálico. El hierro metálico actúa como neutralizante del ácido que se libera en la precipitación, con la consiguiente renovación de sal ferrosa oxidada.
- preparación previa de una solución conteniendo núcleos de cristalización de distintos óxidos y posterior oxidación en presencia de un agente básico. (Atkinson R.J. and col, 1977).
- realizar la oxidación con adición continua del producto básico, manteniendo el pH constante a lo largo de la reacción, o bien trabajando con distintas cantidades de base y dejando evolucionar el pH a lo largo del tiempo. (Kiyama M., 1974).

Dentro de los grupos anteriores existen una multitud de procesos recogidos en la bibliografía. Todos son análogos y se diferencian fundamentalmente en las condiciones de operación elegidas para la reacción.

II.3.1.- VARIABLES QUE INFLUYEN EN LA OXIPRECIPITACION DE DISOLUCIONES FERROSAS.

Las variables que influyen en las reacciones de oxidación de sales ferrosas son las siguientes: tipo de sal, agente oxidante y su caudal, temperatura, pH de operación, potencial electroquímico del sistema $\text{Fe}^{+2}/\text{Fe}^{+3}$, grado de agitación, métodos de contacto gas-líquido, presión, influencia de otros metales en el medio de reacción, concentración de hierro en la disolución, agente básico y su concentración y tiempo de reacción. (Detournay J and col, 1974, Derie R and Ghosid M, 1972, Hamada S and Kuma K, 1976)

Las sales ferrosas que se recogen en la bibliografía para su oxidación son, fundamentalmente, el sulfato ferroso (Music S and col, 1987, Sada E. and col., 1990) y el cloruro ferroso (Kiyama M and col., 1983, Jackson W.R.C, 1981, Dousma J and col, 1978). El número de trabajos

realizados sobre el sulfato ferroso es mucho mayor que los que emplean el cloruro ferroso. También se ha estudiado la oxidación de disoluciones de cloruros (Matijevic E. and Scheiner P, 1978, Music and col., 1980, Asemura K and col, 1985), nitratos (Dousma J and Bruyn P.L, 1976 , 1978), sulfatos (Matijevic and al, 1975) o fluoruros férricos.(Knight R.J. and Sylva R.N, 1974). Las concentraciones de Fe^{+2} en disolución recogidas en la bibliografía varían según los autores desde 1 hasta 80 g/l.

Entre los agentes oxidantes utilizados en la bibliografía se encuentran: el aire y el oxígeno (Lorenz M. and al, 1982, Saeki Y and col., 1978) y el cloro. (Madko K and al, 1982). Los caudales de gas oxidante utilizados son muy variables y van desde el estequiométricamente necesario para la reacción hasta 10 l/min.

Respecto a la temperatura se estudia su influencia desde la temperatura ambiente, 20 °C hasta 90 °C. También existen trabajos en los que se estudia la descomposición térmica a altas temperaturas de sales ferrosas. (Swamy and al, 1982).

En cuanto al pH se estudia su influencia desde pH 3 hasta pH 11, dependiendo de la estructura cristalina de óxido que se pretenda obtener.

También existen trabajos en que una de las variables que controlan es el potencial electroquímico. En la figura II.10 se muestra un diagrama en que aparecen las distintas estructuras cristalinas que se pueden obtener en función del pH y del potencial electroquímico.(Pourbaix M, 1966).

La influencia del grado de agitación se estudia con la finalidad de mejorar el contacto gas-líquido en la disolución y favorecer la oxidación. Existen procedimientos en los que se utiliza un método especial de contacto gas-líquido, como es el caso de Soler (1977) que utiliza un contactor gas-líquido.

Pocos autores introducen la presión como variable del proceso. Sólo aquellos que realizan el proceso en las condiciones más drásticas.(Swanimathan K and col, 1981).

También se ha estudiado la influencia en la estructura cristalina del óxido, producto obtenido en procesos de oxiprecipitación con la presencia de otros metales en el medio de reacción. Se han estudiado la presencia de Al (Jonás K and Soiyamar K, 1970, Zahurul K, 1984 Taylor R.M and Schnertmann, 1978, Schulze D.G and Schenertmann, 1984, Mann S and al, 1983), Cr, Zn, Cd, Cu (Cornell R.M, 1988), Pb (Mark B and Leckie J, 1981) , Si (Quin T.C and al, 1988, Schertmann U and Thalmann H, 1976), Mn (Krishnamurti G.R.S and Huang P.M, 1989), etc.

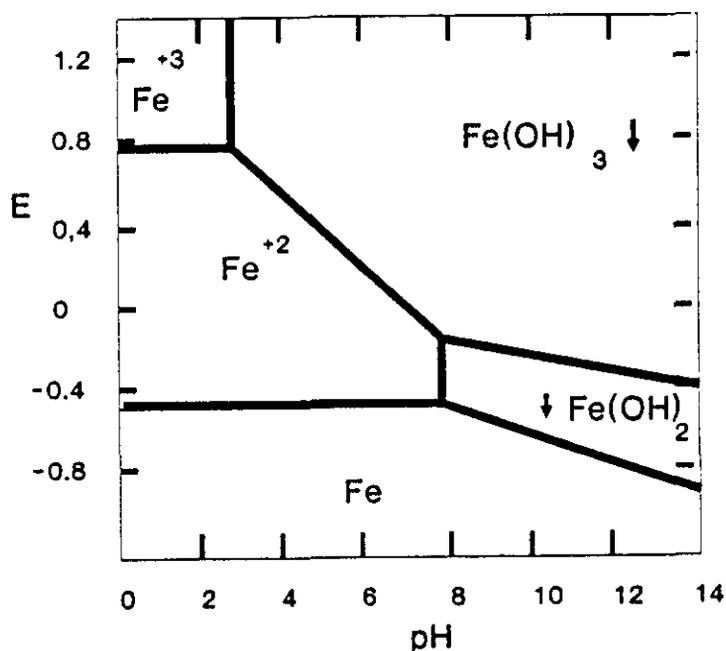


Figura II.10.- Variación del potencial redox del sistema Fe³⁺/Fe²⁺ con el pH.

Respecto al agente básico utilizado es donde existe la mayor diversidad de elección. Hay métodos que utilizan Na(OH) (Tamura Y. and col., 1981, Kanzaki and Katsura T, 1986), Ca(OH)₂ (Prasad T.P and Ramasastry VV, 1977), CO₃Na₂ (Prasad T.P. and Surnarayana A, 1973, Stumm W and Fredlee G, 1961), CO₃Ca (Prasad T.P and Ramasastry V.V., 1977), NH₃ (Subrt J and col., 1984, Sollova and col., 1981), etc. Asimismo existen dos tendencias en este punto: los métodos que utilizan una

relación fija de Fe^{+2} /agente básico y los métodos que mantienen constante el pH de trabajo por adición continua de pH.

En lo que respecta al tiempo de reacción, en la bibliografía se encuentran autores que buscan un determinado grado de eliminación de hierro de la disolución hasta aquellos otros que dejan la reacción durante días para obtener una determinada estructura cristalina de óxido de hierro.

II.3.2.- PRODUCTOS DE LA OXIPRECIPITACION DE DISOLUCIONES FERROSAS.

En función de las condiciones de operación se obtienen los distintos tipos de óxidos: complejos Fe(II)-Fe(III), δ -FeOOH, Fe_3O_4 , γ -FeOOH, α -FeOOH y β -FeOOH. (Kiyama M. and Takada S, 1972). Estos productos tienen dos grandes aplicaciones: como pigmentos para la industria de pinturas y como materia prima para la fabricación de ferritas.

La síntesis de pigmentos de hierro para la industria de pinturas es un tema de gran interés debido a las altas prestaciones que poseen, comparados con los tradicionales pigmentos de hierro naturales.

En el campo de los materiales magnéticos los óxidos sintéticos han encontrado su aplicación como materia prima base para la fabricación de los distintos tipos de ferritas y de ferroaleaciones de carácter ferromagnético. En principio esta síntesis se realizaba con óxidos de alta pureza, pero debido, sobre todo en el caso de ferritas duras, al alto precio por kilogramo de estos componentes se han sustituido industrialmente por otros óxidos más baratos. (Hibst H, 1982, Street G, 1982, Hirota K and col, 1985, Liviston J.D, 1990). Mediante la oxiprecipitación de disoluciones ferrosas con el metal correspondiente se han obtenido los siguientes tipos de ferritas:

- Fe_2O_3 - CdFe_2O_4 , por oxidación de suspensiones a pH 9 y 65 °C con una relación Cd^{+2}/Fe de 0,1. Se obtiene una ferrita de estructura tipo espinela. (Kaneko K and col, 1979).

- $\text{Pb}_{0.19}\text{Fe}_{2.75}\text{O}_{4.0}$ fue obtenida por oxidación de suspensiones conteniendo una relación inicial de Pb^{+2}/Fe de 0,3 a pH 12 y 65 °C. (Tamaura Y and Katsura T, 1980).
- $\text{MgFe}_2\text{O}_4\text{-Fe}_3\text{O}_4\text{-}\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ se obtiene cuando la relación Mg^{+2}/Fe es de 0,1 a pH 9 y 65 °C. (Kaneko K and Katsura T, 1979).
- $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-Fe}_2\text{TiO}_4$ con estructura tipo espinela fue obtenida oxidando una suspensión con un contenido en hierro Ti/Fe de 0,5 a pH 9 y 65 °C. (Katsura T and col, 1979).
- $\text{Cr}_{0.42}\text{Fe}_{2.56}\text{O}_{4.00}$ se obtuvo por oxidación de una disolución con una relación inicial de Cr^{+3}/Fe de 1 a pH 7 y 80 °C. (Tamaura Y and col, 1980).
- $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-ZnFe}_2\text{O}_4$ de tipo espinela por oxidación de disoluciones con una relación inicial $\text{Zn(II)}/\text{Fe}$ de 0,33 a pH 10 y 65 °C. (Kanzak T and col, 1981 , Ito K and col, 1983).
- $\text{Fe}_2\text{VO}_4\text{-Fe}_3\text{O}_4$ por oxidación de disoluciones con una relación V^{+4}/Fe de 0,072 a pH 11 y 65 °C. (Tamaura Y and col, 1981).

Para la preparación de las ferritas descritas fue necesario conocer previamente el mecanismo de oxidación de disoluciones ferrosas con el fin de obtener Fe_3O_4 que es la base de su estructura. (Tamaura Y and col, 1984).

II.3.3.- MECANISMO DE LA OXIPRECIPITACION DE DISOLUCIONES FERROSAS.

Los productos a que se dirige este estudio son: intermedios de composición $\text{Fe(II)}_1\text{-Fe(III)}_1$ y $\text{Fe(II)}_2\text{-Fe(III)}_1$, Fe_3O_4 , $\alpha\text{-FeOOH}$, $\beta\text{-FeOOH}$, $\gamma\text{-FeOOH}$, $\delta\text{-FeOOH}$ y el oxihidróxido férrico amorfo (T. Misawa, 1973).

Estos procesos están fuertemente afectados por el grado de oxidación, pH y la estructura y composición de las especies inicial e intermediarias de hierro.

En la figura II.11. se muestra un diagrama de los procesos de formación de productos intermedios, óxidos y oxihidróxidos en solución acuosa. En ordenadas se representa el pH de la disolución y en abcisas el grado de oxidación. En los puntos siguientes se realizará un estudio exhaustivo del esquema presentado.

II.3.3.1.- Mecanismos de formación de los complejos Fe(II)₁-Fe(III)₁ y Fe(II)₂-Fe(III)₁.

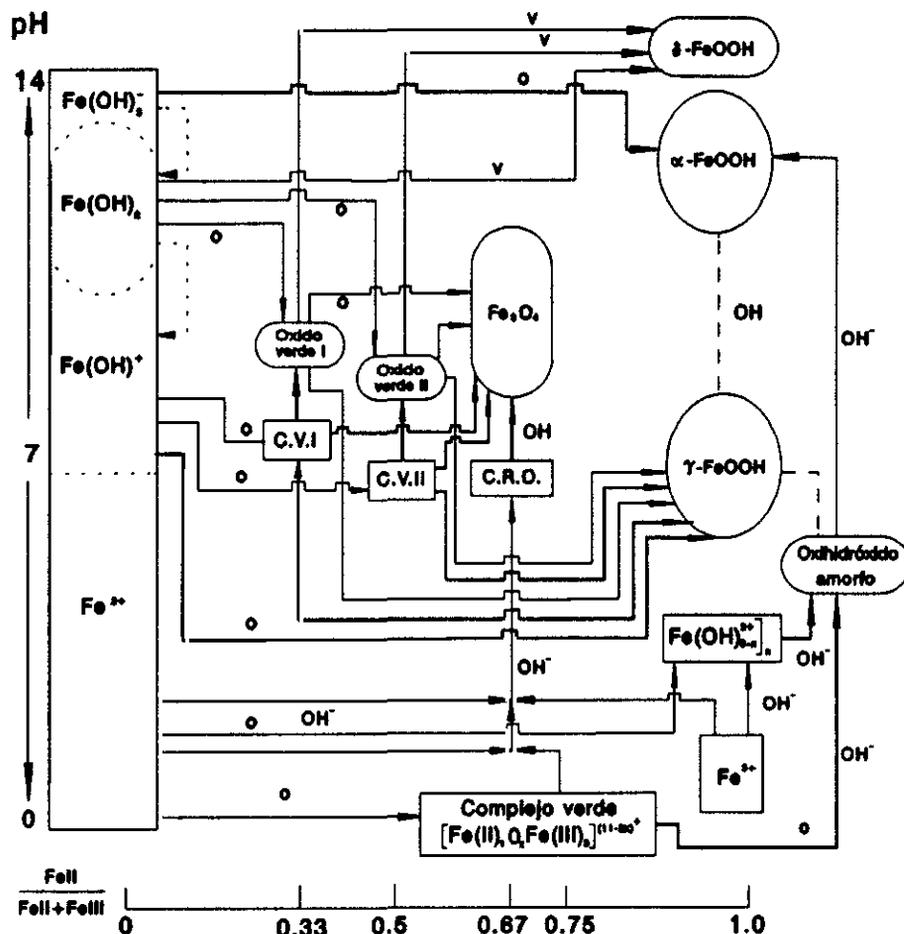
Los complejos Fe(II)₁-Fe(III)₁ (Misawa T and col, 1973) y Fe(II)₂-Fe(III)₁ (Tamura Y and col, 1984) son especies de estructura compleja que aparecen como intermedios de reacción. Sus estructuras, composiciones y procesos de formación son esenciales para explicar muchos de los mecanismos que suceden a lo largo del proceso.

Los denominados "Green rusts I y II" se forman durante la oxidación con aire de disoluciones concentradas ferrosas (0.4 mol/l < > 22.34 g Fe/l) a pH neutros o ligeramente alcalinos. Dependiendo del tipo de sal de partida se tiene un intermedio identificado como "Green rusts I" para solución clorhídrica y "Green rusts II" para solución sulfúrica. (Detournay and col, 1975).

También es posible la formación de los "Green rusts" mediante una oxigenación del hidróxido ferroso en estado sólido. (Misawa T and col, 1969).

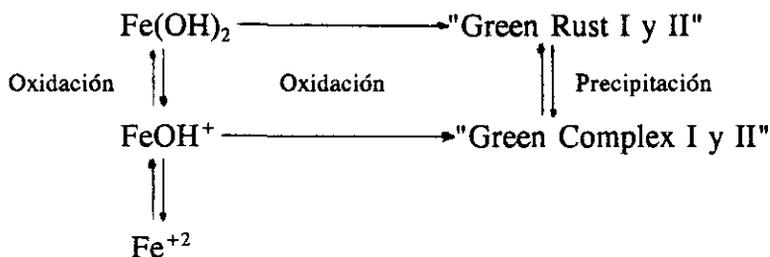
Se puede observar en la figura II.11 que si el pH de la disolución de trabajo es aproximadamente neutro el Fe está bajo la forma de FeOH⁺, mientras si el pH se mantiene ligeramente alcalino se encuentra en forma de hidróxido ferroso, Fe(OH)₂. En el primer caso, es decir la oxidación con aire de una disolución de sulfato ferroso a pH neutro, a medida que transcurre la oxidación con aire del FeOH⁺, se forma un complejo acuoso Fe(II)₁-Fe(III)₁ llamado "Green complex II", seguido de una precipitación para obtener el "Green rusts II".

En la situación en que se realiza la oxidación con aire de una disolución de cloruro ferroso de pH neutro, se forma un complejo acuoso denominado "Green complex I", seguido de una precipitación para dar el "Green rusts I", de composición Fe(II)₂-Fe(III)₁. (Olowe A.A and col., 1988).



- | | | | |
|--|---|--------|----------------------|
| | Especies sólidas | OH | Adición de OH |
| | Especies disueltas | G.C.I | Complejo verde I |
| | Reacción en estado sólido o reacción en solución. | G.C.II | Complejo verde II |
| | Precipitación | D.R.C. | Complejo rojo oscuro |
| | Disolución y reprecipitación | | Oxihidróxido amorfo |
| | Disolución | v.- | Oxidación violenta |
| | | a.- | Oxidación |

Figura II.11.- Esquema de los procesos de formación de intermediarios, óxidos y oxihidróxidos de hierro en solución acuosa.



Debido a que los "Green rusts" son producidos por oxidación y desprotonación del Fe(OH)_2 , se deduce que en la estructura de estos compuestos existen enlaces tipo $\text{Fe}^+\text{O}^-\text{Fe}$ y Fe-O-Fe . El hecho de que los "Green rusts" puedan ser preparados por precipitación de los "Green complex" sugiere una similitud de configuraciones de los "Green complex" a los "Green rusts".

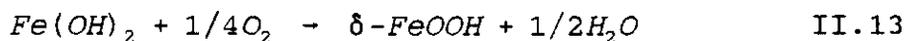
Los "Green complex" pueden estar representados como $[\text{Fe(II)}_2\text{Fe(III)}_1\text{O}_x(\text{OH})_y]^{(7-2x-y)+}$ y $[\text{Fe(II)}_1\text{Fe(III)}_1\text{O}_x(\text{OH})_y]^{(5-2x-y)+}$, respectivamente. Presumiblemente estos cationes están rodeados por aniones que coexisten en las soluciones.

En la formación de "Green complex" o "Green rusts", los efectos electrostáticos y estéricos producidos por la existencia de aniones como Cl^- y SO_4^{2-} , pueden influir de dos maneras: sobre la configuración de los complejos catiónicos y sobre la constitución de oxígeno en los cristales de los "Green rusts".

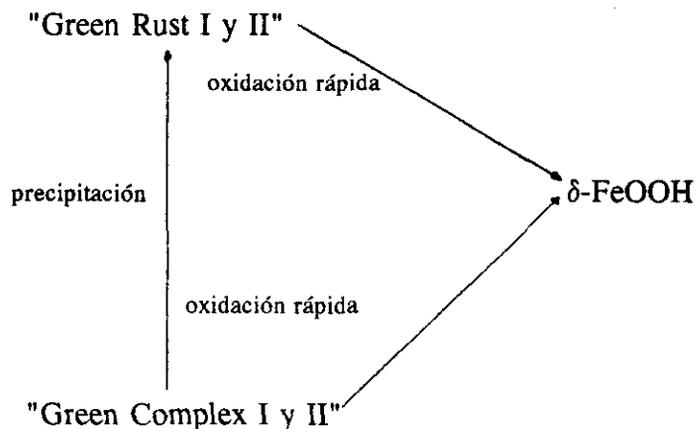
II.3.3.2.-Mecanismos de formación de $\delta\text{-FeOOH}$.

El $\delta\text{-FeOOH}$ es un compuesto de color marrón, ferromagnético, que se obtiene por oxidación rápida del Fe(OH)_2 .

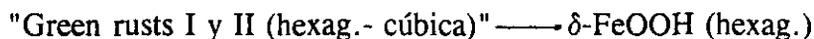
La reacción de oxidación se explica como una transformación entre dos fases sólidas de estructura hexagonal, tal y como se aprecia en la siguiente ecuación:



También el δ -FeOOH puede obtenerse mediante una oxidación rápida de los "Green rusts" y los "Green complex". Esto se puede apreciar en el siguiente esquema de reacción:



El tamaño de partícula del δ -FeOOH es aproximadamente el mismo que el del $\text{Fe}(\text{OH})_2$. El δ -FeOOH obtenido por oxidación violenta de los "Green rusts" presenta una estructura muy desordenada, debido al cambio de estructura del oxígeno que se produce en la transformación:



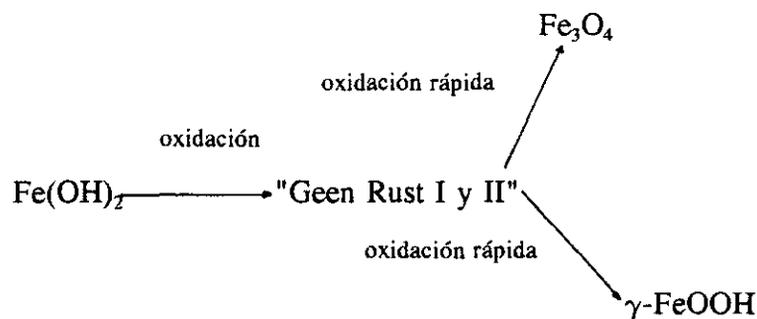
II.3.3.3.- Mecanismos de formación de Fe_3O_4 .

Los procesos de formación del Fe_3O_4 en solución acuosa pueden clasificarse en dos grupos (Kiyama M, 1974):

- oxidación lenta con aire de los "Green rusts" y "Green complexes".
- neutralización de mezclas de soluciones $\text{Fe}(\text{II})_1\text{-Fe}(\text{III})_2$.

La oxidación del $\text{Fe}(\text{OH})_2$ se realiza por difusión de protones y electrones a través del enrejado cristalino hasta a la superficie. Debido a la resistencia que presenta el oxígeno en la red, se forman capas cúbicas en la estructura hexagonal, formándose los "Green rusts". (Olowe A.A, 1989).

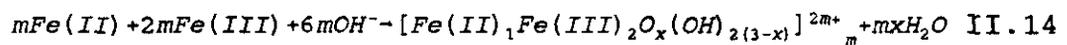
La oxidación lenta con aire de los "Green Rust" se trata de una transformación en estado sólido. Si la oxidación con aire es rápida se forma el γ -FeOOH. (Tamura Y and col, 1983). Esta transformación consiste en el desarrollo de una reacción química que origina el cambio de fase. En realidad, se produce un cambio en el estado de oxidación y en el número de coordinación del ión metálico. Termodinámicamente es posible la transformación directa de $\text{Fe}(\text{OH})_2$ a Fe_3O_4 y γ -FeOOH; sin embargo, debido a efectos estructurales y consideraciones relativas al rendimiento de oxidación, se complican ambas transformaciones. Así, se ha comprobado que es difícil que el $\text{Fe}(\text{OH})_2$ con estructura hexagonal se convierta directamente a Fe_3O_4 y γ -FeOOH, ambos con estructuras cúbicas, esto explica la necesidad de que la reacción ocurra a través de productos intermedios ("Green rusts"), que tienen estructuras hexagonal y cúbica de las capas de oxígeno. Como final de la reacción se obtienen los productos puros con estructuras cúbicas. (Kanzaki T and Katsura T, 1986).



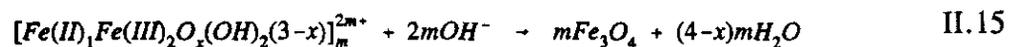
En la formación del Fe_3O_4 se eliminan dos iones oxígeno por cada tres moléculas de $\text{Fe}(\text{OH})_2$ mediante la deshidratación y desprotonación. Cuando la oxidación procede lentamente con suministro pobre de oxígeno (sucede en la formación de Fe_3O_4 y no en la formación de γ -FeOOH) el período de tiempo para la separación del oxígeno del cristal y la reordenación del oxígeno y del hierro en la red cristalina es suficientemente grande como para formar el Fe_3O_4 . (Sugimoto T and Matijevic, 1980). Consiste en una precipitación lenta que se produce en la oxidación con aire de soluciones de FeOH^+ en medio neutro o ligeramente alcalino; si la oxidación con aire es rápida se obtiene γ -FeOOH.

Como las configuraciones de los "Green complexes" son muy similares a sus correspondientes precipitados, "Green rusts", la formación del Fe_3O_4 a partir de los "Green complexes" se explica estructuralmente de forma análoga en la de los "Green rusts". (Regazzoni A.E. and col, 1981).

Para la formación de Fe_3O_4 a partir de soluciones de $Fe(II)_1-Fe(III)_2$ previamente se produce una reacción de precipitación en medio básico con la formación de un complejo rojo oscuro (D.R.C.). Para ello se mezclan soluciones de $Fe(II)$ y $Fe(III)$, de manera que la relación de $Fe(II)/Fe(III)$ sea de 2 o mayor, y se adicionan 3 equivalentes de OH^- por mol de $Fe(II)$, de acuerdo con la reacción siguiente:

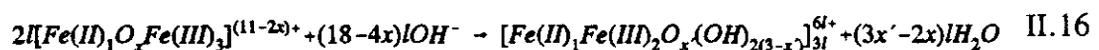


a continuación se produce la deshidratación del D.R.C., según la siguiente reacción:



donde m es igual o mayor que tres.

El complejo D.R.C. también puede formarse por la adición de OH^- a una mezcla de soluciones constituidas por un complejo de color verde, G.C., de fórmula $[Fe(II)_1O_xFe(III)_3]^{(11-2x)+}$, que se obtiene por oxidación con aire de soluciones de $Fe(II)$, y Fe^{2+} , de acuerdo con la siguiente reacción:



II.3.3.4.- Mecanismos de formación de γ -FeOOH.

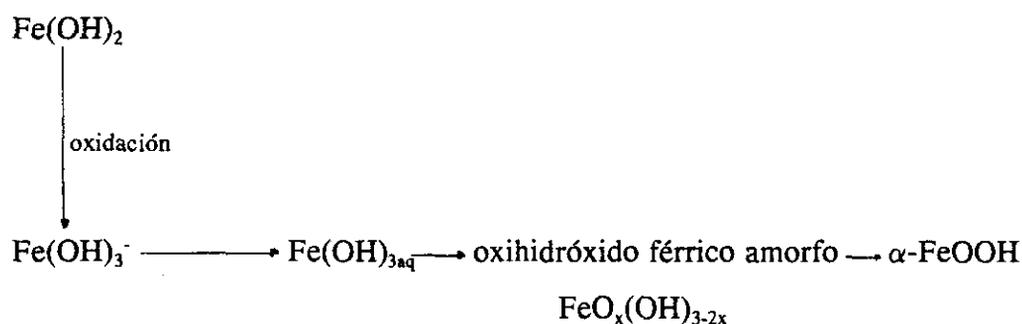
La formación de γ -FeOOH en solución acuosa está restringida a casos de oxidación rápida del ión ferroso con aire y a partir de intermediarios del tipo $Fe(II)-Fe(III)$ en soluciones neutras y ligeramente ácidas. (Kiyama M, 1973).

La formación del γ -FeOOH a partir de los "Green Rusts" consiste en la transformación en estado sólido mediante una oxidación rápida con aire. Este tipo de transformación se produce con la difusión en gran proporción de protones a través de la red del $Fe(OH)_2$ a la

II.3.3.5.- Mecanismos de formación de oxihidróxido férrico amorfo y α -FeOOH.

Estos compuestos se pueden formar por oxidación de Fe (II) en soluciones fuertemente básicas y ácidas o a partir de soluciones ácidas de Fe (III). (Kiyama M. and col, 1966, Sada E and col., 1990).

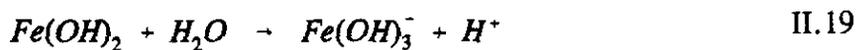
El esquema de reacción en soluciones fuertemente alcalinas es el siguiente: (Tamura Y and col, 1981).



La transformación directa de Fe(OH)_2 a $\alpha\text{-FeOOH}$ es posible termodinámicamente:

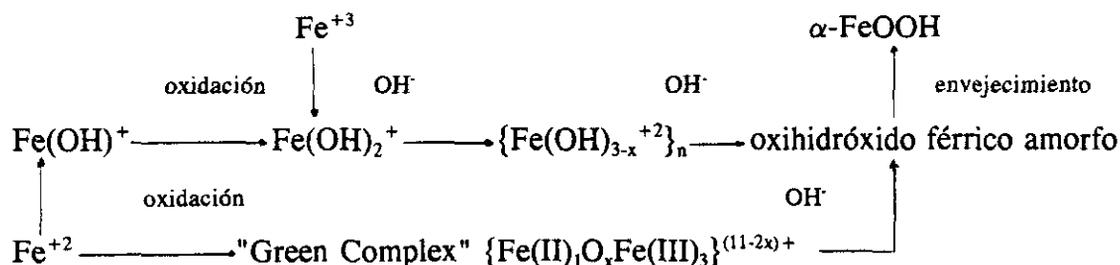


pero inviable estructuralmente porque el Fe(OH)_2 posee una estructura cristalina hexagonal y el $\alpha\text{-FeOOH}$ ortorómbica. (Cornell R.M and col, 1979). El Fe(OH)_3^- es un complejo hidroxio ferroso, HFeO_2^- , que es soluble en soluciones fuertemente alcalinas:



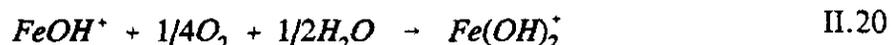
Se trata de un proceso de disolución del Fe(OH)_2 , seguida por la oxidación de Fe(OH)_3^- para dar una especie eléctricamente neutra, $\text{Fe(OH)}_{3\text{aq}}$, la polimerización a $[\text{Fe(OH)}_3]_n$, seguida de una desprotonación y deshidratación da lugar a la precipitación del oxihidróxido férrico amorfo, que rápidamente se convierte a $\alpha\text{-FeOOH}$. (Heizmann J.J and col, 1978).

En soluciones ácidas se desarrolla el mecanismo que se muestra a continuación:



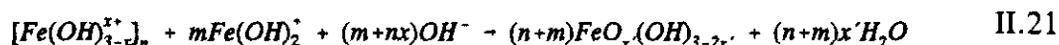
Este esquema representa tanto el caso en que se parte de soluciones de Fe (II) como las que parten de soluciones de Fe (III). (Detournay J and col, 1974, Tamaura Y and col, 1981). Sin embargo, es necesario distinguir entre el caso en que la solución es ácida y el caso en que es fuertemente ácida.

1) Solución ácida o ligeramente neutra.- La reacción de oxidación se puede describir como:



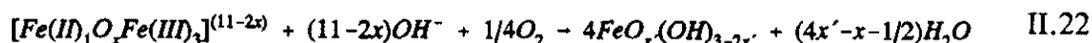
Inicialmente los iones de Fe (III) hidrolizados se rodean con puentes de hidrógeno y enlaces $\text{Fe}^+\text{O}^+-\text{Fe}$, posteriormente se forma el polication $[\text{Fe(OH)}_{3-x}^{+2}]_n$, donde x esta comprendido entre 0,5 y 0,7. La estructura de este polication consiste en un largo número de iones férricos unidos por enlaces $\text{Fe}^+\text{O}^+-\text{Fe}$ y puentes de hidrógeno a aniones que neutralizan la alta densidad de carga.

La adición de OH^- al polication hace precipitar el oxihidróxido férrico amorfo, que ocurre por el enlazamiento de monómeros de componentes de bajo peso molecular con el polication:



La concentración de OH⁻ necesaria para la desprotonación del polication es muy baja en disolución ácida y, por tanto, la desprotonación procede muy lentamente.

2) Disolución fuertemente ácida.- Tras la oxidación con aire de soluciones ácidas de Fe(II) para formar un complejo [Fe(II)₁O_xFe(III)₃]^{(11-2x)+}, se produce una oxidación y neutralización del mismo:

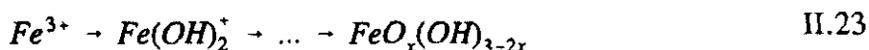


el oxihidróxido férrico amorfo preparado en solución ácida es idéntico al obtenido en solución fuertemente alcalina.

El α-FeOOH se obtiene a partir del oxihidróxido férrico amorfo mediante envejecimiento en medio ácido. Se trata de una transformación muy lenta, que puede durar hasta un año para que se forme una cantidad detectable de α-FeOOH. En la reacción se produce la sustitución parcial de OH⁻ en el oxihidróxido férrico amorfo por aniones que coexisten en la solución por tanto, la transformación del oxihidróxido férrico amorfo a α-FeOOH se realiza mediante una extracción del anión junto con la deshidratación y desprotonación.

El proceso es relativamente rápido en soluciones fuertemente alcalinas, pero muy lento en soluciones ácidas, dependiendo de la concentración de OH⁻ en la solución.

3) A partir de soluciones ácidas de Fe (III).- El Fe(III) en disolución básica está formando el Fe(OH)₂⁺. A partir de aquí según lo explicado se puede obtener el α-FeOOH. Consiste el proceso en una hidrólisis de soluciones ácidas de sales de Fe(II) por adición de OH⁻ :



El OH⁻ o agua retenida en el enrejado se explica como una desprotonación y deshidratación incompletas. La concentración de OH⁻ necesaria para la desprotonación del

$[\text{Fe}(\text{OH})_{3-x}^{x+}]_n$ es muy baja en soluciones ácidas y, por tanto, la desprotonación es lenta.

4) A partir del γ -FeOOH.- El γ -FeOOH es más estable en configuración que el α -FeOOH debido a un aumento en la entropía.

Es imposible transformar el γ -FeOOH (estructura cúbica de las capas de oxígeno) directamente a α -FeOOH (estructura hexagonal de las capas de oxígeno), de acuerdo con la teoría de la coordinación y debido a que la transformación es polimórfica, por ello, esta transformación transcurre mediante la formación de especies intermedias.

Así, el proceso procede con la disolución del γ -FeOOH en iones Fe (III), seguida de una precipitación de los mismos, tal y como se muestra en el siguiente esquema:



El γ -FeOOH tiene $10^{4.5}$ veces mayor solubilidad en comparación con el α -FeOOH. Si las soluciones de γ -FeOOH se adifican o se alcalinizan y/o se calientan, la disolución del γ -FeOOH se acelera. El efecto del calentamiento supone una transformación más rápida del oxihidróxido férrico amorfo a α -FeOOH.

II.3.3.6.- Mecanismos de formación de β - FeOOH.

La formación del β -FeOOH en solución acuosa, que no aparece en la figura II.11 se debe a dos procesos diferentes:

- Formación del β -FeOOH a partir de soluciones de Fe(III).- Se forma el β -FeOOH por hidrólisis de soluciones de Fe (III), conteniendo Cl^- o F^- , al ser calentadas. También se obtiene el precipitado de oxihidróxido férrico amorfo o α -FeOOH.
- Formación del β -FeOOH a partir de soluciones de Fe(II).- El β -FeOOH se obtiene por oxidación con aire de soluciones ligeramente ácidas de cloruro ferroso. En realidad, se forma un precipitado de composición $\beta\text{-Fe}_2(\text{OH})_3\text{Cl}$, a partir del cual se tenía el β -FeOOH. El β -FeOOH presenta una estructura cristalina tetragonal. Los puentes de hidrógeno que constituyen el β -FeOOH son análogos al α -FeOOH.

II.4.- PIGMENTOS DE OXIDO DE HIERRO.

II.4.1.- TIPOS Y APLICACIONES.

Los pigmentos de óxido de hierro naturales son un tipo de pigmentos minerales. Por encontrarse en la naturaleza, se utilizaron ya en tiempos prehistóricos para la decoración de paredes y techos, en las pinturas rupestres tales como las de Altamira y Lascaux, así como en la decoración de cerámica. Artistas egipcios, griegos y romanos, utilizaron diferentes reservas naturales de Malta y Egipto ya que junto a su bajo coste presentan las mejores propiedades de permanencia y alto poder de recubrimiento.

Estos tipos de óxidos naturales, fueron los únicos disponibles hasta principios de siglo, dotándolos de propiedades pigmentarias mediante operaciones de molienda, lavado, tamizado, etc.

El creciente consumo de estos pigmentos así como las exigencias impuestas a su calidad no pudieron ser satisfechas por los óxidos naturales, por lo que desde hace aproximadamente 80 años se inició la producción de óxidos de hierro sintéticos, de calidad mucho más controlada, mayor riqueza en óxidos de hierro pero más caros. (Kirk Othmer, 1978). Se emplean solos o mezclados con pigmentos blancos (óxido de cinz, bióxido de titanio, etc) en la fabricación de esmaltes de colores. Estas pinturas se fabrican generalmente en máquinas tricilíndricas, molinos de bolas de esteatita, incluso bolas de hierro cuando se trata de imprimaciones baratas. Los pigmentos micronizados pueden también dispersarse en "Dispermix" o en molinos de arena e incluso en empastadoras de agitación lenta, cuando se trata de fabricar pastas, revocos, etc., es decir, aquellos tipos de pinturas en los cuales no es preciso un acabado de esmerada finura. (Barrios A, 1984).

Debido a la gran variedad de pigmentos existentes, tanto naturales como sintéticos, suelen clasificarse por colores:

a) Pigmentos amarillos.- Están constituídos por óxido férrico hidratado, con cantidades variables de caliza, arcilla, etc. El contenido de Fe_2O_3 oscila entre el 20-80 %.

Dentro de estos los más importantes son los ocre y sienas naturales y los amarillos y naranja de ferrita.

Los naturales son muy poco usados en tiempos de paz, pero se consumieron enormes cantidades durante la segunda guerra mundial, en pinturas de camuflaje y otros recubrimientos. El siena natural ha sido también reemplazado por naranjas y amarillos sintéticos de ferrita, aunque todavía ocupa cierto lugar en la formulación de pinturas, ya que algunos tonos son difíciles de obtener sin ellos. Los ocre y sienas naturales se emplean principalmente para colorear.

Los amarillos y naranja de ferrita son muy usados en todos los tipos de recubrimientos de superficies en los que se necesitan estos tonos. Aun cuando los pigmentos de óxido de hierro hidratados naturales, tales como los ocre y sienas, son más baratos en precio por kilo, han sido reemplazados en gran parte por los pigmentos de ferrita, ya que estos son más baratos sobre la base de la intensidad, son más fáciles de dispersar y más luminosos de tono. (Sekine I and Kato T., 1987).

b) Pigmentos rojos y marrones.- Los pigmentos rojos están constituídos fundamentalmente por óxido férrico anhidro. El contenido en Fe_2O_3 suele oscilar entre un 70 y un 94 %, siendo este porcentaje mayor en los óxidos obtenidos artificialmente. Los más importantes son (Parker D.H, 1978, Stock E, 1962): ocre y sienas naturales, rojos y marrones precipitados, rojos y marrones de caparrosa, rojos y marrones de ferrita, pardos, óxido rojo del golfo pérsico, óxido de hierro español y los óxidos de hierro americanos.

Los óxidos rojos y marrones tienen como principal inconveniente la falta de brillo. Aun los más brillantes resultan bastante pardos comparados con los rojos y marrones orgánicos realmente brillantes. Los óxidos naturales de bajo costo se emplean principalmente en imprimaciones y pinturas de conservación para fábricas, estructuras de acero, vagones, barcos, etc. Tales pinturas se fabrican en enormes cantidades y han sido seleccionadas por sus propiedades protectoras y duración, más que por su aspecto. (Ardizzone S. and col, 1985).

c) Pigmentos negros.- Están constituídos por óxido ferroso-férrico. Existen dos tipos: naturales y sintéticos. Los pigmentos negros de hierro tienen aplicaciones también como pinturas de metales, emplastecedores de maquinaria y acabados especiales, además los sintéticos también se pueden emplear como imprimaciones de conservación, y de acabados industriales.

d) Pigmentos grises.- En éste grupo pueden considerarse los pigmentos de óxido de hierro micáceo (Malcolm C., 1990), compuesto principalmente de hematitas (Fe_2O_3) aproximadamente en un 90 %, con pequeñas cantidades de mica, cuarzo, etc. (Nassberg B, 1970, Fernandez D, 1990).

e) Pigmentos azules.- Los azules de hierro se pueden considerar químicamente como compuestos ferro-ferri-cianuros conteniendo cantidades y distribuciones variables de iones ferrosos, férricos, amónicos y sódicos con agua de cristalización.

II.4.2.- METODOS DE OBTENCION DE PIGMENTOS DE HIERRO SINTETICOS.

Los pigmentos de óxido de hierro naturales se han obtenido tradicionalmente a partir de los diferentes minerales, y los sintéticos se han producido siguiendo diferentes métodos (Barrio A, 1984):

a) Procedimientos de tostación.- Por calefacción de sales férricas (generalmente sulfato o cloruro de hierro), con aireación a temperaturas de 700-800 °C se obtiene un pigmento rojo que, después de lavado y molido puede utilizarse en la fabricación de pinturas. La pureza del pigmento dependerá, lógicamente, del material de partida.

b) Procedimientos de hidrólisis.- Este procedimiento se emplea frecuentemente para la obtención de los ocre, mediante la oxidación e hidrólisis del sulfato de hierro, insuflando aire en presencia de hierro metálico a elevada temperatura. El proceso se realiza en presencia de núcleos de cristalización que se obtienen previamente por oxidación de sulfato de hierro

en medio básico. Los gérmenes, compuestos por partículas finas de óxido de hierro hidratado, crecen durante varios días, hasta alcanzar el tamaño deseado. Las propiedades y cantidades de estos gérmenes influyen decisivamente en los pigmentos resultantes, pudiendo obtenerse óxidos amarillos o directamente óxidos rojos. Lavada y filtrada la suspensión, se procede al secado a una temperatura de 120 a 140 °C. Frecuentemente del ocre -obtenido por éste procedimiento- se obtiene óxido rojo por calcinación. (Ramasastry VV and col 1976).

C) Procedimiento de anilina.- Las virutas de hierro, empleadas en la reducción del nitrobenzol en solución ácida para obtener anilina, se oxidan, obteniéndose un óxido de color gris-negro. Mediante un proceso especial y aditivos específicos (sales de hierro divalentes) se obtienen suspensiones de óxido de hierro negro o amarillo. Estos pigmentos, después de lavados y filtrados, se desecan transformándose en negros u ocre de óxidos de hierro. Por calcinación a 700-800 °C puede obtenerse óxido de hierro rojo.

d) Procedimiento de precipitación.- Este procedimiento se basa en la oxidación con aire y simultánea hidrólisis con álcalis de sales ferrosas en presencia de un germen de óxido de hierro. Se utiliza para la producción de óxido de hierro rojo y raramente para conseguir óxido de hierro negro. Este proceso tiene como productos secundarios una elevada cantidad de sulfato alcalino que es necesario separar para obtener un producto de pureza adecuada. (Suryanarayana A.,1977).

e) Procedimiento Penniman.- Se basa en una patente registrada en 1917. A un determinado pH y una temperatura relativamente elevada el sulfato de hierro se oxida insuflando aire. En los contenedores de oxidación se debe introducir gérmenes de óxido de hierro del color deseado, que constituirá el núcleo del grano de pigmento durante el proceso de oxidación. La duración de la reacción varía según la velocidad de descomposición del hierro metálico que necesita tiempos que van desde un día a varias semanas. La mayor parte de los pigmentos de óxido de hierro se producían en 1980 por este procedimiento. (Erzberger P, 1980).

II.4.3.- ESPECIFICACIONES DE LOS PIGMENTOS DE HIERRO.

A lo largo del tiempo la calidad, pureza y características de los pigmentos de hierro han estado sujetas a diferentes normas. En nuestro caso utilizaremos las de composición y propiedades que vienen dictaminadas por las normas ASTM, que se exponen a continuación para cada uno de los diferentes pigmentos de hierro:

- Oxidos naturales de hierro rojos y marrones.- Norma ASTM D 3722.(Tabla II.1).
- Oxido de hierro sintético marrón.- Norma ASTM D 3724. (Tabla II.2).
- Oxido de hierro sintético rojo.- Norma ASTM D 3721. (Tabla II.3).
- Oxido de hierro hidratado amarillo.- Norma ASTM D 768. (Tabla II.4).
- Oxido de hierro sintético negro.- Norma ASTM D 769. (Tabla II.5).

Tabla II.1.- Especificaciones de pigmentos naturales rojos y marrones.(Norma ASTM D 3722, 1990).

Hierro total expresado como Fe_2O_3 , % mínimo	70
Humedad y materia volátil, % máximo	1
Materia coloreada orgánica	nulo
Sulfatos totales expresados como SO_3 , % máximo	2
Materia soluble en agua, % máximo	2
Materia soluble en agua, % máximo (rojo)	1
Tamaño de partícula (residuo retenido en tamiz n° 325 (45 μm)), % máximo	2

Tabla II.2.- Especificaciones de los pigmentos sintéticos marrones.(Norma ASTM D 3724, 1990).

FeO, %	0-10
Fe ₂ O ₃ , %	83-98
Negro de carbón, % máximo.	5
Humedad y materia volátil, % máximo	10
Materia coloreada orgánica	nulo
Sulfatos totales expresados como SO ₃ , % máximo	2
Materia soluble en agua, % máximo	0,5
Tamaño de partícula (residuo retenido en tamiz n° 325 (45 mm)), % máximo	1

Tabla II.3.- Especificaciones de los pigmentos sintéticos rojos. (Norma ASTM D 3721, 1990).

Fe ₂ O ₃ , % mínimo	93
Humedad y materia volátil, % máximo	1
Materia coloreada orgánica	nulo
Sulfatos totales expresados como SO ₃ , % máximo	2
Materia soluble en agua, % máximo	0,2
Valor del pH, mínimo	5
Tamaño de partícula (residuo retenido en tamiz n° 325 (45 mm)), % máximo	1

Tabla II.4.- Especificaciones de los pigmentos sintéticos amarillos.(Norma ASTM 768, 1990).

Oxido hidratado de hierro total, % mínimo	93
Humedad y materia volátil, % máximo	1
Oxido de hierro total, * % mínimo	83
Perdidas por ignición, * % máximo	13
Materia soluble en agua, % máximo	0,5
Valor del pH	4,5-8
Tamaño de partícula (residuo retenido en tamiz n° 325 (45 mm)), % máximo	0,5

^a el hierro total del óxido hidratado debe ser la suma del óxido de hierro y de las pérdidas por ignición. Las pérdidas por ignición se deben calcular a partir del material seco.

Tabla II.5.- Especificaciones de los pigmentos sintéticos negros. (Norma ASTM D 769, 1990).

Oxido ferroso-férrico total, % mínimo	93
Humedad y materia volátil, % máximo	1
Oxido ferroso (FeO), % mínimo	20
Materia soluble en agua, % máximo	0,5
Valor del pH	4,5-8,5
Tamaño de partícula (residuo retenido en tamiz n° 325 (45 mm)), % máximo	0,5

II.4.4.- CARACTERISTICAS DE LOS PIGMENTOS.

La calificación de pigmento implica una serie de exigencias de calidad que vienen impuestas por el avance de la técnica y por los usos a los que se va a destinar. Además, los óxidos de hierro deben responder a algunas características particulares para cumplir los requisitos que se les exige en su utilización como pigmentos.

Todas las características, ya sean generales o particulares de los óxidos de hierro, pueden ser recogidas en dos grandes apartados según respondan a propiedades físicas o químicas.

II.4.4.1.- Características físicas.

Las características físicas más importantes son:

- Índice de absorción de aceite (I.A.A).- Es la cantidad de aceite requerida por peso determinado de pigmento para formar una pasta, mediante un mezclado mecánico, hasta obtener una consistencia específica. La absorción de aceite se expresa en gramos de aceite por 100 gramos de pigmento. Los resultados variarán con la consistencia de la pasta formada (punto final), el tiempo requerido para realizar la prueba, el grado de amasado, la temperatura y la humedad.

Con el índice de absorción de aceite se adquiere una idea aproximada del grado de dispersabilidad de los pigmentos y de la textura de las pastas de pintura, lo que proporciona un orden de magnitud para la dosificación del pigmento y vehículo en la formulación de pinturas. Altos índices de absorción de aceite para pigmentos con partículas de pequeño tamaño retardan el proceso de secado de las películas de pintura. (Norma ASTM D 281-84, 1990).

- Forma y granulometría.- Las partículas de la mayoría de los pigmentos son generalmente amorfas aunque redondeadas de manera tosca, ya que en la trituración en húmedo y en seco a la que han sido sometidas pierden esquinas y bordes. Algunos pigmentos tales como los polvos metálicos, la mica machacada y el hierro micáceo son de forma plana con una dimensión mucho más pequeña que las otras dos. Esta forma se denomina también laminar, en placas o escamas. Otros pigmentos como los aciculares tienen forma de aguja teniendo una dimensión mucho mayor que las otras dos. (Norma ASTM D 185-84, 1990).

El tamaño de las partículas de los pigmentos es una propiedad importante ya que afecta al poder cubriente, el brillo y la textura de la película de los recubrimientos de superficie, su tamaño se establece en función del diámetro medio.

Puesto que los recubrimientos de superficie son solamente de 25μ , ó menos, de espesor de película, es evidente que los pigmentos que contienen grandes porcentajes de partículas en esta escala darán películas rugosas y asperas.

El límite más bajo generalmente aceptado para una resolución visual es de 8μ , mientras que partículas de 3μ de diámetro se usan para reducir el exceso de brillo. En aquellos acabados industriales muy brillantes, los pigmentos deberán tener un diámetro máximo de partículas primarias de 3μ y un promedio no superior a 1μ .

Todas las características tecnológicas de las pinturas, tales como la absorción de aceite, color, brillo, poder cubriente, etc., están íntimamente relacionadas con los parámetros físicos de la forma y granulometría que definen a los pigmentos, por lo que resulta evidente la responsabilidad directa de estos sobre la variación de aquellos. (Vian A, 1972).

II.4.4.2.- Características Químicas.

Las características químicas que se piden a los pigmentos de óxido de hierro son las siguientes:

- Contenido en hierro. (Norma ASTM D 3872-86, 1990).

- Contenido en agua. (Norma ASTM D 1208-84, 1990).
- Contenido en volátiles y cenizas. (Norma ASTM D 1208-84, 1990).
- Coloración debida a materia orgánica. (Norma ASTM D 50-81, 1990).
- Sulfatos solubles en ácido clorhídrico. (Norma ASTM D 50-81, 1990).
- Materia soluble en agua. (Norma ASTM D 1208-89, 1990).
- Humedad y materia volátil. (Norma ASTM D 280-81, 1990).

II.4.5.- CARACTERISTICAS DE LAS PINTURAS.

El pigmento, cualquiera que su naturaleza química, juega el importante papel de dar, transmitir e incorporar el color deseado al producto final, sin olvidar que las pinturas se aplican en espesores muy pequeños y que el pigmento en esas condiciones debe tener un buen "poder cubriente".

Color.- Es una propiedad del pigmento que se pone de manifiesto sobre la correspondiente pintura de la que forma parte. Se habla del color básico, que pone de manifiesto el color de los pigmentos cuando se dispersan solos en un vehículo, y del color secundario, o tono secundario, que es una propiedad que se pone de manifiesto en los tonos que se obtienen al mezclar un pigmento coloreado con otros.

Poder Colorante.- Los ensayos del poder colorante determinan la capacidad de un pigmento para colorear una cantidad dada de blanco patrón, bien en seco o bien como pasta dispersada en algún líquido. Las intensidades de color de las mezclas se comparan por yuxtaposición sobre un panel de vidrio transparente. Cuanto más intenso es el color, mayor es el poder de coloración del pigmento. (Norma ASTM D 387-86, 1990).

Poder Cubriente.- El poder cubriente se refiere a la capacidad de un pigmento para cubrir los substratos cuando se incorporan a un medio adecuado y se extiende sobre la superficie en una película de grosor uniforme.

El poder cubriente es, aproximadamente, proporcional al espesor de la película y al

contenido en pigmento hasta un cierto punto próximo al nivel del cubrimiento compacto cuando disminuye el incremento de cubrimiento al aumentar el grueso de la película o el contenido del pigmento. El poder cubriente de los pigmentos en m^2/Kg , calculado a partir de los recubrimientos de superficie en los cuales se dispersan, varía considerablemente con el tipo de vehículo; depende, así mismo, de la naturaleza de las superficies de la película y soporte, naturaleza de la interfase pigmento-vehículo y la naturaleza del soporte. (Norma ASTM D 344-89, 1990).

Brillo.- Es un fenómeno relacionado con la naturaleza física de las superficies y la forma en que éstas reflejan la luz incidente. El componente del recubrimiento de superficies más importante respecto a esta propiedad es el vehículo; por eso, las alteraciones de éstos lleva consigo una pérdida de brillo localizada preferentemente en las zonas de la película cubriente con mayores y más frecuentes irregularidades que son, a la vez, los puntos más vulnerables al ataque externo.

El brillo depende, por eso, tanto de las características del vehículo como de las del pigmento y de las de interacción entre ambos, que regulan el grado de humectación del sólido; por tanto, si se utiliza siempre el mismo vehículo será posible juzgar la calidad de los pigmentos para dar películas brillantes.

Los brillómetros utilizados normalmente iluminan la superficie por un haz de luz con ángulo de incidencia constante para recoger después la luz reflejada en una determinada dirección por medio de una célula fotoeléctrica. La respuesta de la fotocélula se registra en un galvanómetro calibrado que indica el porcentaje de luz emitida respecto de la incidente. En realidad, este procedimiento sólo determina la luz reflejada especularmente; la magnitud de sus resultados, en consecuencia, es inferior a la real. (Norma ASTM E 430-78).

Viscosidad.- En general, los pigmentos dispersados en un vehículo aumentan su viscosidad. En algunos recubrimientos de superficies tales como las pinturas de conservación y las empleadas en la construcción, es conveniente, y hasta necesario, que el espesamiento producido por el pigmento sea limitado. En los casos en que se busca brillo y un contenido

en no volátiles tan grande como sea posible para disminuir la viscosidad de aplicación, cualquier espesamiento producido por el pigmento es perjudicial y debe evitarse. (Norma ASTM D 1200-88).

Dureza. - Desde el punto de vista puramente físico no es posible definir la dureza de una capa de pintura. A pesar de ello se plantea con frecuencia la cuestión de la dureza de la película. (Norma ASTM D 3363-74, 1990).

Adherencia. - La adherencia es una propiedad que se define con dificultad y que depende de muchos factores, tales como la naturaleza de la superficie sobre la que se aplica la pintura y de la capa de recubrimiento, así como de las condiciones externas tales como la temperatura, la humedad del aire y otras condiciones análogas. (Norma ASTM D 3359-87, 1990).

Flexibilidad. - Los técnicos experimentados en pintura pueden obtener una buena idea de la flexibilidad de la película arrancándola de la superficie con una cuchilla, formando un pequeño ángulo. Si se obtiene una cinta es evidente que la película es flexible. Una película quebradiza, de escasa flexibilidad, tenderá a romperse bajo la presión de la cuchilla en lugar de salir en forma de cinta. Desgraciadamente, la fragilidad aparente es afectada por la adherencia: una película aparecera más quebradiza y se desprenderá en trozos más grandes si la adherencia es escasa. (Norma ASTM D 522-88, 1990).

Resistencia al agua. - Los aspectos de la resistencia al agua corresponden al salpicado con agua, la inmersión y la resistencia a la humedad. (Norma ASTM D 1647-89, 1990).

Resistencia a nieblas salinas. - Estos ensayos se llevan acabo en un recinto de resistencia a la corrosión equipada con una boquilla que lanza continuamente un chorro de solución salina atomizada. El ensayo de rociado de sal es muy útil para determinar el escurrimiento por corrosión de la pintura en el metal, principalmente cuando es humedecida por soluciones de sal y otros electrolitos en la práctica. Tales soluciones estimulan la corrosión, ya que incrementan la conductividad del agua en contacto con el substrato metálico que causa la corrosión. (Norma ASTM B 117-85, 1990).

Resistencia al Disolvente.- Algunas veces se requiere la resistencia al reblandecimiento, levantamiento, arrugamiento o cambio de color cuando los recubrimientos de superficies están sujetos a la acción de disolventes orgánicos específicos. El ensayo puede hacerse mediante inmersión en el disolvente específico por un período de tiempo determinado. (Norma ASTM D 2792, 1990).

Resistencia a los Agentes Químicos.- Los acabados pueden necesitar la resistencia a los álcalis, ácidos, jabones y muchos otros agentes químicos específicos. Pueden emplearse ensayos o pruebas de inmersión o goteo bajo condiciones cuidadosamente prescritas para la resistencia mecánica, el tiempo, la temperatura y otras variables. (Norma ASTM D 1540-82, 1990).

II.5.- MORFOLOGIA DE LOS PRODUCTOS DE OXIPRECIPITACION DE DISOLUCIONES FERROSAS.

II.5.1.- MORFOLOGIA DE LOS OXIDOS DE HIERRO.

En un proceso de precipitación, con la ordenación de un número limitado de moléculas se forman los núcleos cristalinos dando lugar a los agregados primarios, que reordenados forman partículas elementales. Las uniones de partículas elementales constituyen los agregados cristalinos, cuya superficie específica es inferior a la suma de la superficie específica de las partículas elementales independientes: son muy compactos y se comportan como una partícula única. Los agregados se relacionan entre sí en forma desordenada y con pocos puntos de contacto para formar aglomerados; su unión es mucho más lábil que la de las partículas elementales y no hay disminución de la superficie específica respecto a los aglomerados que lo conformaron. Los sólidos están formados por aglomerados más o menos extensos de partículas elementales.

La red interna de la celdilla fundamental de cristal condiciona la forma externa de las partículas elementales, mientras que su tamaño está relacionado con la cinética del proceso de obtención que, a su vez, está vinculado con la formación de núcleos y el crecimiento de los cristales. La granulometría del conjunto, resulta de considerar la cinética de elaboración del producto junto al tiempo de residencia de las partículas durante su obtención.

En nuestra investigación, los precipitados obtenidos estarán constituidos por óxidos y oxihidróxidos de hierro:

*** α -FeOOH.**- Cristaliza en el sistema rómbico; sus partículas son de forma acicular y el tamaño oscila entre 0,1 y 1,5 μ . Los parámetros de la celdilla unidad son los siguientes: $a=9,95 \text{ \AA}$; $b=3,01 \text{ \AA}$; $c= 4,63 \text{ \AA}$. Es únicamente estable hasta la temperatura de 200° C, en donde se inicia la deshidratación para transformarse en α -Fe₂O₃. Su color es amarillo. Se le conoce con el nombre de goetita.

*** β -FeOOH.-** Cristaliza en el sistema tetragonal formando partículas de forma acicular, cuyo tamaño es menor de 1μ . Los parámetros cristalográficos son los siguientes: $a=10,48 \text{ \AA}$ y $c=3,02 \text{ \AA}$. Se le conoce con el nombre de akaganeita.

*** γ -FeOOH.-** Cristaliza en el sistema ortorómbico formando partículas de forma acicular con tamaño de partícula medio menor de 1μ . Los parámetros cristalográficos son: $a=3,06 \text{ \AA}$; $b=12,51 \text{ \AA}$ y $c=3,87 \text{ \AA}$. Se le conoce con el nombre de lepidocrocita. Presenta un color rojo oscuro.

*** α -Fe₂O₃.-** Poseen una estructura romboédrica, con partículas primarias de forma esférica, cuyo tamaño varía entre $0,1$ y 1μ . Su color es rojo.

*** δ -FeOOH.-** Cristaliza en el sistema hexagonal con tamaño de celda unidad de $a=2,25 \text{ \AA}$ y $c=4,54 \text{ \AA}$. Presenta un color marrón.

*** ϵ -FeOOH.-** Cristaliza en el sistema ortorómbico. Los parámetros de la celda unidad son los siguientes: $a=4,937 \text{ \AA}$; $b=4,432 \text{ \AA}$ y $c=2,994 \text{ \AA}$.

***Fe₃O₄.-** Cristaliza en forma de octaedros y sus partículas tienen un diámetro medio variable entre $0,1$ y 1μ . Se transforman en α -Fe₂O₃ cuando se calcinan a 180° C . Presentan un color negro.

*** γ -Fe₂O₃.-** Cristaliza en el sistema rómbico originando partículas primarias de forma esférica o hexagonal cuyo tamaño oscila entre $0,1$ y $0,8 \mu$.

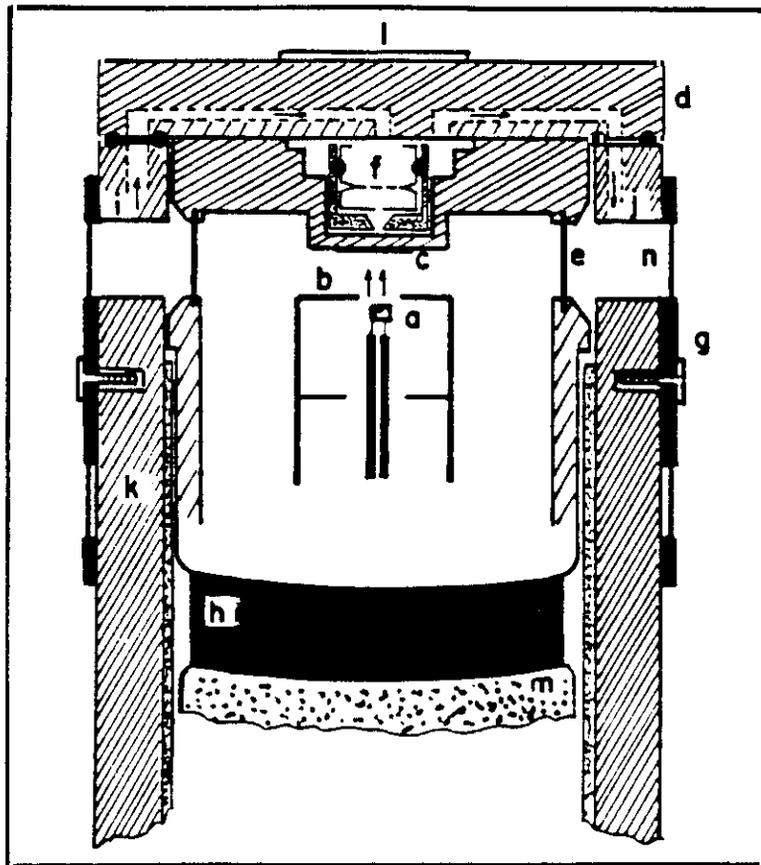
II.5.2 - TECNICAS INSTRUMENTALES PARA LA CARACTERIZACION MORFOLOGICA.

II.5.2.1.- Difracción de rayos X.

Dentro del espectro de radiaciones electromagnéticas, los rayos X ocupan un espacio de frecuencias comprendidas entre los rayos ultravioleta y los rayos γ . Las radiaciones que se utilizan en difracción comprenden un intervalo de longitudes de onda entre 0,5 y 2,5 Å.

Los fenómenos de difracción de rayos X se interpretan mediante el modelo electromagnético clásico de la radiación, de acuerdo con la teoría elaborada por Maxwell en 1864, considerando que la radiación es una consecuencia de la perturbación recíproca y alternativa existente entre el campo eléctrico y el magnético. Esta perturbación se manifiesta en forma de movimiento ondulatorio que se propaga en el espacio libre con la velocidad de $3 \cdot 10^8$ m/seg. La radiación X se origina siempre que una partícula de muy pequeña masa, dotada de suficiente energía cinética, choca con la materia. Parte de dicha energía se invierte en producir rayos X, debido a la perturbación que la colisión produce en el estado energético de los átomos del material bombardeado.

Un tubo para la generación de rayos X se muestra en la figura II.12, está constituido por una ampolla de vidrio, con un vacío del orden de 10^{-7} mm Hg, que contiene un filamento (cátodo) y un ánodo metálico enfrentado al mismo. Si entre el filamento y el ánodo se aplica una diferencia de potencial de varios miles de voltios los electrones emitidos por el filamento, previamente en estado incandescente, son fuertemente acelerados hacia el ánodo, produciéndose en la colisión la emisión de rayos X por el ánodo en todas las direcciones, saliendo al exterior del tubo a través de una o más ventanas.



- a) Espiral de filamento (emisor de electrones).
- b) Cilindro de Wehnelt.
- c) Anodo o anticátodo.
- d) Bloque metálico desmontable para verificar y limpiar el conducto de refrigeración.
- e) Ventanas.
- f) Filtro del agua de refrigeración.
- g) Disco móvil con los filtros β .
- h) Unión vidrio-metal.
- i) Entrada de agua de refrigeración.
- j) Salida de agua de refrigeración.
- k) Soporte metálico.
- l) Protección de plomo para prevenir filtración de radiación.
- m) Ampolla de vidrio.
- n) Filtros β .

Figura II.12. Tubo generador de Rayos X.

La radiación incidente es absorbida por la materia en proporción a los diferentes fenómenos de interacción originados, entre los cuales se distribuye la fracción de energía absorbida. Estos fenómenos conducen a la formación de dos tipos generales de radiación: la radiación de fluorescencia y la radiación dispersa. Los rayos X de fluorescencia poseen longitudes de onda variables y se originan por la absorción fotoeléctrica de la radiación incidente por el material irradiado: libera electrones. La radiación dispersa puede ser de dos tipos: coherente e incoherente.

El filamento del tubo de rayos X es una espiral de wolframio. Se rodea por una pantalla metálica, llamada focalizador o cilindro de Wehnelt, abierta sólo en la dirección de salida de los electrones hacia el ánodo y mantenida a potencial negativo, con el objeto de repeler los electrones que van en otras direcciones. El conjunto filamento-focalizador recibe el nombre de cañón de electrones. Los electrones emitidos inciden en una pequeña superficie del anticátodo denominada huella focal o foco.

En la tabla II.6 se resumen los distintos tipos de difracción de rayos X que se utilizan en la actualidad. En nuestro caso la técnica que se utiliza es la del método de polvo cristalino, que es la más apropiada para nuestro tipo de productos.

Las aplicaciones del método del polvo cristalino para la difracción de rayos X son (Parrish, 1986):

- Identificación de fases cristalinas, incluyendo análisis cualitativo y cuantitativo de mezcla de fases.
- Distinción entre mezclas de varios tipos de soluciones sólidas y polimorfismo.
- Distinción entre estados cristalinos y amorfos.
- Medidas precisas de los parámetros de red y expansión térmica.
- Determinación del grado de orientación preferente en la masa cristalina.
- Medida del tamaño de los cristales, perfección y desorden en la red.

Dentro de las numerosas aplicaciones de este método nos vamos a centrar en tres puntos: el análisis cualitativo, análisis cuantitativo y el estudio de cristalinidad de las muestras.

Tabla II.6.- Métodos generales de difracción de rayos X.

Clase de radiación	Características de la muestra. Estacionaria/móvil.	Nombre de la técnica.
Policromática	Monocristal estacionario	Laue
Monocromática	Monocristal con movimiento de rotación, total o parcial, o de precesión, alrededor de ejes convenientemente elegidos.	Cristal giratorio; oscilación; Weisseberg; Buerge-precesión
Monocromática	Polvo cristalino; (μ) variable al existir simultáneamente todas las posibles orientaciones en los cristalitas.	Método del polvo o de Debye-Scherrer.

II.5.2.1.1.- Análisis cualitativo de fases cristalinas.

Cualquier especie cristalina produce siempre un diagrama de difracción característico y, si la muestra está constituida por una mezcla de diferentes especies, el diagrama correspondiente manifestará la suma de los efectos de difracción individuales de cada una de ellas. El difractograma puede considerarse como una huella dactilar de la fase cristalina que lo ha producido, pudiendo ser usado para su identificación.

La información que se recoge se refiere sólo a la fase cristalina íntegramente considerada y no a los elementos que la constituyen. Si en la sustancia a analizar coexisten dos o más variedades alotrópicas, los difractogramas serán distintos en cada una de ellas, pudiendo ser diferenciadas, lo que no es posible por medio de un análisis químico.

Hanawalt, Rinn y Frevel en 1936 idearon un procedimiento de análisis basado en el estudio de los valores de los espaciados y de las intensidades de las tres líneas más intensas del difractograma. Esta labor fue continuada posteriormente por la American Society of

Testing Materials (ASTM) que dispone un archivo de datos constituido por varias decenas de miles de sustancias. Cada sustancia integrada en la clasificación ASTM tiene asignada una ficha de datos como se muestra en la figura II.13 en la que se ordenan tomando como referencia los valores de los espaciados d_1 , d_2 , d_3 de las tres líneas más intensas del difractograma. Las fichas están distribuidas en 87 grupos denominados de Hanawalt, a cada uno de los cuales le corresponde un determinado intervalo de valores de d_1 , que es el espaciado de la línea más intensa del difractograma. El orden de clasificación está basado en el valor decreciente de los otros dos espaciados.

Medidos los espaciados y las intensidades de las líneas del diagrama la sistemática a seguir para la identificación de la sustancia, constituida por una sola fase y siempre que esté registrada en el índice es:

- Remitirse, en el índice numérico, al grupo de Hanawalt en que se encuentra incluido el valor d_1 de la línea más intensa.
- Buscar en la segunda y tercera columna los valores parecidos a d_2 y d_3 .
- Comparar las intensidades de las líneas.
- Con los datos de mayor coincidencia, se localiza la ficha de la sustancia y contrasta los valores de d y de I/I_0 de todas las líneas del difractograma.

Las dificultades aparecen cuando la muestra está constituida por una mezcla de fases, aumentando las dificultades cuantas más fases están presentes, ya que al seleccionar el trío de valores de d y de I/I_0 más favorable en apariencia es muy posible que se mezclen los de las distintas fases, totalmente incompatibles entre sí a efectos de su identificación. En el caso de mezclas de dos o tres fases, el problema se resuelve con relativa facilidad mediante sucesivos tanteos y eliminación de líneas. Si existen superposiciones entre líneas de distintas fases las dificultades son aún mayores, e igualmente si una de las fases está presente en bajas concentraciones ya que solo se registraría su línea más intensa, pero como si fuese una línea débil entre las que componen el difractograma.

10

	1a	1b	1c	1d	7						
	2a	2b	2c	2d	8						
3											
4						9			9		
5											
6											

- 1a, 1b, 1c: Espaciado interplanar d de las tres líneas más intensas.
- 1d: Mayor valor del espaciado d de la sustancia.
- 2a, 2b, 2c, 2d: Intensidad relativa de las sucesivas líneas, tomando como 100 la intensidad de la línea más intensa.
- 3: Datos sobre las condiciones experimentales usadas.
- 4: Datos cristalográficos de la sustancia.
- 5: Información óptica.
- 6: Análisis químico y tratamiento químico de la muestra.
- 7: Nombre y fórmula química.
- 8: Existen dos símbolos. Un asterisco indica datos fiables y un círculo indica datos poco fiables.
- 9: Tabla de espaciados d observados, intensidades relativas e índices de Miller.
- 10: Número de serie de la ficha.

Figura II.13. Ficha ASTM. (Justo A., 1991)

Para mejorar la información es necesario acompañar al estudio de difracción de rayos X con difracción de neutrones, debido a la similitud de difractogramas de algunas sustancias (Wells, 1962).

II.5.2.1.2.-Análisis cuantitativo de fases cristalinas.

El análisis cuantitativo por difracción de rayos X se fundamenta en el hecho lógico de que las intensidades de las reflexiones de una fase cristalina contenida en una muestra dependen de la concentración relativa de dicha fase en la muestra.

La relación entre la intensidad y la concentración raramente es lineal debido a los efectos de absorción interelementales de los distintos constituyentes de las muestras, principalmente. Por lo general, la intensidad de una determinada reflexión hkl de la fase de interés analítico, es inversamente proporcional al coeficiente de absorción de la muestra; si se supone que está constituida por una mezcla homogénea de i especies cristalinas, con tamaños de partícula suficientemente pequeñas para hacer despreciables los efectos de extinción y de microabsorción y que no existen orientaciones preferenciales, la intensidad total de la reflexión producida en una fase j , viene dada por la expresión:

$$I_j = K_j \frac{V_j}{\mu} \quad \text{II.24}$$

donde V_j es la fracción de volumen de j en la muestra, μ el coeficiente de absorción lineal de j y K_j una constante de proporcionalidad que depende tanto de la naturaleza de j como de una gran variedad de factores físicos e instrumentales que incluyen parámetros que intervienen en el valor de la intensidad integrada de la reflexión, grado de compacidad de los cristales en la muestra, geometría del equipo empleado, etc.

La contribución de cada uno de los i componentes de una muestra al coeficiente de absorción lineal de la misma es igual al producto de su fracción de volumen por su propio coeficiente de absorción lineal. Para una mezcla de i componentes resultará:

$$\mu_t = \sum_1^i V_i \mu_i \quad ; \quad I_j = K_j \frac{V_j}{\sum_1^i \mu_i V_i} \quad \text{II.25}$$

Como el coeficiente de absorción lineal depende del estado físico del absorbente, es preferible sustituirlo por el coeficiente de absorción másico y, considerando la relación:

$$\frac{\mu}{\rho} = \sum_i W_i \left(\frac{\mu_i}{\rho_i} \right) \quad \text{II.26}$$

se obtiene que:

$$I_j = K_j \frac{\frac{W_j}{\rho_j}}{\sum_1^i \mu_i \left(\frac{W_i}{\rho_i} \right)} = K_j \frac{W_j}{\rho_j \sum_1^i W_i \mu_i^*} \quad \text{II.27}$$

siendo

ρ_j = Densidad de la fase j.

W_j = Fracción ponderal de la fase j en la muestra.

W_i = Fracción ponderal del elemento i en la muestra.

$\mu_i^* = \mu_i / \rho_i$. Coeficiente de absorción másico de la muestra.

El problema general del análisis en una mezcla de i componentes puede ser tratado como si la muestra estuviese constituida por sólo dos fases: la de interés analítico, j, y la suma de los demás componentes que la acompañan o matriz, m. Dado que

$$W_j + W_m = 1 \quad \text{II.28}$$

se obtiene

$$\sum_1^i W_i \mu_i^* = W_j \mu_j^* + (1 - W_j) \mu_m^* = W_j (\mu_j^* - \mu_m^*) + \mu_m^* \quad \text{II.29}$$

Sustituyendo en [II.27]

$$I_j = K_j \frac{W_j}{\rho_j [W_j (\mu_j^* - \mu_m^*) + \mu_m^*]} \quad \text{II.30}$$

que es la expresión general para el análisis cuantitativo por difracción de rayos X mediante el método del polvo.

El valor de I_j se refiere a la intensidad neta de la reflexión hkl considerada, es decir, corregida la intensidad de fondo.

La aplicación de la ecuación [II.30] conduce en la práctica a tres tipos de problemas

analíticos generales, según sea el número de componentes de la muestra y los valores relativos de μ_j^* y μ_m^* (Alexander, Klug, 1948):

- Mezcla de i componentes con iguales coeficientes de absorción másicos. Las propiedades absorbentes de la fase analítica j son iguales o muy similares a los de la matriz; la ecuación general [II.30] queda reducida a:

$$I_j = \frac{K_j}{\rho_j \mu_j^*} W_j = \overline{K_j} W_j \quad \text{II.31}$$

ya que el producto $\rho_j \mu_j^*$ es constante. Como se observa la relación entre la intensidad y la concentración es lineal.

- Mezcla de dos componentes con distintos coeficientes de absorción másicos. Si designamos cada componente específico con los subíndices 1 y 2, la ecuación [II.30] expresada para el componente 1 será:

$$I_1 = K_1 \frac{W_1}{\rho_1 [W_1 (\mu_1^* - \mu_2^*) + \mu_2^*]} \quad \text{II.32}$$

En este caso la relación no es lineal. El problema se puede tratar en términos de la relación entre la intensidad de una reflexión dada del componente de interés analítico en la mezcla y la intensidad de la misma reflexión medida en la muestra constituída por el elemento puro. Para el elemento puro $W_{1(p)} = 1$ la expresión [II.32] se reduce a

$$I_{1(p)} = K_1 \frac{1}{\rho_1 \mu_1^*} \quad \text{II.33}$$

y la relación de intensidades será:

$$\frac{I_1}{I_{1(p)}} = \frac{W_1 \mu_1^*}{W_1 (\mu_1^* - \mu_2^*) + \mu_2^*} \quad \text{II.34}$$

Esta relación facilita el trazado de la curva teórica intensidad/concentración si se

conocen los valores de los coeficientes de absorción másicos de ambos componentes.

La curva de calibrado se traza midiendo las intensidades del componente a analizar en muestras sintéticas, preparadas mezclando proporciones variables de los dos componentes y hallando sus relaciones con la intensidad medida en la muestra con el componente puro.

El método tiene la desventaja de que, como las medidas de intensidad en las mezclas han de ser comparadas con medidas independientes en el componente puro, todas las experiencias deberán realizarse en muestras que reúnan idénticas condiciones de preparación- tamaño de los cristales, grado de compacidad, etc.-e instrumentales, lo cual es difícil de conseguir en la práctica. Estos inconvenientes se evitan empleando el método del patrón interno, como se describe a continuación.

- Mezcla de i componentes de distinto coeficiente de absorción másico. Método del patrón interno.- Constituye el procedimiento más universal y versátil del análisis cuantitativo por difracción (Copeland, Bragg, 1958). Se fundamenta en la comparación de la intensidad de una línea de la fase analítica con otra de una sustancia patrón, añadida a la muestra en proporción conocida y constante. La relación entre ambas intensidades es directamente proporcional a la concentración de la fase analítica. Las ecuaciones de las intensidades para la reflexión de la fase j y la del patrón interno son:

$$I_j = K_j \frac{W_j}{\rho_j \sum_1^i W_i \mu_i^*} \quad I_s = K_s \frac{W_s}{\rho_s \sum_1^i W_i \mu_i^*} \quad \text{II.35}$$

donde W_j es la fracción en peso de j después de haber añadido la fracción W_s del patrón interno. La relación entre intensidades es:

$$\frac{I_j}{I_s} = \frac{K_j}{K_s} \frac{\rho_s}{\rho_j W_s} \overline{W}_j \quad \text{II.36}$$

$$\overline{W}_j = \overline{K} \frac{I_j}{I_s} \quad \text{II.37}$$

ya que W_s y la relación entre densidades es constante; además, la relación no depende de las características absorbentes de los distintos componentes de la muestra, ya que los efectos de absorción afectan por igual a los valores de I_j e I_s , siendo constante su relación.

Si se refiere a la unidad el peso de la muestra más el del patrón interno añadido, la concentración de j en la muestra original, W_j , será

$$W_j = \frac{\overline{W}_j}{1 - W_s} \quad \text{II.38}$$

$$\overline{W}_j = W_j (1 - W_s) \quad \text{II.39}$$

Sustituyendo en [II.37]:

$$W_j = \overline{K} \frac{I_j}{I_s} \frac{1}{1 - W_s} = \overline{K} \frac{I_j}{I_s} \quad \text{II.40}$$

con lo que se establece una relación lineal entre la concentración original de la fase j en la muestra y la relación de intensidades.

Con la curva de calibrado se puede determinar la fase analítica de cada muestra midiendo experimentalmente la relación de intensidades integradas y corregidas de la intensidad de fondo (Silva, Bliss, Scheetz, 1984). El uso de intensidades de pico introduce grandes errores en los cálculos. A las muestras problema se les adiciona la misma proporción constante de la sustancia patrón, calculándose las concentraciones a partir de los valores

medidos de I_0/I , empleando idénticas condiciones experimentales que las utilizadas para el trazado de la curva de calibrado.

Una variante de este método consiste en utilizar un portamuestras metálico, con lo que se considera la sustancia metálica como patrón interno; pero no resulta tan versátil como usar el patrón interno, ya que el material del portamuestras debe ser estudiado con anterioridad para comprobar la ausencia de superposición de picos (Williams, 1959).

La elección del patrón interno se realiza teniendo en cuenta los siguientes criterios:

- Debe ser una sustancia de reconocida pureza, bien cristalizada, estable y fácilmente pulverizable.
- Su línea de referencia debe ser nítida, intensa y estar situada en una zona angular próxima a la línea analítica.
- La sustancia patrón no ha de estar contenida en la muestra original y su línea de referencia no debe estar interferida por ninguna otra línea.

La bondad de los resultados analíticos depende directamente de la precisión y reproducibilidad alcanzada en las medidas de las intensidades. La precisión puede evaluarse, pero su reproducibilidad depende de las características de las muestras y del método de preparación de las mismas. La reproducibilidad será aceptable si los componentes de la muestra tienen tamaños de partículas suficientemente pequeños, distribuidos homogéneamente. Se debe prestar atención al proceso de pulverización, evitando en lo posible la formación de orientaciones preferenciales.

Existen otras variantes de estos métodos, como se recoge en la bibliografía (Bish and Chipera, 1987), (Goehner, 1981).

Al igual que ocurre con el análisis cualitativo, el análisis cuantitativo puede automatizarse para estudios rutinarios como control de calidad y de procesos, con las ventajas añadidas de economía y eficacia, aumento de la calidad y fiabilidad de los datos con

programas de refinamiento y la variedad y flexibilidad de los menús de opciones (Abell and col, 1980), (Smith and, 1983).

II.5.2.1.3.- Cristalinidad.

En conclusión, la aparición de picos en un difractograma se produce por la interferencia constructiva de ondas que reflejan la radiación incidente en fase cuando existe un conjunto de planos que están orientados en una misma dirección, formados por un ordenamiento de átomos que forman parte de una red cristalina.

Por lo tanto, la mayor o menor presencia de picos, así como su intensidad, puede dar idea del grado de cristalinidad que presenta la muestra. El principal problema es cómo cuantificar dicho ordenamiento; esto es, determinar numéricamente el grado de cristalinidad. Para ello hay que analizar profundamente los difractogramas.

En un difractograma, se distinguen los picos y la intensidad de fondo. La intensidad de fondo da idea de la proporción de materia amorfa; esto es, la radiación que al reflejarse produce una onda destructiva, con lo que no existe ordenamiento. Así resulta que la intensidad integrada de los picos, eliminando la radiación de fondo, corresponde a la fracción cristalina de la muestra y la radiación de fondo corresponde con la fracción amorfa de dicha muestra.

Si llamamos I_c a la intensidad integrada cristalina -de los picos-, corregida por la intensidad de fondo, e I_a a la intensidad de fondo o amorfa, el grado de cristalinidad se expresa como:

$$\% \text{ Cristalinidad} = \frac{I_c}{I_c + I_a} 100 \quad \text{II.41}$$

El factor $I_c + I_a$ es, por tanto, el área de la curva que delimita el difractograma, esto es, el área total.

De esta forma se cuantifica de forma sencilla la cristalinidad de la muestra por medio de una escala relativa. Si después se asigna arbitrariamente a una muestra patrón el valor 100% cristalino podemos referir dicha escala de cristalinidades a ese patrón.

II.5.2.2.- Microscopia electrónica de barrido.

La microscopía electrónica de barrido es una técnica complementaria a la difracción de rayos X, y como tal se utiliza para estudiar (Davidson D.L, 1983):

- Tamaños de partícula. Necesario para ver las fuentes de error cometidas en la difracción de rayos X debido al tamaño de partícula y a las orientaciones preferenciales.
- Análisis visual del número de fases presentes, como apoyo y comprobación al análisis por rayos X.
- Dispersión de los cristales, aglomeraciones y orientaciones, que nos permiten estudiar sus posibles aplicaciones y comprobar la presencia de compuestos magnéticos.
- Cálculo de distribución de tamaño de partícula (Watson, 1948) aproximada en función de las condiciones de operación (Scheerschmidt, 1990).

El primer microscopio construido fue realizado por Knoll en 1935. En un microscopio de barrido un haz de electrones con energía entre 1 y 50 keV y en un vacío de 10^{-7} bars se hace incidir sobre una muestra gruesa, opaca a los electrones. El haz electrónico se focaliza sobre la superficie de la muestra, describiendo un conjunto de líneas paralelas; por la interacción de los electrones incidentes con la muestra se producen una serie de fenómenos, entre los que cabe distinguir la emisión de electrones secundarios con energías de unas pocas decenas de electrón-voltios y la reflexión de los electrones primarios que dan lugar a un haz de electrones retrodispersados de alta energía. La intensidad de la emisión de estos dos haces depende fuertemente del ángulo de incidencia del haz de electrones sobre la superficie del material; esto es, de la topografía de la muestra (González and col, 1991). La corriente electrónica emitida por la muestra se recoge y amplifica; las variaciones en su intensidad, a

medida que el haz incidente barre la superficie, se utilizan para variar la intensidad de la traza en un tubo de rayos catódicos que barre sincronizado con la sonda. De este modo se establece una correspondencia directa entre las posiciones de la sonda en la superficie de la muestra y la imagen fluorescente en el tubo de rayos catódicos. El aumento se define, independientemente de la intensidad de las lentes, como el cociente entre la longitud de una línea dibujada en la pantalla de rayos catódicos y la correspondiente línea de longitud determinada en la muestra. Los cambios en el aumento se consiguen variando el tamaño de la línea barrida en la muestra, mientras se mantienen constantes las dimensiones de la imagen en la pantalla, los aumentos pueden variar, en general, entre 10 y 200.000.

En el microscopio de barrido existe una configuración básica común a todos los microscopios comerciales. La figura II. 14 muestra el esquema de los componentes principales del microscopio electrónico de barrido que son:

*El sistema de iluminación, formado por:

- Cañón de electrones
- Lentes condensadoras
- Sistema de deflexión

*El portamuestras

*Sistemas de detección

*Sistema de visualización

Las interacciones entre el haz incidente y la muestra proporcionan unas emisiones que, junto con el sistema de detección adecuado para cada una de ellas, permiten obtener información complementaria sobre la muestra; sin embargo, no siempre es posible explicar satisfactoriamente todos los detalles observados.

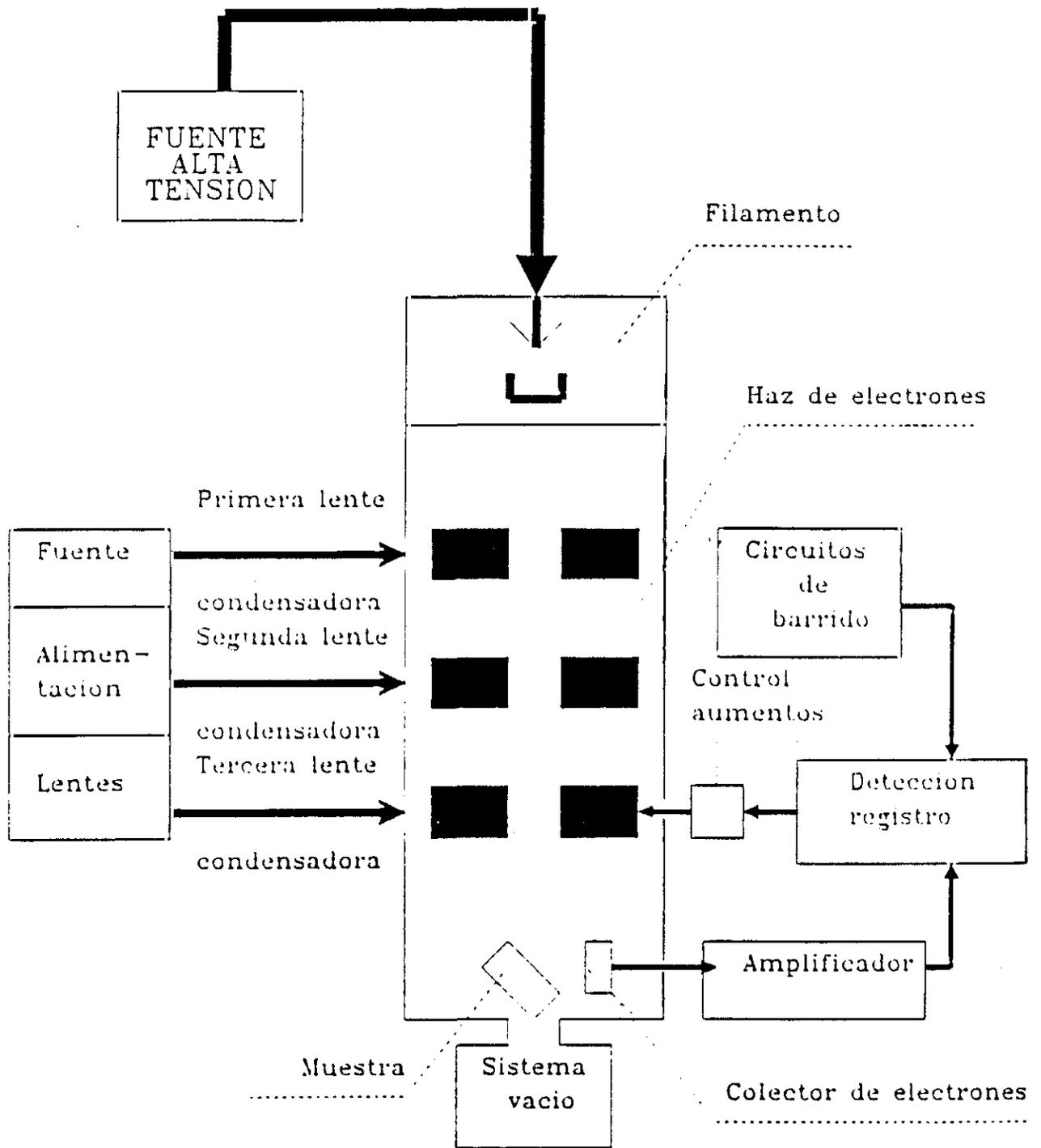


Figura II.14. Esquema de los componentes principales de un microscopio electrónico de barrido.

II.5.2.3.- Contadores de partículas.

Los motivos por los cuales se estudia el tamaño de partícula son los siguientes:

- Estudio de las fases presentes, como apoyo a la microscopía electrónica de barrido y a la difracción de rayos X.
- Cálculo del diámetro más probable de las partículas.

La distribución del tamaño de partícula es de gran interés para el estudio de las propiedades de los precipitados. Existen diversos métodos para el cálculo de la distribución del tamaño de partículas basados en las siguientes técnicas:

- Difracción de rayos X.
- Permeabilidad gaseosa.
- Adsorción de gas.
- Movimiento browniano.
- Microscopía electrónica.
- Elutriación y centrifugación.
- Sedimentación por gravedad.

El método más primitivo extendido es la sedimentación. Se basa en la medida de la velocidad de sedimentación de las partículas dispersas en un líquido. La concentración de partículas que permanecen dispersas en un líquido es función del tiempo y la altura del sedimentador. La cantidad sedimentada se mide por un haz fino colimado de rayos X. En el proceso de sedimentación poseen gran influencia las siguientes variables: tamaño de partícula, la densidad de la partícula, la densidad del líquido donde se dispersa y su viscosidad. Como los productos obtenidos por precipitación poseen tamaños de partículas inferiores a 1μ este método no sería viable; además, debido a este pequeño tamaño, el tiempo de sedimentación sería elevado con lo que, para reducirlo se necesita un estudio previo del disolvente a utilizar a la vez que se diseña un sedimentador de altura adecuada.

Los métodos de centrifugación y elutriación se basan en el mismo concepto de sedimentación pero acelerada por medio de la fuerza centrífuga. Un estudio de la fuerza aplicada en función de la velocidad de giro de la centrifugadora permite obtener el tiempo al que sedimenta una partícula de un determinado tamaño. Este método no es muy exacto cuando se tienen tamaños de partículas muy pequeñas y una distribución con máximos muy próximos.

Los métodos basados en la adsorción de gas y permeabilidad gaseosa obtienen la distribución del tamaño de partículas de forma indirecta, calculando otros parámetros. Se utiliza la porosimetría de mercurio desarrollada por Mayer y Stowe en 1966 que se basa en que cuando se analiza un material en polvo por la intrusión de mercurio a bajas presiones, se llena el volumen vacío o intersticial de las partículas antes de que las partículas sean penetradas por el mercurio a más altas presiones; por lo tanto, la presión a la cual se llena este espacio intersticial es función del tamaño de partícula y su empaquetamiento. Este método no es muy preciso y da distribuciones de tamaño mayores que las reales, ya que el apelmazamiento de las partículas influye en la medida; por otra parte, es posible que los resultados no sean reproducibles en las mismas condiciones.

Actualmente, el método más exacto es el basado en el movimiento browniano. El sistema de detección emplea una corriente eléctrica de pequeño valor que se modula por el paso de cada partícula individualmente a través de una apertura y entonces produce impulsos individuales, los cuales, al ser amplificados, son proporcionales al volumen de la partícula.

La variante más sofisticada consiste en medir el tiempo que interrumpe una emisión láser por el paso de una partícula. Estos aparatos necesitan unos patrones para calibración ya que es necesario saber la constante de proporcionalidad entre el impulso recogido y el tamaño de partícula. La única limitación que posee este sistema es por exceso, ya que las partículas pasan por un orificio de dimensiones determinadas. La recogida de datos se realiza por el registro de los impulsos y el número de impulsos recogidos en un espacio de tiempo determinado. La constante de calibrado transforma directamente los impulsos eléctricos en

tamaño de partícula, con lo que representa el tamaño de la partícula en función del número igual de impulsos recogidos.

Nosotros utilizaremos este método para calcular la distribución del tamaño de partícula debido a la rapidez de los análisis y a la exactitud de los datos obtenidos. Además, se compararan los resultados obtenidos con la microscopía electrónica de barrido.

III.- PARTE EXPERIMENTAL.

En esta parte se exponen los resultados experimentales obtenidos. Se ha estructurado en tres apartados: oxiprecipitación de las lejías, determinación de las características pigmentarias y caracterización morfológica de los productos de oxiprecipitación.

En el primer apartado se describe la instalación experimental utilizada para desarrollar la reacción de oxiprecipitación de las lejías, se realiza la selección de las variables que presentan mayor influencia en dicha reacción y se presentan los resultados cinéticos obtenidos experimentalmente.

La caracterización pigmentaria incluye los resultados experimentales obtenidos al determinar las características físicas y químicas del pigmento y de las pastas de pinturas formuladas a partir de los productos de oxiprecipitación.

Dentro de la caracterización morfológica se detallan los resultados obtenidos por difracción de rayos X y microscopía electrónica con el fin de estudiar la morfología interna y externa de las partículas de los productos de oxiprecipitación.

III.1.- OXIPRECIPITACION DE LEJIAS FERROSAS.

III.1.1.- DESCRIPCION DEL EQUIPO EXPERIMENTAL.

En la figura III.1 se representa la instalación experimental diseñada para realizar los experimentos de oxiprecipitación que ocupan esta memoria.

El reactor -1- construido en vidrio es de forma esférica con una capacidad de dos litros y hendiduras en el cuerpo que actúan de tabiques deflectores para mejorar la mezcla. Se cierra con una tapa provista de cinco bocas a través de las cuales se introducen el difusor, el agitador, el termómetro, el condensador y el sistema de adición de agente básico; además, el vaso del reactor tiene dos bocas laterales para introducir el electrodo de pH y para la toma de muestras a lo largo del proceso.

La temperatura de la reacción se mide con un termómetro de contacto -6- que unido a un controlador de temperatura mantiene la temperatura en el valor fijado para cada experimento mediante una manta eléctrica -2-.

El difusor -3- para la distribución del aire en el reactor está constituido por un tubo de vidrio que en su tramo final se divide en tres difusores de placas porosas, así se consigue incrementar el contacto gas-líquido.

Para conseguir la perfecta homogeneización de la mezcla reaccionante se emplea un agitador de vidrio -4- en forma de áncora, accionado por un motor eléctrico.

Las bocas laterales del cuerpo constan de un adaptador para acoplar el electrodo medidor del pH -5- utilizándose la boca lateral restante para la extracción de las muestras a lo largo de la experimentación.

Por la cuarta boca de la tapa se introduce un condensador de reflujo de bolas -7- que evita las posibles pérdidas de reaccionantes por evaporación.

Por la última boca de la tapa se coloca el embudo de adición de agente básico -8-.

La corriente de aire que entra en la instalación se toma de la línea general de aire comprimido. Su caudal se mide mediante un rotámetro -9- previamente calibrado. (Gregson W.V., 1980).

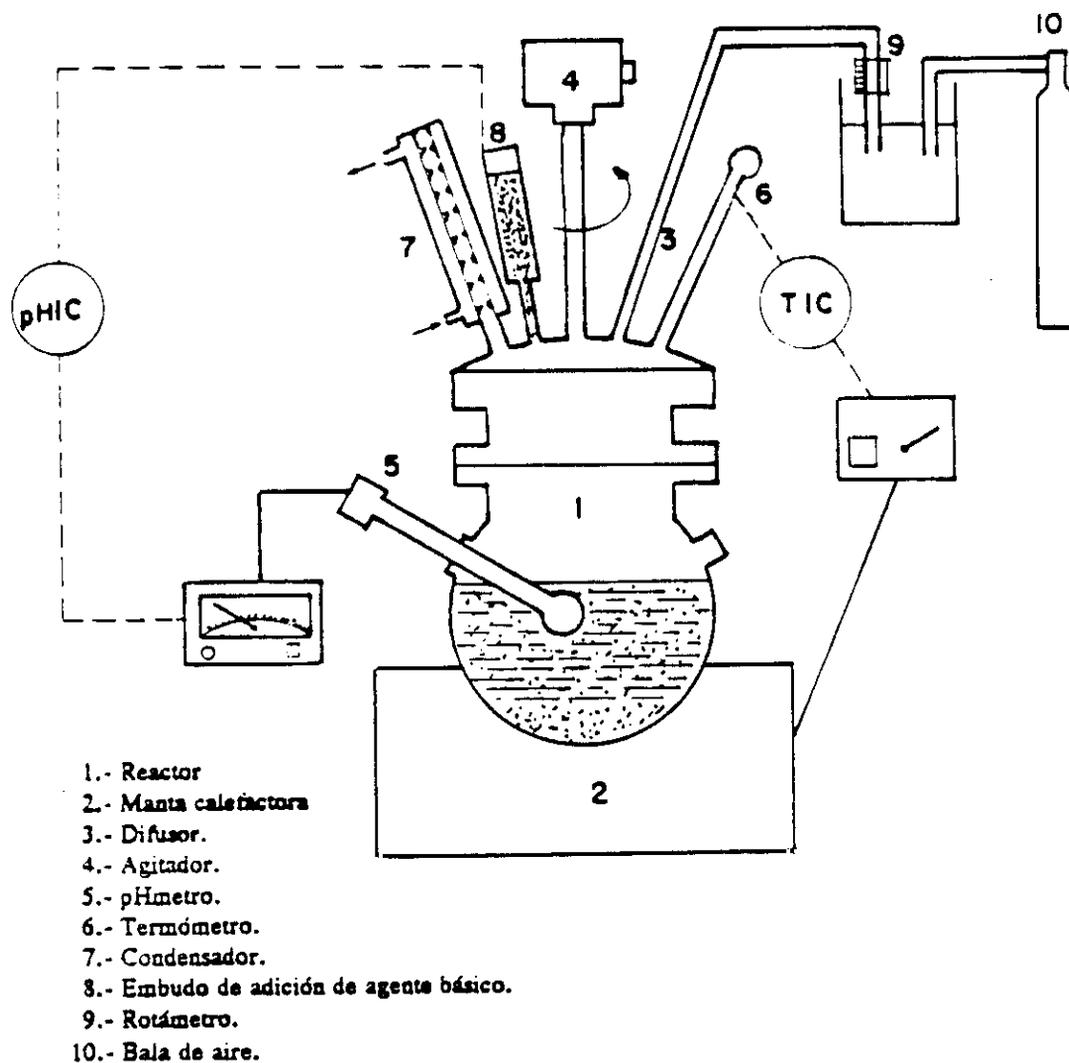


Figura III.1.- Instalación experimental para la oxiprecipitación de lejjas ferrosas ácidas.

III.1.2.- SELECCION DE LAS VARIABLES DEL PROCESO.

Del estudio del proceso se deduce que existen un elevado número de variables que influyen en los mecanismos de reacción. Su investigación sistemática completa implicaría la realización de un elevado número de experimentos para alcanzar el objetivo deseado. En la tabla III.1 se presentan todas las variables que intervienen en el proceso. La experimentación se puede simplificar mediante la planificación y ejecución de un diseño factorial reducido.

Plackett y Burman describieron un método de diseño de experimentos para procesos con un número de variables múltiplo de cuatro. En cada caso era necesario realizar un número de experimentos igual al número de variables más uno. Este diseño se realiza a dos niveles e informa sobre cuales son, exactamente, las variables que influyen principalmente en el proceso. (Plackett R.L. y Burman J.P., 1946).

Así se selecciona un número suficientemente reducido de variables con el que se realiza un segundo diseño experimental más específico y se llega a obtener un modelo matemático que describe exactamente el proceso (Murphy T, 1977). Si el número de variables del proceso no es múltiplo de cuatro, para poder aplicar el diseño Plackett-Burman se introducen unas variables "ficticias".

En nuestro trabajo se estudian las 11 variables descritas en la tabla III.1 y se introducen 4 de las llamadas variables "ficticias" para tener 15 variables y poder aplicar el diseño Plackett-Burman de 16 experimentos, que se observa en la tabla III.2. En todos los casos, cada variable se experimenta a dos niveles: es decir, se toma un valor máximo y un valor mínimo de la variable. Estos valores se especifican en la tabla III.1; son los extremos para el proceso deducidos de la bibliografía. En la tabla III.2 se especifican las condiciones de los 16 experimentos que se realizan, así como el nivel que se utiliza, en cada caso, para cada variable.

Tabla III.1.- Variables que influyen en los procesos de oxiprecipitación de sales ferrosas.

VARIABLES	NIVEL	
	(+)	(-)
A: Temperatura (°C)	70	20
B: Tiempo (min)	90	30
C: pH	6	4
D: Metal (Al) (g/l)	1	0
E: Variable ficticia	--	--
F: Agente básico	Amoniaco	Sosa
G: Fe ⁺² (g/l)	20	10
H: Caudal gas oxidante (l/min)	10	5
I: Gas oxidante	Oxígeno	Aire
J: Variable ficticia	--	--
K: Agitación (rpm)	1000	500
L: Tipo de difusor	Placa	Aro
M: Tipo de lejía	HCl	H ₂ SO ₄
N: Variable ficticia	--	--
O: Variable ficticia	--	--

Tabla III.2.- Matriz Plackett-Burman.

EXPERIMENTO	V A R I A B L E S														
	A	B	C	D	E	F	G	H	I	J	K	L	M	N	O
1	+	+	+	+	-	+	-	+	+	-	-	+	-	-	-
2	+	+	+	-	+	-	+	+	-	-	+	-	-	-	+
3	+	+	-	+	-	+	+	-	-	+	-	-	-	+	+
4	+	-	+	-	+	+	-	-	+	-	-	-	+	+	+
5	-	+	-	+	+	-	-	+	-	-	-	+	+	+	+
6	+	-	+	+	-	-	+	-	-	-	+	+	+	+	+
7	-	+	+	-	-	+	-	-	-	+	+	+	+	-	+
8	+	+	-	-	+	-	-	-	+	+	+	+	-	+	-
9	+	-	-	+	-	-	-	+	+	+	+	-	+	-	+
10	-	-	+	-	-	-	+	+	+	+	-	+	-	+	+
11	-	+	-	-	-	+	+	+	+	-	+	-	+	+	-
12	+	-	-	-	+	+	+	+	-	+	-	+	+	-	-
13	-	-	-	+	+	+	+	-	+	-	+	+	-	-	+
14	-	-	+	+	+	+	-	+	-	+	+	-	-	+	-
15	-	+	+	+	+	-	+	-	+	+	-	-	+	-	-
16	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-

En cada experimento se determina el grado de eliminación de Fe^{+2} en la leja inicial, que es el parámetro que se utiliza para el seguimiento del proceso.

En la tabla III.3 se presentan los resultados obtenidos para los 16 experimentos realizados. Con estos datos se puede calcular cuales son las variables que más influyen en el proceso y cuales son las de influencia despreciable frente a las anteriores.

El método consiste en aplicar a cada variable la siguiente fórmula:

$$I_i = [V_i(+)-V_i(-)] / [N/2] \quad \text{III.1}$$

en la que I_i es la "influencia" de cada variable, es un valor numérico que da idea de la importancia de esa variable en el proceso. (Box E.P., 1989).

$V_{i(+)}$ y $V_{i(-)}$ son las sumas de las respuestas obtenidas para cada experimento usando el nivel máximo o el mínimo de cada variable en cada caso. En la tabla III.4 se presentan los valores obtenidos para cada una de las variables, incluyendo el valor de la influencia de las variables "ficticias".

Con los datos obtenidos en el diseño se observa que las variables que más influyen en el proceso son las siguientes: Temperatura, pH, velocidad de agitación, concentración de metal (Al), tipo de difusor y tipo de lejía.

La forma de calcular el error del diseño es variada. Se puede hacer experimentando en el punto medio de las variables utilizadas, por el método probabilístico (método de Daniels), o por medio de las variables "ficticias". Este último es el utilizado por nosotros (O'Callaghan M.R, 1964). El método consiste en calcular la desviación típica "s" del diseño:

$$s = \sqrt{N \cdot e \cdot I_d^2 / 4 \cdot n} \quad \text{III.2}$$

donde:

- N, es el número de experimentos,
- I_d , es la influencia calculada para cada variable "ficticia",
- n, es el número de variables "ficticias" que tenemos.

Tabla III.3.- Resultados experimentales del diseño factorial.

EXPERIMENTO	PORCENTAJE DE ELIMINACION DE Fe ⁺² (%)
1	94.90
2	99.89
3	24.00
4	97.80
5	19.60
6	98.80
7	95.40
8	95.70
9	79.40
10	24.90
11	25.25
12	45.40
13	15.10
14	77.90
15	19.90
16	12.4

Tabla III.4.- Influencia de las variables.

VARIABLE	INFLUENCIA
A	43.18
B	2.86
C	36.58
D	-8.39
E	2.03
F	3.14
G	-2.78
H	1.01
I	-2.55
J	-0.15
K	31.06
L	6.65
M	4.59
N	0.19
O	-1.77

Con el valor de la desviación típica del diseño, aplicando nociones estadísticas, se desprecian todas las variables cuya influencia en valor absoluto sea menor que la que se calcula teniendo en cuenta un intervalo de confianza que viene dado por:

$$\pm t \cdot s / \sqrt{n}$$

donde t es el valor de la t de Student para el intervalo de confianza que deseamos (Storch J.M, 1974).

El intervalo de confianza para una " t " de Student del 99 % es de $\pm 4,18$; por lo tanto, todas las variables cuya influencia en valor absoluto sea menor de éste intervalo de confianza serán despreciables en los estudios posteriores. Fuera de éste intervalo de confianza quedarían la temperatura, pH, concentración de Al, velocidad de agitación, tipo de difusor y tipo de lejía. El tipo de difusor es una variable cualitativa que quedará fijada. La concentración de Al presenta una influencia negativa en el proceso de eliminación de Fe^{+2} por lo tanto no se estudiará. El tipo de lejía presenta una pequeña influencia debido al diferente comportamiento de las mismas.

Por todo lo expuesto la experimentación sistemática programada en este trabajo se basa en la elección de distintos valores de pH, temperatura y velocidad de agitación.

El intervalo de pH elegido se encuentra comprendido entre los valores 4 y 6. El valor inferior (pH =4) está relacionado con el pH correspondiente a la hidrólisis del Fe (III) en las condiciones de trabajo utilizadas (valor que oscila entre 3 y 3,5). El límite superior se eligió para evitar la aparición no controlada de precipitados de $\text{Fe}(\text{OH})_2$, que empieza a formarse a pH superiores. Así, la variación del pH toma los valores de 4; 4,5; 5; 5,5 y 6.

En cuanto a la temperatura, se estudió su influencia desde 20 °C hasta 70 °C. Se consideraron los valores de 20°; 45° y 70 °C.

Las velocidades de agitación elegidas fueron de 500; 750 y 1000 rpm. Se trata de unas condiciones de agitación suficientes para lograr una más que apreciable velocidad de

transformación.

En resumen, se consideran las siguientes variables de proceso con los valores que se señalan:

- Lejía clorhídrica preparada con cloruro ferroso tetrahidratado con una concentración en Fe(II) de 20 g/l.
- Volumen de disolución : 1,5 litros.
- Amoníaco del 25 % como agente básico.
- Caudal de aire : 5 l/min.
- Tipo de difusor: placa porosa.
- Temperatura : 20°; 45° y 70 °C.
- pH : 4; 4,5; 5; 5,5 y 6.
- Velocidad de agitación : 500; 750 y 1000 rpm.

III.1.3.- PROCEDIMIENTO OPERATIVO.

Como materia prima para la oxiprecipitación se emplea una solución de cloruro de hierro (II) tetrahidratado con una concentración de 20 g/l en Fe(II). Esta concentración es inferior a la que se obtiene en las lejías ferrosas residuales de los procesos de decapado industriales; sin embargo, se ha elegido este valor para evitar una excesiva duración de los ensayos.

Un volumen de 1,5 litros de disolución se introduce en el reactor con capacidad de 2 litros, calentándose rápidamente hasta la temperatura programada para cada experimento. Se mantiene constante la temperatura y se introduce la corriente de aire con un caudal de 5 l/min -medido por el rotámetro- a través del difusor poroso. Se conecta el agitador con la velocidad de agitación correspondiente para cada experimento y se adiciona el agente básico hasta alcanzar el pH deseado; en ese momento se considera el inicio de la reacción de oxiprecipitación. Se eligió el amoníaco como agente básico precipitante, frente a otros como hidróxido cálcico o sódico, por presentar interesantes ventajas como son: la fácil adición a

la disolución de manera continua y controlada, ser un producto barato y asequible y no interferir en la calidad de los precipitados para su posible utilización industrial posterior.

A medida que transcurre la reacción el pH de la solución disminuye. Para mantenerla constante se adiciona de forma continua y controlada amoníaco al 25%.

El control de Fe(II) en la lejía durante el proceso se realizó tomando muestras periódicas las cuales, una vez filtradas, eran analizadas. El ensayo se daba por finalizado cuando los resultados de análisis de Fe^{+2} en las lejías coincidían en tomas de muestras sucesivas. Para el seguimiento del Fe(II) residual durante la reacción se utiliza la dicromatometría como método para el análisis de las muestras filtradas que se han extraído a lo largo de la reacción (Burriel Fy col., 1983).

Una posible interferencia en la calidad de los sólidos precipitados como pigmentos es la coprecipitación del cloruro básico férrico-amónico junto a los oxihidróxidos. Este compuesto presenta una mala calidad pigmentaria debido a que el tamaño de grano es bastante grueso, pudiendo impurificar el producto obtenido invalidándolo para su aplicación industrial posterior. Para evitar la formación del cloruro básico el precipitado obtenido, *producto de oxidación, se lava con agua caliente hasta eliminar totalmente los cloruros y el amoníaco adsorbido.* Para ello, se comprueba con una solución de nitrato de plata si las aguas de filtrado precipitan indicando la presencia de iones cloruro. Finalmente, el precipitado se seca en estufa a temperatura no superior a 50 °C, para evitar la posible descomposición térmica de algunos componentes del precipitado, reservándose para posteriores estudios.

III.1.4.- RESULTADOS EXPERIMENTALES.

Se han realizado 45 experimentos de oxiprecipitación en los cuales se mantiene constante los valores de concentración inicial de Fe(II) en la lejía, el volumen de disolución, el agente básico y tipo de difusor a utilizar y el caudal de aire introducido al sistema, con los valores apuntados anteriormente.

Los 45 experimentos se consiguen variando la temperatura, el pH de la disolución y el grado o velocidad de agitación. En la tabla III.5 se pueden observar los valores que toman cada una de estas tres variables para cada experimento. Así, el número que aparece en el interior del recuadro indica el número de experimento.

Tabla III.5.- Número del experimento de oxiprecipitación relacionado con las condiciones de operación.

pH	T	20 °C			45 °C			70 °C		
		1	2	3	4	5	6	7	8	9
4,0		1	2	3	4	5	6	7	8	9
4,5		10	11	12	13	14	15	16	17	18
5,0		19	20	21	22	23	24	25	26	27
5,5		28	29	30	31	32	33	34	35	36
6,0		37	38	39	40	41	42	43	44	45
r.p.m		500	750	1000	500	750	1000	500	750	1000

En las tablas III.6 a III.47 se presentan los resultados experimentales obtenidos. En cada una se indica, junto a las condiciones de operación, el seguimiento de la reacción efectuado mediante el análisis de Fe(II) por dicromatometría de las muestras extraídas a distintos tiempos; además se incluye el rendimiento de la operación o tanto por ciento de Fe(II) eliminado en el proceso. No se incluyen los resultados a 20 °C y pH 4 porque no se produce apenas reacción en estas condiciones de trabajo.

En las figuras III.2 a III.10 se representan las curvas cinéticas obtenidas en los distintos ensayos en el diagrama % de Fe⁺² eliminado de la disolución frente al tiempo, en minutos, para las tres variables objeto de estudio: pH, temperatura y grado de agitación.

Tabla III.6.- Resultados del experimento de oxiprecipitación n° 4.

CONDICIONES DE OPERACION
Temperatura: 45 °C
pH: 4
r.p.m: 500

t (min)	g/l de Fe(II)	% eliminado
0	20,0	0,0
3	18,5	7,5
5	18,5	7,5
10	18,4	8,0
15	17,4	13,0
20	16,7	16,5
30	17,4	13,0
40	16,8	16,0
50	15,1	24,5
60	14,1	29,5
70	12,6	37,0
80	10,9	45,5
90	8,6	57,0
105	8,2	59,0
128	5,3	73,5
135	4,3	78,5
150	3,7	81,5
165	2,6	87,0
180	1,9	90,5

Tabla. III.7.- Resultados del experimento de oxiprecipitación n° 5.

CONDICIONES DE OPERACION
Temperatura: 45 °C.
pH: 4
r.p.m: 750

t (min)	g/l de Fe(II)	% eliminado
0	19,9	0,0
2	19,9	0,0
5	19,9	0,0
10	19,7	1,0
15	18,0	9,5
20	18,3	8,0
30	16,4	17,6
40	13,7	31,2
51	11,8	40,7
60	10,3	48,2
70	8,7	56,3
80	7,1	64,3
90	5,4	72,9
100	4,3	78,4
110	2,6	86,9
120	2,3	88,4
135	1,4	93,0

Tabla III.8.- Resultados del experimento de oxiprecipitación n° 6.

CONDICIONES DE OPERACION
Temperatura: 45 °C
pH: 4
r.p.m: 1000

t (min)	g/l de Fe(II)	% eliminado
0	20,2	0,0
2	20,1	0,5
5	20,1	0,5
10	19,3	4,5
15	18,4	8,9
20	16,9	16,3
30	14,4	28,7
40	11,7	42,1
50	9,5	53,0
60	7,5	62,9
70	5,7	71,8
80	4,3	78,7
90	3,1	84,7
100	2,4	88,1

Tabla III.9.- Resultados del experimento de oxiprecipitación n° 7.

CONDICIONES DE OPERACION
Temperatura: 70 °C
pH: 4
r.p.m: 500

t (min)	g/l de Fe(II)	% eliminado
0	19,9	0,0
2	18,8	5,5
5	19,2	3,5
10	18,7	6,0
15	17,6	11,6
20	16,5	17,1
25	15,2	23,6
35	12,2	38,7
45	10,1	49,2
55	7,7	61,3
65	6,1	69,3
75	3,8	80,9
85	2,4	87,9
95	1,1	94,5
105	0,2	99,0

Tabla III.10.- Resultados del experimento de oxiprecipitación n° 8.

CONDICIONES DE OPERACION
Temperatura: 70 °C
pH: 4
r.p.m: 750

t (min)	g/l de Fe(II)	% eliminado
0	19,9	0,0
2	19,9	0,0
5	19,2	3,5
10	18,4	7,5
15	17,1	14,1
25	14,2	28,6
35	10,6	46,7
45	8,2	58,8
55	4,0	80,0
65	3,2	83,9
75	1,8	91,0
85	0,4	98,0

Tabla III.11.- Resultados del experimento de oxiprecipitación n° 9.

CONDICIONES DE OPERACION
Temperatura: 70 °C
pH: 4
r.p.m: 1000

t (min)	g/l de Fe(II)	% eliminado
0	19,2	0,0
4	14,2	25,8
10	11,8	38,3
20	8	58,3
25	5,6	70,8
30	4,4	77,3
35	3,4	82,5
40	1,8	90,8
45	0,6	96,7
50	0,3	98,6

Tabla III.12.- Resultados del experimento de oxiprecipitación n° 10.

CONDICIONES DE OPERACION

Temperatura: 20 °C

pH: 4,5

r.p.m: 500

t (min)	g/l de Fe(II)	% eliminado
0	20,0	0,0
2	18,5	7,5
6	20,0	0,0
11	19,3	3,5
15	18,8	6,0
25	19,0	5,0
35	18,4	8,0
45	17,1	14,5
55	16,9	15,5
65	15,5	22,5
75	14,6	27,0
85	13,8	31,0
105	10,1	49,5
115	9,7	51,5
125	8,5	57,5
135	7,6	62,0
145	5,9	70,5
155	5,4	73,0
165	5,1	74,5
175	3,9	80,5
185	3,6	82,0
195	3,1	84,5
205	2,6	87,0
215	2,1	89,5
225	1,6	92,0
235	1,5	92,5

Tabla III.13.- Resultados experimento de oxiprecipitación n° 11.

CONDICIONES DE OPERACION
Temperatura: 20 °C
pH: 4,5
r.p.m: 750

t (min)	g/l de Fe(II)	% eliminado
0	20,0	0,0
3	20,0	0,0
6	20,0	0,0
15	20,0	0,0
25	19,1	4,5
35	17,5	12,5
45	15,9	20,5
55	13,5	32,5
65	11,3	43,5
75	9,4	53,0
85	7,3	63,5
95	5,5	72,5
105	3,9	80,5
115	2,4	88,0
125	1,8	91,0
135	1,0	95,0
145	0,7	96,5

Tabla III.14.- Resultados del experimento de oxiprecipitación n° 12.

CONDICIONES DE OPERACION
Temperatura: 20 °C
pH: 4,5
r.p.m: 1000

t (min)	g/l de Fe(II)	% eliminado
0	19,3	0,0
2,5	16,3	15,5
5	19,3	0,0
10	19,3	0,0
15	18,1	6,2
20	16,1	16,6
25	16,6	14,0
35	14,5	24,9
45	12,1	37,3
55	9,5	50,8
65	6,9	64,2
75	4,7	75,6
85	2,8	85,5
95	1,4	92,7
105	0,7	96,4

Tabla III.15.- Resultados del experimento de oxiprecipitación n° 13.

CONDICIONES DE OPERACION
Temperatura: 45 °C
pH: 4,5
r.p.m: 500

t (min)	g/l de Fe(II)	% eliminado
0	20,3	0,0
3	17,7	12,9
5	17,7	12,9
10	17,6	13,4
18	16,3	19,7
20	16,5	18,6
25	15,8	22,3
30	14,7	27,6
40	13,3	34,4
46	12,0	40,7
50	11,3	44,4
56	10,3	49,1
65	8,7	57,0
75	6,5	68,0
85	5,3	73,8
95	3,7	81,6
105	2,4	87,9
120	1,3	93,7
130	0,6	96,9
140	0,3	98,7

Tabla III.16.- Resultados del experimento de oxiprecipitación n° 14.

CONDICIONES DE OPERACION
Temperatura: 45 °C.
pH: 4,5
r.p.m: 750

t (min)	g/l de Fe(II)	% de Fe(II)
0	19,5	0,0
10	16,55	15,2
15	15,19	22,1
25	15,07	22,71
30	14,28	26,76
35	11,22	42,46
40	8,27	57,58
45	7,93	59,33
50	4,19	78,51
55	2,49	87,23
60	1,24	93,64
62	0,24	98,87

Tabla III.17.- Resultados del experimento de oxiprecipitación n° 15.

CONDICIONES DE OPERACION
Temperatura: 45 °C
pH: 4,5
r.p.m: 1000

t (min)	g/l de Fe(II)	% de Fe(II)
0	19,8	0,0
8	16,76	15,35
11	15,63	21,06
16	13,5	31,81
21	10,91	44,89
26	8,1	59,09
31	6,52	67,07
36	3,94	80,10
41	1,80	90,90
46	0,33	98,33
51	0,33	98,33

Tabla III.18.- Resultados del experimento de oxiprecipitación n° 16.

CONDICIONES DE OPERACION
Temperatura: 70 °C
pH: 4,5
r.p.m: 500

t (min)	g/l de Fe(II)	% eliminado
0	20,8	0,0
2	19,0	8,5
5	19,6	5,6
10	19,1	8,2
15	18,1	12,8
25	16,0	23,1
30	15,3	26,2
35	13,9	32,8
40	12,5	39,7
45	11,4	45,1
50	10,1	51,3
55	8,9	56,9
60	7,2	65,1
70	5,0	75,9
80	2,3	88,7
90	1,1	94,9
100	0,1	99,5

Tabla III.19.- Resultados del experimento de oxiprecipitación n° 17.

CONDICIONES DE OPERACION
Temperatura: 70 °C
pH: 4,5
r.p.m: 750

t (min)	g/l de Fe(II)	% eliminado
0	20,6	0,0
2	19,6	4,9
5	18,5	10,1
10	17,7	14,2
15	16,1	22,0
20	14,4	30,0
25	12,1	41,1
30	10,6	48,3
35	8,2	60,2
40	6,4	69,0
45	4,4	78,8
50	2,7	87,1
55	1,1	94,5
60	0,2	99,0

Tabla III.20.- Resultados del experimento de oxiprecipitación n° 18.

CONDICIONES DE OPERACION
Temperatura: 70 °C
pH: 4,5
r.p.m: 1000

t (min)	g/l de Fe(II)	% eliminado
0	20,1	0,0
2	19,3	4,2
5	18,2	9,3
10	15,2	24,6
15	12,2	39,2
20	8,9	55,8
25	5,9	70,9
30	3,2	84,1
35	1,0	95,2
40	0,05	99,7

Tabla III.21.- Resultados del experimento de oxiprecipitación n° 19.

CONDICIONES DE OPERACION
Temperatura: 20 °C
pH: 5
r.p.m: 500

t (min)	g/l de Fe(II)	% de Fe(II)
0	20,0	0,0
2	19,4	2,9
7	19,6	1,9
10	19,8	0,8
16	17,0	14,7
20	18,0	9,9
25	17,3	13,6
31	16,8	15,7
35	16,1	19,5
40	15,4	22,7
46	14,8	25,9
50	14,3	28,4
60	12,8	36,0
70	11,2	44,0
80	8,9	55,2
90	7,3	63,5
100	6,1	69,3
115	5,1	74,4
130	3,4	82,9
140	2,7	86,7
150	2,1	89,3
160	1,5	92,5
170	1,2	94,1

Tabla III.22.- Resultados del experimento de oxiprecipitación n° 20.

CONDICIONES DE OPERACION
Temperatura: 20 °C
pH: 5
r.p.m: 750

t (min)	g/l de Fe(II)	% eliminado
0	20,0	0,0
2	19,1	4,5
6	18,6	6,7
10	17,9	10,1
16	16,4	17,9
20	15,5	22,1
25	13,8	30,7
30	12,9	35,5
35	12,0	40,0
40	10,1	49,3
45	8,3	58,4
50	6,7	66,4
55	5,3	73,6
60	3,5	82,4
70	1,1	94,4
80	0,2	98,9

TABLA III.23.- Resultados del experimento de oxiprecipitación n° 21.

CONDICIONES DE OPERACION
Temperatura: 20 °C
pH: 5
r.p.m: 1000

t (min)	g/l de Fe(II)	% eliminado
0	20,0	0,0
2	18,5	7,2
5	17,6	12,0
7	17,1	14,1
10	16,7	16,3
15	14,5	27,5
20	12,7	36,5
25	11,1	44,5
35	9,1	54,4
40	6,9	65,3
45	4,8	76,0
50	3,0	84,8
55	1,4	92,8
60	0,3	98,4
65	0,0	100,0

TABLA III.24.- Resultados del experimento de oxiprecipitación n° 22.

CONDICIONES DE OPERACION
Temperatura: 45 °C
pH: 5
r.p.m: 500

t (min)	g/l de Fe(II)	% eliminado
0	19,8	0,0
2	19,4	2,0
5	19,4	2,0
7	18,9	4,4
10	18,6	5,9
15	17,9	9,7
20	16,7	15,6
25	15,3	22,6
30	14,1	28,6
35	12,4	37,6
40	12,2	38,2
45	10,3	47,8
50	9,6	51,6
55	7,9	60,2
65	5,4	72,6
75	3,2	83,9
90	1,1	94,6
100	0,0	100,0

TABLA III.25.- Resultados del experimento de oxiprecipitación n° 23.

CONDICIONES DE OPERACION
Temperatura: 45 °C
pH: 5
r.p.m: 750

t (min)	g/l de Fe(II)	% eliminado
0	20	0,0
8	17,92	10,4
13	16,76	16,2
18	13,29	33,55
23	11,79	41,05
28	10,75	46,25
33	7,97	60,15
38	5,78	71,10
43	3,93	80,35
48	1,61	91,95
52	0,23	98,85

TABLA III.26.- Resultados del experimento de oxiprecipitación n° 24.

CONDICIONES DE OPERACION
Temperatura: 45 °C
pH: 5
r.p.m: 1000

t (min)	g/l de Fe(II)	% eliminado
0	20,0	0,0
2	19,1	4,5
5	17,7	11,5
8	16,5	17,5
10	16,5	17,5
15	14,4	28,0
20	10,6	47,0
26	8,0	60,0
30	5,5	72,5
35	3,2	84,0
40	1,4	93,0
45	0,0	100,0

TABLA III.27.- Resultados del experimento de oxiprecipitación n° 25.

CONDICIONES DE OPERACION
Temperatura: 70 °C
pH: 5
r.p.m: 500

t (min)	g/l de Fe(II)	% eliminado
0	19,4	0,0
3	17,7	8,8
5	17,7	8,8
7	17,5	9,8
10	17,1	11,9
12	17,0	12,4
15	16,3	16,0
18	15,5	20,1
20	15,0	22,7
25	14,3	26,3
31	12,8	34,0
35	11,6	40,2
40	10,4	46,4
45	8,5	56,2
50	7,5	61,3
55	5,6	71,1
60	4,5	76,8
65	3,2	83,5
70	2,3	88,1
76	1,6	91,8
80	0,9	95,4
90	0,6	96,9

TABLA III.28.- Resultados del experimento de oxiprecipitación n° 26.

CONDICIONES DE OPERACION
Temperatura: 70 °C
pH: 5
r.p.m: 750

t (min)	g/l de Fe(II)	% eliminado
0	19,0	0,0
2	17,7	6,8
5	16,7	12,1
8	15,7	17,4
10	15,3	19,5
15	12,9	32,1
20	10,9	42,6
25	9,3	51,1
30	7,2	62,1
35	5,5	71,1
45	2,0	89,5
53	0,2	98,9
55	0,2	98,9
60	0,0	100,0

TABLA III.29.- Resultados del experimento de oxiprecipitación n° 27.

CONDICIONES DE OPERACION
Temperatura: 70 °C
pH: 5
r.p.m: 1000

t (min)	g/l de Fe(II)	% eliminado
0	20,0	0,0
2	18,8	6,0
5	17,2	14,0
7	16,0	20,0
10	12,2	39,0
15	10,6	47,0
20	7,6	62,0
25	4,6	77,0
30	3,2	84,0
35	0,9	95,5
40	0,0	100,0
45	0,0	100,0

TABLA III.30.- Resultados del experimento de oxiprecipitación n° 28.

CONDICIONES DE OPERACION
Temperatura: 20 °C
pH: 5,5
r.p.m: 500

t (min)	g/l de Fe(II)	% eliminado
0	19,4	0,0
2	19,2	1,2
5	19,2	1,2
10	18,2	6,2
15	17,8	8,4
20	17,3	11,1
25	16,8	13,3
30	15,9	18,2
35	14,9	23,2
40	14,5	25,4
45	13,6	29,8
50	13,1	32,5
55	11,6	40,2
65	10,2	47,3
75	8,5	56,4
85	6,7	65,4
95	5,2	73,1
105	3,8	80,2
125	2,0	89,8
135	0,5	97,3
145	0,1	99,5

TABLA III.31.- Resultados del experimento de oxiprecipitación n° 29.

CONDICIONES DE OPERACION
Temperatura: 20 °C
pH: 5,5
r.p.m: 750

t (min)	g/l de Fe(II)	% eliminado
0	19,6	0,0
6	16,8	14,0
12	15,5	20,5
15	15,0	23,3
16	13,9	28,7
25	12,5	36,3
30	10,8	45,0
35	9,1	53,7
40	7,3	62,4
45	5,9	70,1
50	3,8	80,8
55	2,6	86,9
60	1,1	94,6
65	0,3	98,4

TABLA III.32.- Resultados del experimento de oxiprecipitación n° 30.

CONDICIONES DE OPERACION
Temperatura: 20 °C
pH: 5,5
r.p.m: 1000

t (min)	g/l de Fe(II)	% eliminado
0	19,9	0,0
2	17,8	10,6
5	17,7	10,8
10	14,7	26,1
15	13,1	34,1
20	10,8	45,9
25	8,6	56,6
35	3,9	80,2
40	1,5	92,5
45	0,2	99,2

Tabla III.33.- Resultados del experimento de oxiprecipitación n° 31.

CONDICIONES DE OPERACION
Temperatura: 45 °C
pH: 5,5
r.p.m: 500

t (min)	g/l de Fe(II)	% eliminado
0	19,3	0,0
2	18,0	6,9
5	17,7	8,5
8	17,8	8,0
10	17,5	9,6
15	16,5	14,6
20	15,4	20,1
25	14,7	24,0
30	13,1	32,2
35	11,1	42,7
40	10,2	47,1
47	8,2	57,6
55	5,1	73,6
60	3,7	80,7
65	2,2	88,4
70	1,2	93,9
80	0,1	99,4

Tabla III.34.- Resultados del experimento de oxiprecipitación n° 32.

CONDICIONES DE OPERACION
Temperatura: 45 °C
pH: 5,5
r.p.m: 750

t (min)	g/l de Fe(II)	% eliminado
0	19,2	0,0
2	16,8	12,2
6	15,3	20,0
10	14,9	22,2
15	13,0	32,2
20	10,8	43,9
25	7,8	59,4
30	5,3	72,2
35	3,4	82,2
40	1,1	94,2
45	0,0	100,0

Tabla III.35.- Resultados del experimento de oxiprecipitación n° 33.

CONDICIONES DE OPERACION
Temperatura: 45 °C
pH: 5,5
r.p.m: 1000

t (min)	g/l de Fe(II)	% eliminado
0	20,0	0,0
2	14,7	26,4
5	13,4	32,8
7	14,2	29,1
15	11,2	44,0
20	8,0	60,0
25	4,8	76,0
30	1,8	91,2
35	0,4	98,0

Tabla III.36.- Resultados del experimento de oxiprecipitación n° 34.

CONDICIONES DE OPERACION
Temperatura: 70 °C
pH:5,5
r.p.m: 500

t (min)	g/l de Fe(II)	% eliminado
0	20,0	0,0
2	14,9	25,5
5	15,1	24,5
7	15,5	22,5
10	13,2	34,0
15	10,9	45,5
20	8,9	55,5
25	7,3	63,5
30	5,2	74,0
35	3,0	85,0
40	0,9	95,5
45	0,2	99,0

Tabla III.37.- Resultados del experimento de oxiprecipitación n° 35.

CONDICIONES DE OPERACION
Temperatura: 70 °C
pH: 5,5
r.p.m: 750

t (min)	g/l de Fe(II)	% de Fe(II)
0	20,0	0,0
7	12,9	35,55
12	10,6	47,0
15	7,1	64,5
20	3,61	81,95
25	1,32	93,4
30	0,24	98,8

Tabla III.38.- Resultados del experimento de oxiprecipitación n° 36.

CONDICIONES DE OPERACION
Temperatura: 70 °C
pH: 5,5
r.p.m: 1000

t (min)	g/l de Fe(II)	% eliminado
0	19,3	0,0
1,5	17,7	8,3
3	16,7	13,5
5	15,8	18,1
7	14,9	22,8
10	13,5	30,1
12	12,0	37,8
15	10,4	46,1
18	8,2	57,5
20	7,3	62,2
25	4,6	76,2
30	1,5	92,2
35	0,08	99,6

Tabla III.39.- Resultados del experimento de oxiprecipitación n° 37.

CONDICIONES DE OPERACION
Temperatura: 20 °C
pH: 6
r.p.m: 500

t (min)	g/l de Fe(II)	% eliminado
0	20,4	0,0
2	19,0	6,9
5	18,1	11,1
8	16,5	19,0
10	15,2	25,2
15	13,2	35,2
20	13,3	34,6
25	13,3	34,6
30	13,4	34,1
35	13,5	33,9
40	13,7	32,5
45	12,8	37,3
50	11,7	42,5
55	10,5	48,2
60	8,4	59,0
70	7,1	65,0
80	5,3	73,9
90	3,8	81,4
100	2,7	86,7
110	1,6	92,2
120	0,5	97,4

Tabla III.40.- Resultados del experimento de oxiprecipitación n° 38.

CONDICIONES DE OPERACION
Temperatura: 20 °C
pH: 6
r.p.m: 750

t (min)	g/l de Fe(II)	% de Fe(II)
0	19,9	0,0
5	17,98	10,1
10	16,0	20,0
20	12,5	37,5
30	7,6	62
40	2,56	87,2
50	0,08	99,6

Tabla III.41.- Resultados del experimento de oxiprecipitación n° 39.

CONDICIONES DE OPERACION
Temperatura: 20 °C
pH: 6
r.p.m: 1000

t (min)	g/l de Fe(II)	% de Fe(II)
0	20	0,0
5	18,4	9,3
10	16,0	20,0
20	11,36	43,2
30	6,0	70
40	0,22	98,9

Tabla III.42. - Resultados del experimento de oxiprecipitación n° 40.

CONDICIONES DE OPERACION
Temperatura: 45 °C
pH: 6
r.p.m: 500

t (min)	g/l de Fe(II)	% eliminado
0	20,2	0,0
4	13,8	31,4
6	10,5	47,7
12	10,8	46,7
15	11,4	43,2
20	9,5	53,0
26	6,5	67,8
32	3,7	81,5
35	1,3	93,4
40	0,05	99,7

Tabla III.43.- Resultados del experimento de oxiprecipitación n° 41.

CONDICIONES DE OPERACION
Temperatura: 45 °C
pH: 6
r.p.m: 750

t (min)	g/l de Fe(II)	% eliminado
0	19,5	0,0
2	14,2	27,3
5	12,6	35,5
8	10,6	45,4
12	10,1	48,1
16	10,1	48,1
21	8,8	54,6
25	8,2	57,9
31	4,3	78,1
35	1,1	94,5
39	0,1	99,5

Tabla III.44.- Resultados del experimento de oxiprecipitación n° 42.

CONDICIONES DE OPERACION
Temperatura: 45 °C
pH: 6
r.p.m: 1000

t (min)	g/l de Fe(II)	% eliminado
0	19,7	0,0
3	13,8	29,8
5	10,8	45,2
8	9,4	52,5
10	10,1	48,7
15	10,2	48,2
20	7,9	60,1
25	4,6	76,5
30	1,5	92,4
35	0,05	99,7

Tabla III.45.- Resultados del experimento de oxiprecipitación n° 43.

CONDICIONES DE OPERACION
Temperatura: 70 °C
pH: 6
r.p.m: 500

t (min)	g/l de Fe(II)	% eliminado
0	19,7	0,0
3	11,7	40,6
6	11,4	42,1
11	7,2	63,5
15	4,8	75,6
18	3,6	81,7
20	4,0	79,7
25	4,3	78,2
30	4,3	78,2
35	0,8	95,9
40	0,3	98,5

Tabla III.46.- Resultados del experimento de oxiprecipitación n° 44.

CONDICIONES DE OPERACION
Temperatura: 70 °C
pH: 6
r.p.m: 750

t (min)	g/l de Fe(II)	% de Fe(II)
0	20	0,0
5	12,02	39,9
10	8,0	60,0
20	2,02	89,9
30	0,02	99,9

Tabla III.47.- Resultados del experimento de oxiprecipitación n° 45.

CONDICIONES DE OPERACION
Temperatura: 70 °C
pH: 6
r.p.m: 1000

t (min)	g/l de Fe(II)	% eliminado
0	19,8	0,0
2	17,3	12,6
5	13,6	31,3
7	14,1	28,8
10	12,0	39,4
15	8,1	59,1
20	4,4	77,8
25	0,9	95,5
30	0,2	99,0

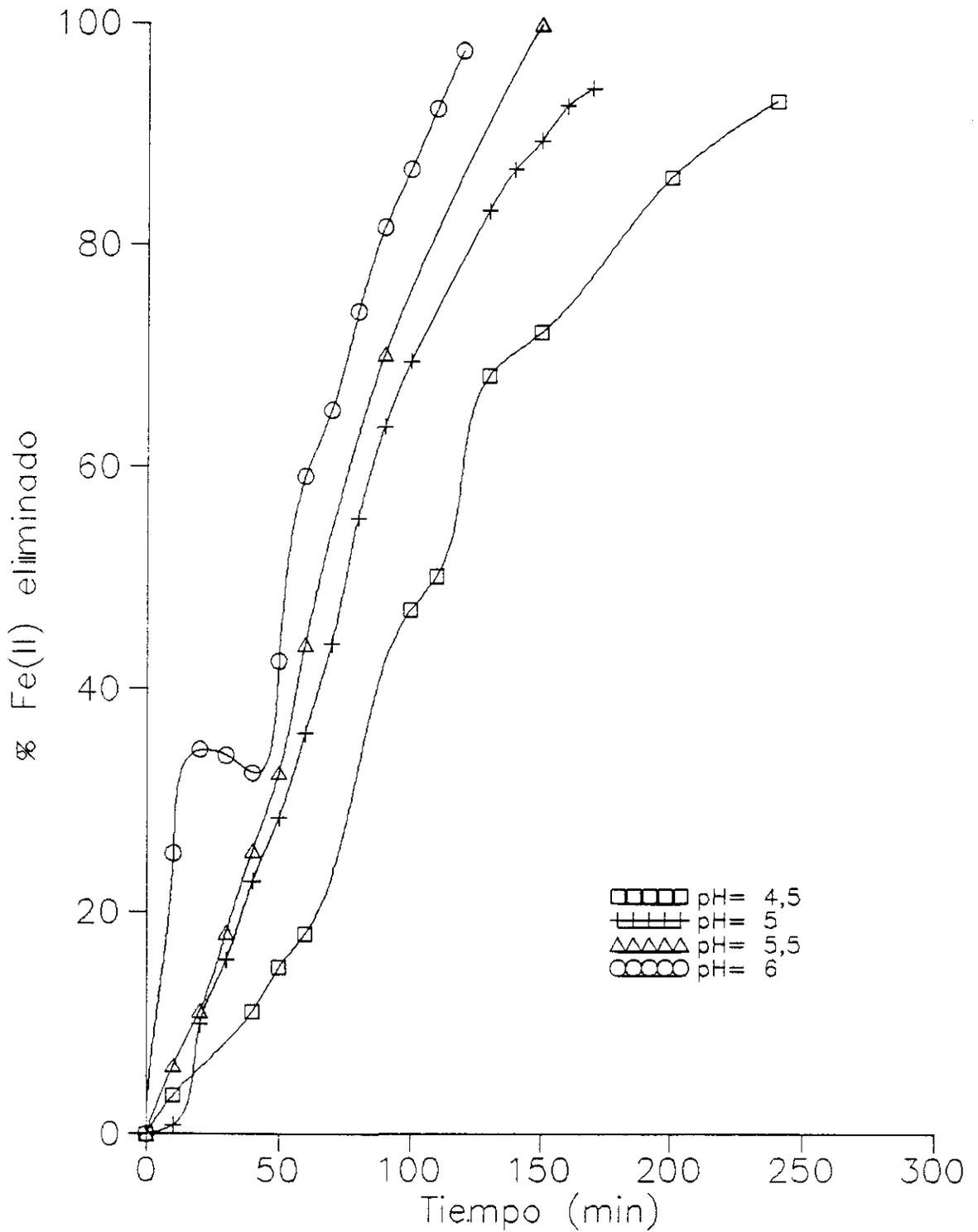


Figura III.2.- Evolución de la oxiprecipitación en los ensayos a 500 rpm y 20 °C.

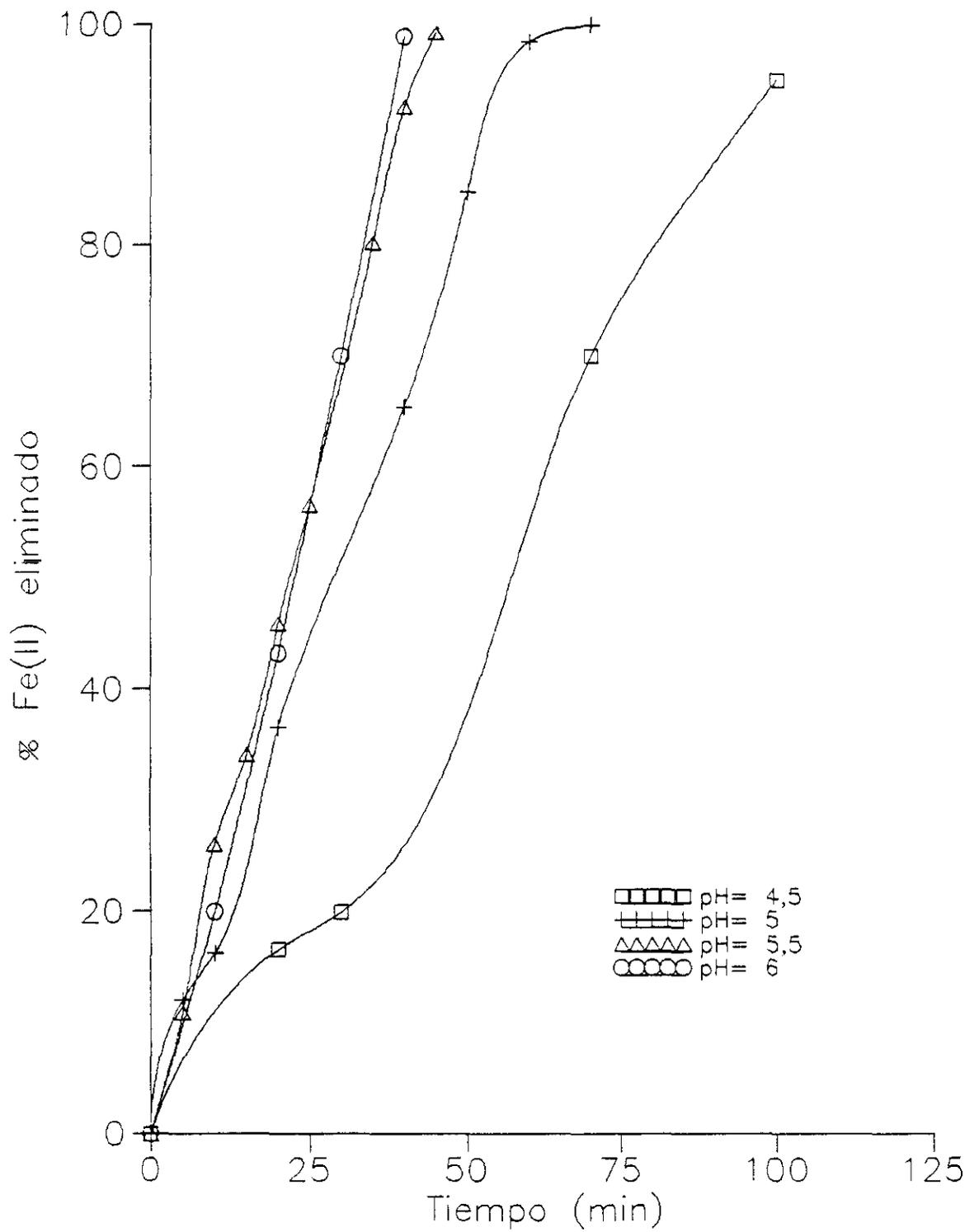


Figura III.3.- Evolución de la oxiprecipitación en los ensayos a 750 rpm y 20 °C.

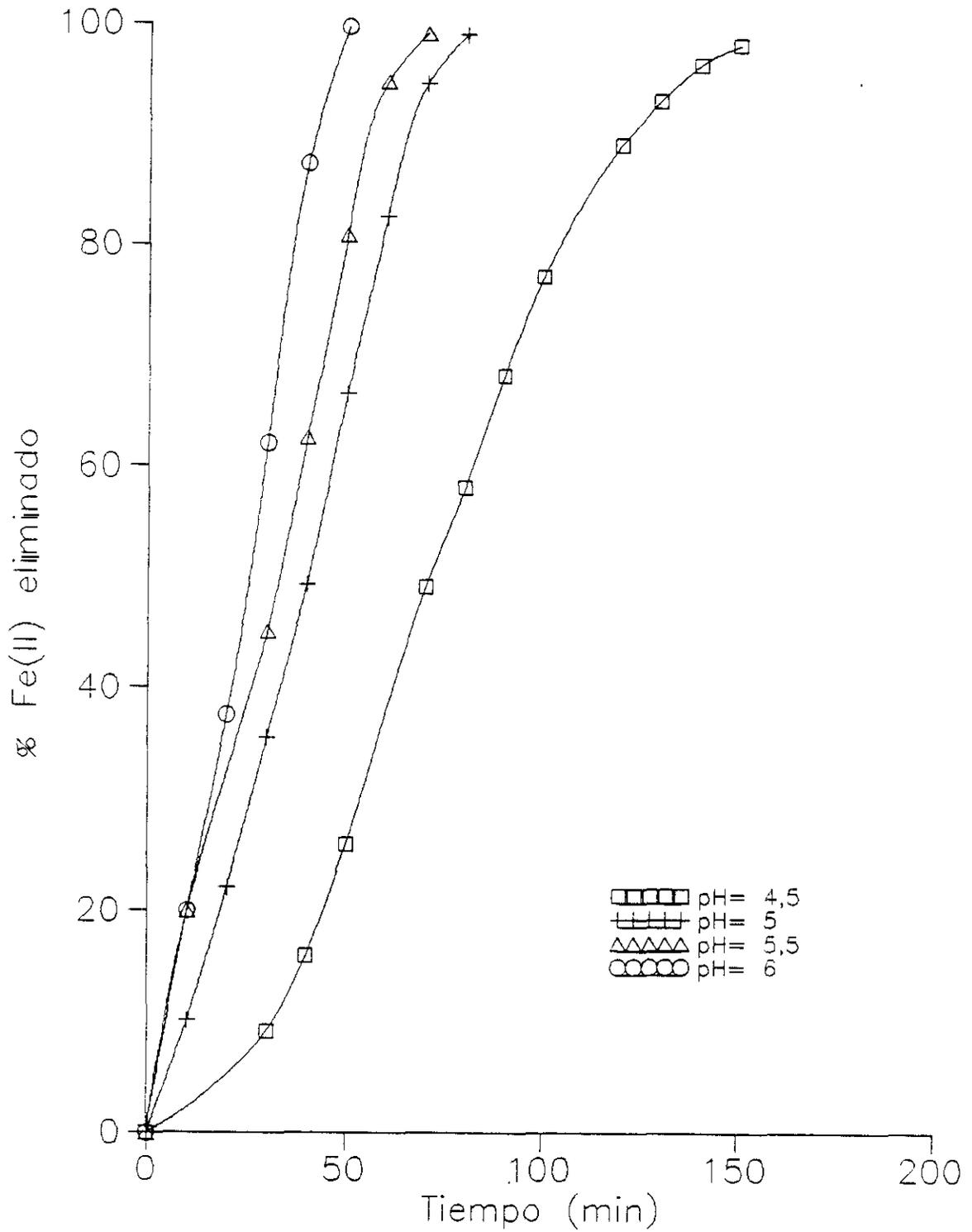


Figura III.4.- Evolución de la oxiprecipitación en los ensayos a 1000 rpm y 20 °C.

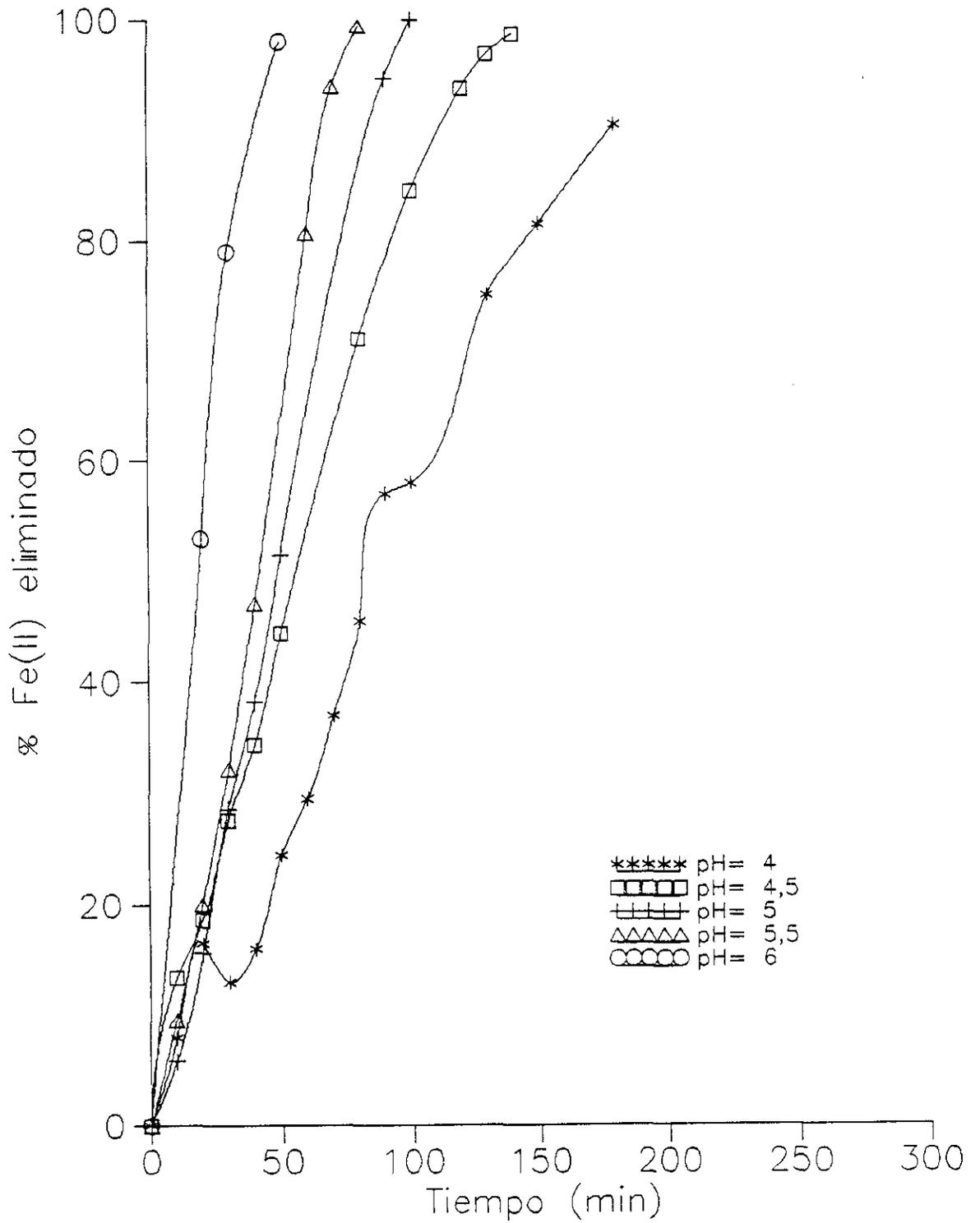


Figura III.5.- Evolución de la oxiprecipitación en los ensayos a 500 rpm y 45 °C.

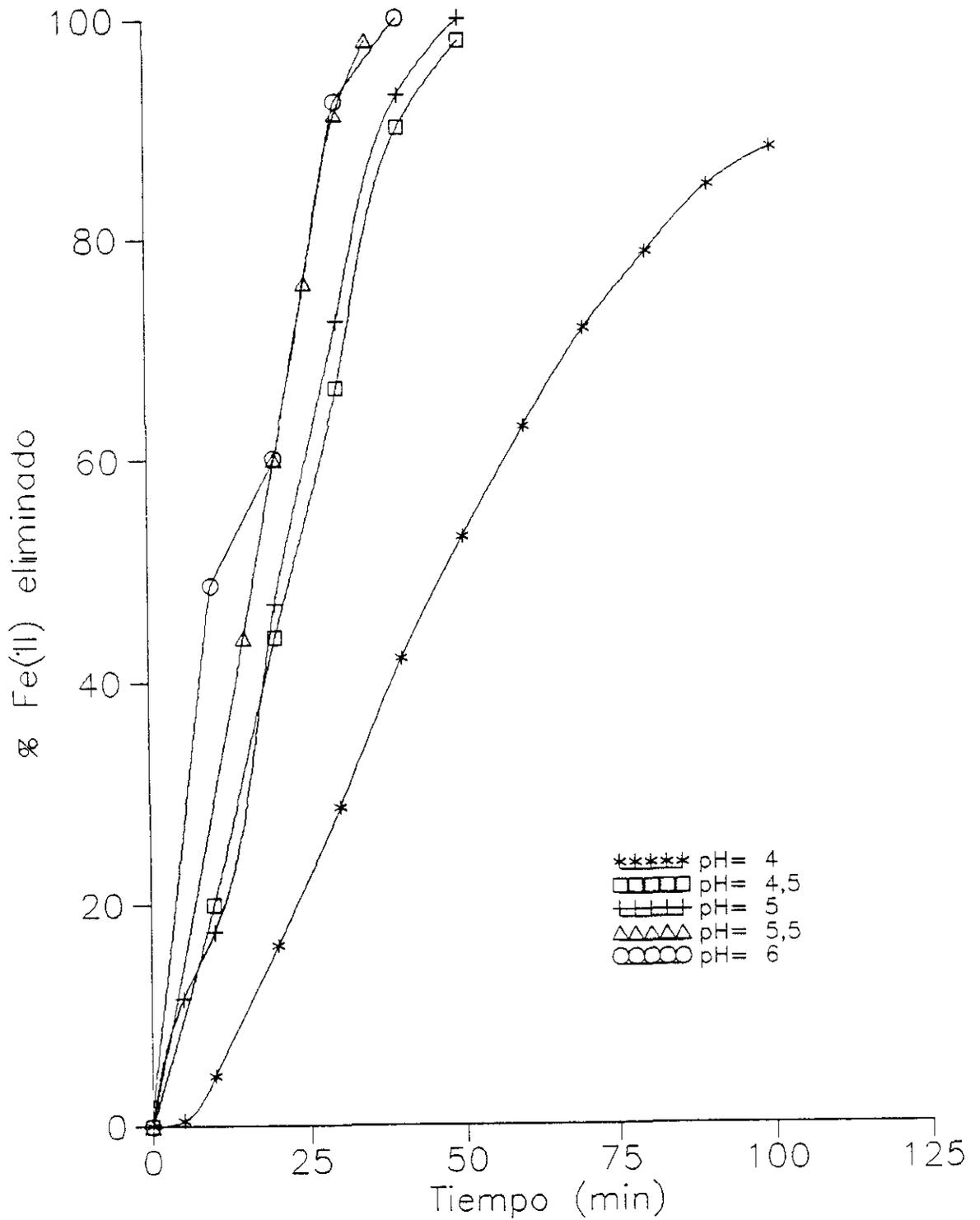


Figura III.6.- Evolución de la oxiprecipitación en los ensayos a 750 rpm y 45 °C.

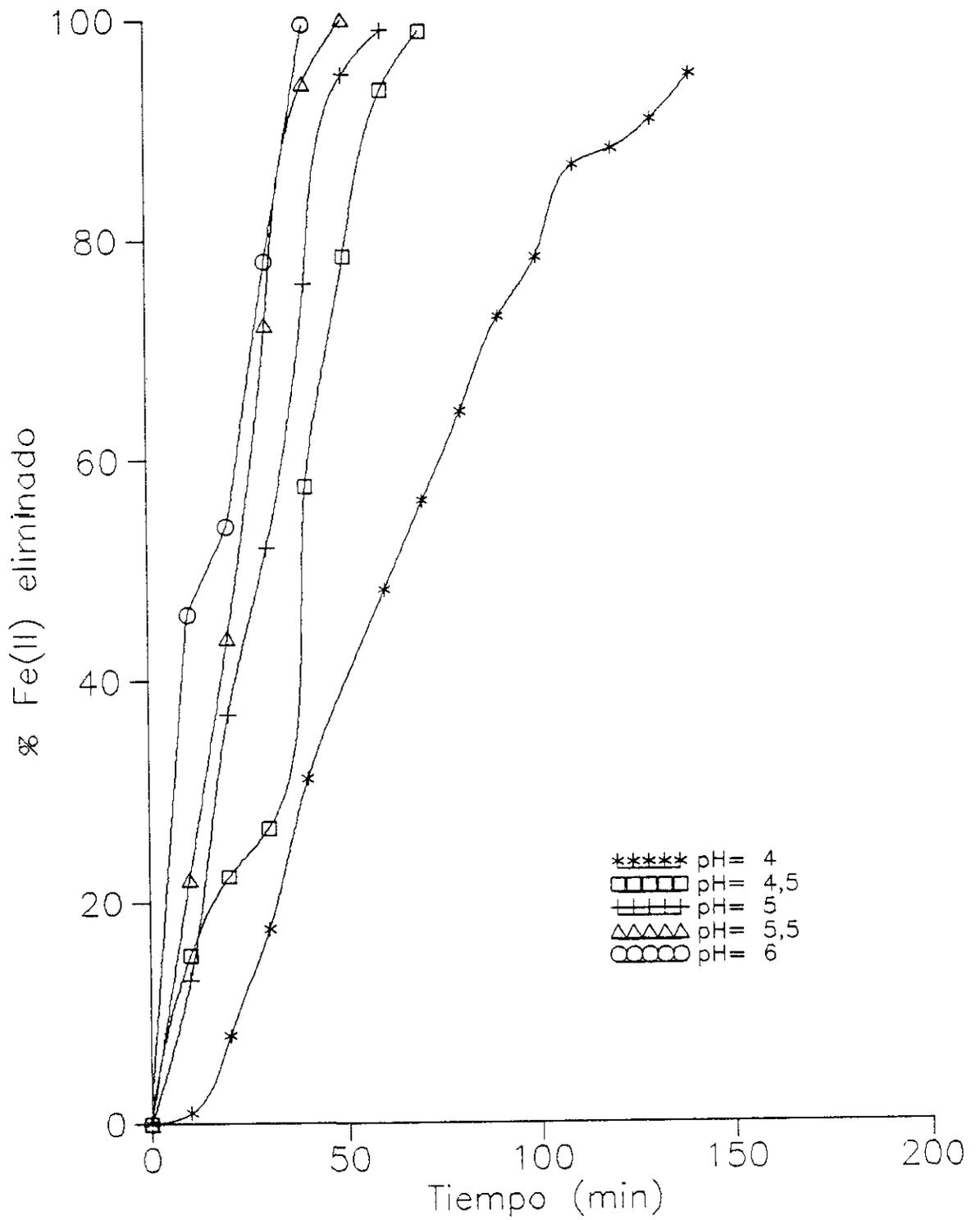


Figura III.7.- Evolución de la oxiprecipitación en los ensayos a 1000 rpm y 45 °C.

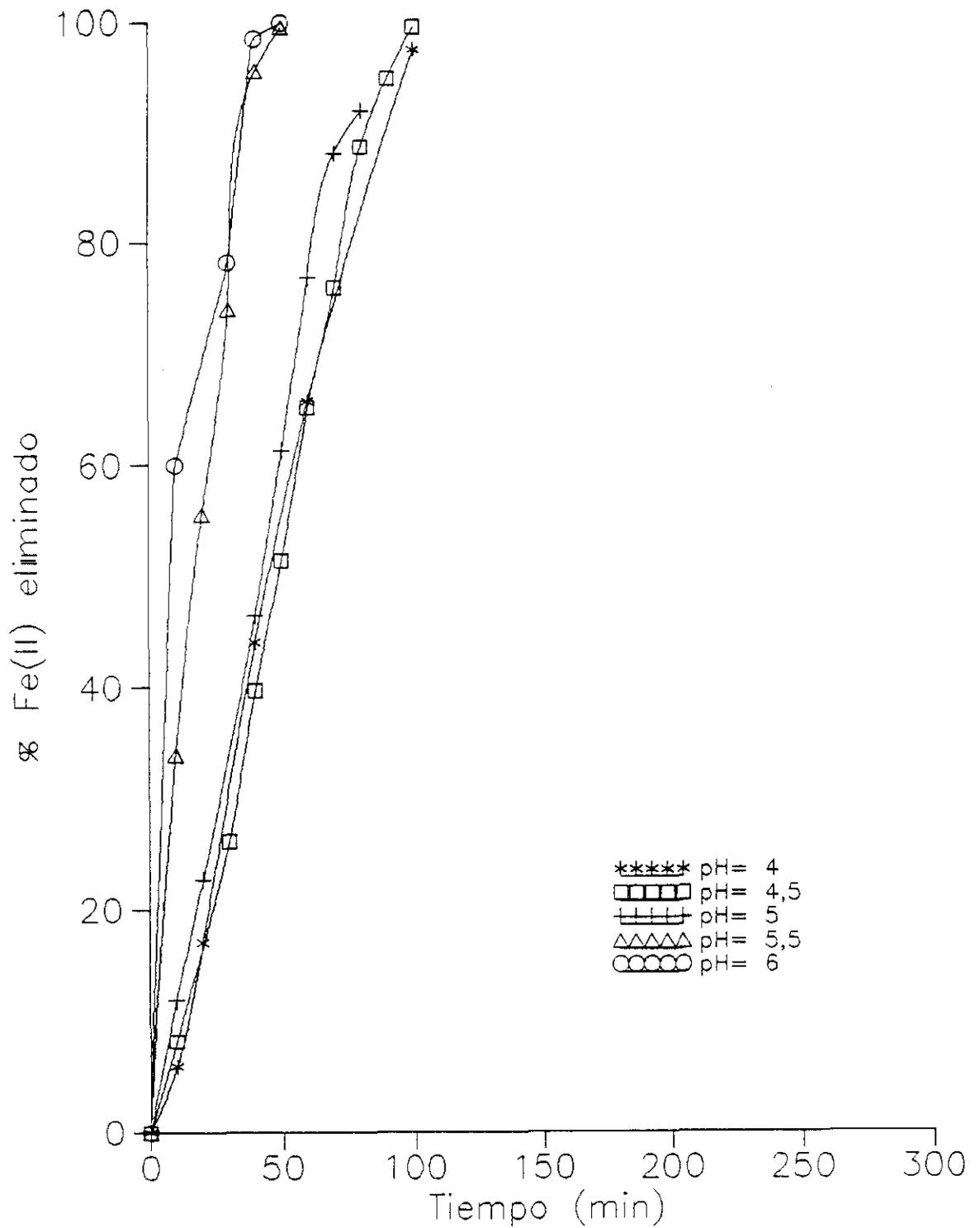


Figura III.8.- Evolución de la oxiprecipitación en los ensayos a 500 rpm y 70 °C.

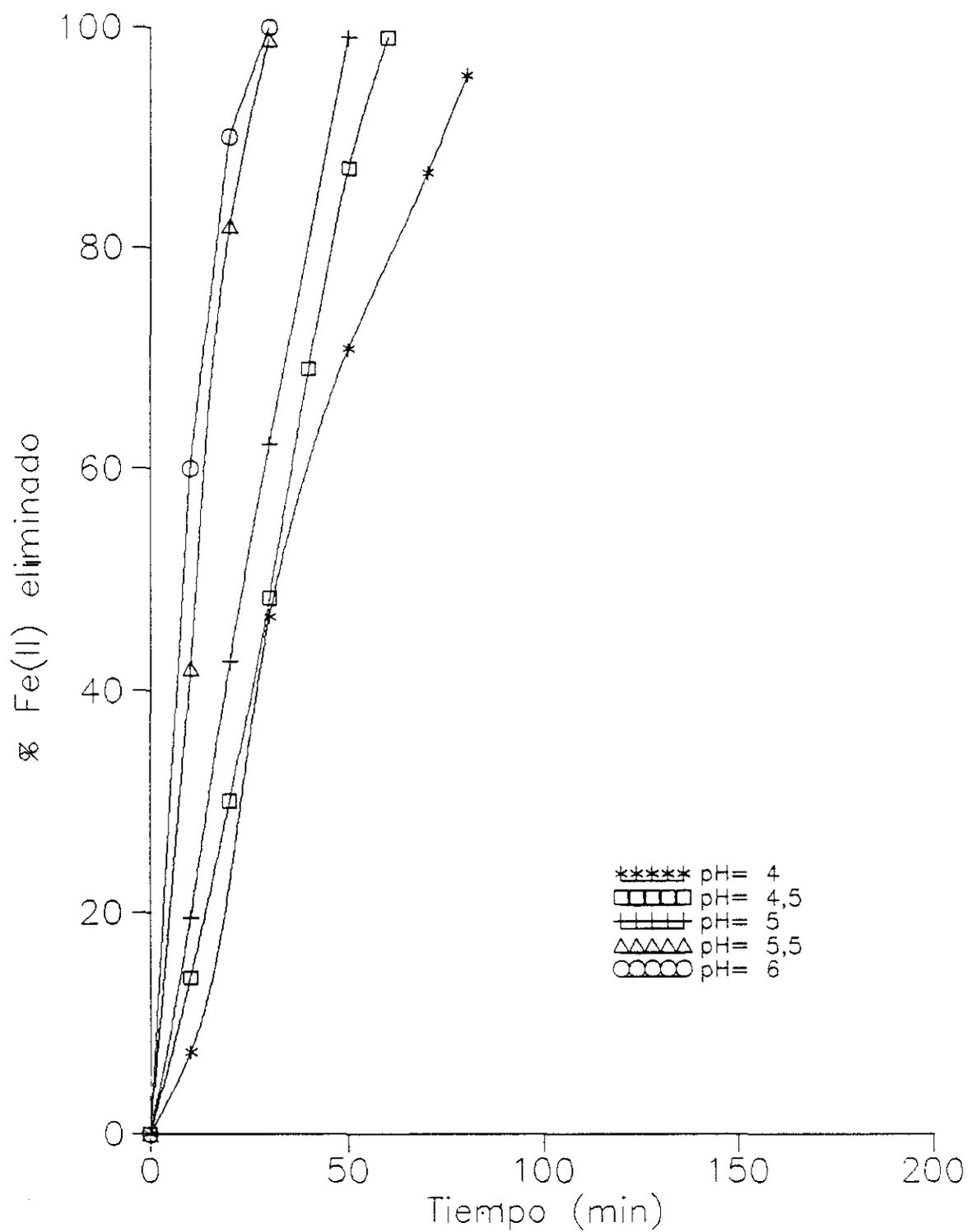


Figura III.9.- Evolución de la oxiprecipitación en los ensayos a 750 rpm y 70 °C.

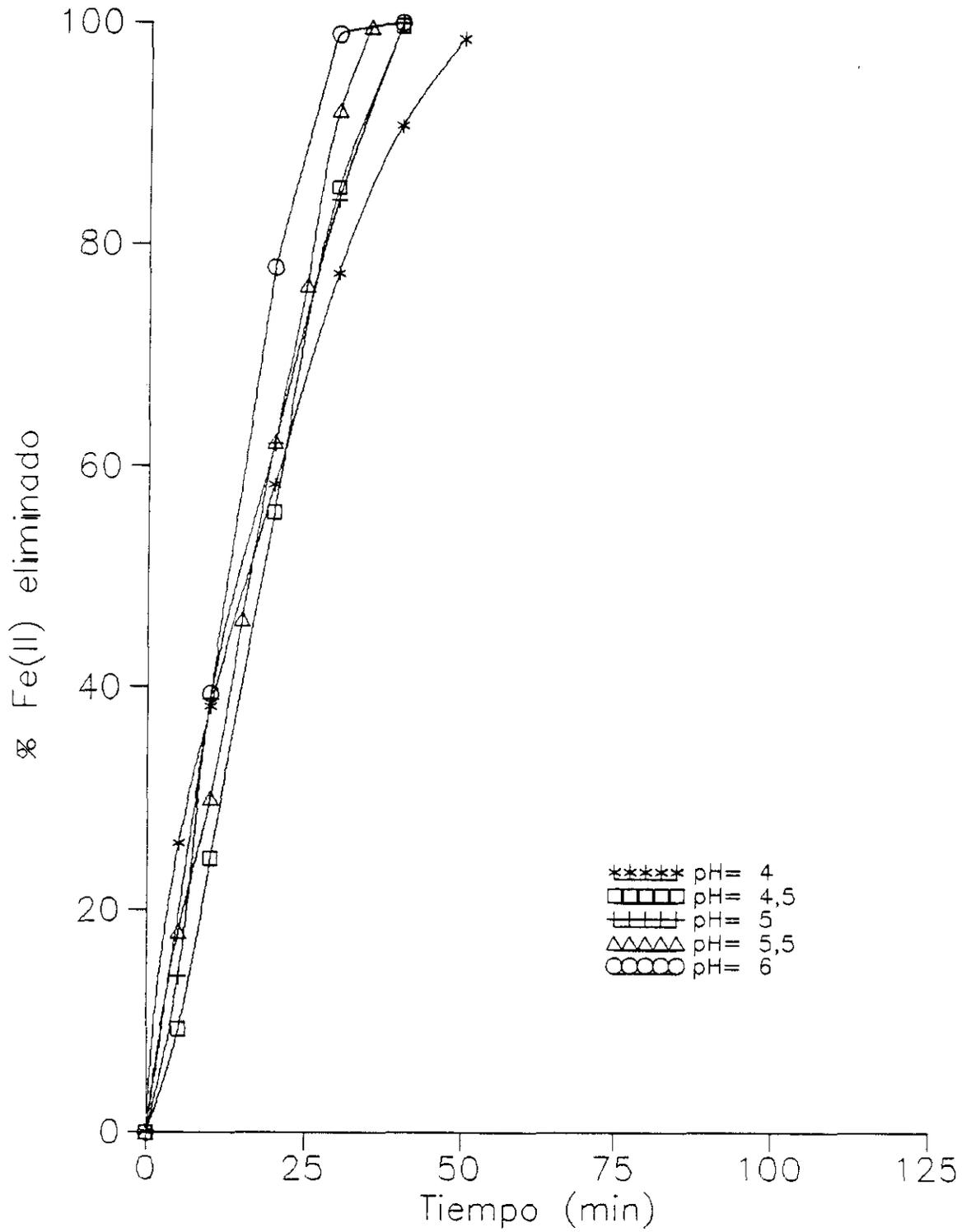


Figura III.10.- Evolución de la oxiprecipitación en los ensayos a 1000 rpm y 70 °C.

III.2.- CARACTERISTICAS PIGMENTARIAS DE LOS PRODUCTOS DE OXIPRECIPITACION.

Como se expuso en el apartado II.4.3 de esta memoria, las especificaciones que deben cumplir los óxidos de hierro para su aplicación como pigmentos en la industria de pinturas están relacionadas con las siguientes variables (ver tablas II.1 a II.5):

- Contenido de Fe^{+2} .
- Contenido de Fe^{+3} .
- Porcentaje de humedad y otras materias volátiles.
- Porcentaje en cenizas.
- Sulfatos solubles en ácido clorhídrico.
- Coloración debida a materia orgánica.

En la caracterización de nuestros productos no se han realizado las determinaciones del contenido en sulfatos y de la coloración debida a materia orgánica ya que estos productos no participan en la reacción.

III.2.1.- CARACTERISTICAS FISICAS DE LOS PRECIPITADOS.

A pesar de que las especificaciones que se exigen a los pigmentos de hierro serían las indicadas anteriormente, en este apartado se consideran aquellas otras propiedades físicas interesantes en el estudio de pigmentos para la fabricación de pinturas.

III.2.1.1.- Indice de absorción de aceite y de fluidez.

En la determinación de estos índices se sigue el método propuesto por la norma ASTM D 281-84 "Standard test method for oil absorption of pigments by spatula Rub-Out", que se refiere a la técnica de mezclado mecánico con espátula.

Se forma una pasta espesa por adición gota a gota de aceite de linaza a un pigmento que se está mezclando mecánicamente con una espátula. La cantidad de aceite requerida para producir el punto final se emplea para calcular el valor del índice de absorción de aceite

(I.A.A.). El valor del I.A.A. informa sobre la demanda de vehículo por el pigmento, cuando se utiliza como pasta de pintura.

El procedimiento que se debe seguir, según la norma ASTM, es el siguiente: se pesa 1 g. de pigmento seco y molido, y se lleva a una superficie plana. Se pesa una cantidad de aceite de linaza con precisión de 0.01 g; se añade gota a gota el aceite de linaza, a la vez que se va mezclando mecánicamente con una espátula. El test finaliza cuando se forma una pasta espesa que no se rompe. Se pesa a continuación la cantidad de aceite de linaza restante.

En la experimentación, el peso del aceite de linaza gastado se calculo a partir del volumen de aceite de linaza utilizado, añadido y medido con exactitud desde una bureta, y de su peso específico, calculado con precisión con un picnómetro en las condiciones del laboratorio. En cuanto al ensayo en sí, se tuvo en cuenta el empleo del máximo esfuerzo y el tiempo total empleado en su realización (20 a 25 min) con el fin de hacer los ensayos reproducibles.

A partir del peso de pigmento y del aceite de linaza utilizado se calcula el índice de absorción de aceite en gramos de aceite por cada 100 gramos de pigmento. Los valores obtenidos para cada una de las condiciones de oxiprecipitación del pigmento se muestran en la tabla III.48.

Si se continúa añadiendo aceite se llega al punto de fluidez, que es aquel en que la masa se desprende por sí sola de la espátula y al extenderse no conserva la forma. En la tabla III.49 se muestran los resultados experimentales obtenidos para este índice.

Tabla III.48.- Índice de absorción de aceite para los distintos productos de oxiprecipitación.

Condiciones de obtención del producto (T°C-pH-rpm)	Índice de absorción de aceite. (g/100 g).
20-4,5-500	145
20-4,5-750	156
20-4,5-1000	158
20-5-500	201
20-5-750	220
20-5-1000	211
20-5,5-500	125
20-5,5-750	127
20-5,5-1000	156
20-6-500	91
20-6-750	37
20-6-1000	44
45-4-500	126
45-4-750	131
45-4-1000	136
45-4,5-500	127
45-4,5-750	107
45-4,5-1000	89
45-5-500	109
45-5-750	89
45-5-1000	118
45-5,5-500	102
45-5,5-750	55
45-5,5-1000	53
45-6-500	43
45-6-750	37
45-6-1000	42
70-4-500	36
70-4-750	108
70-4-1000	66
70-4,5-500	73
70-4,5-750	61
70-4,5-1000	54
70-5-500	56
70-5-750	52
70-5-1000	58
70-5,5-500	55
70-5,5-750	47
70-5,5-1000	52
70-6-500	35
70-6-750	41
70-6-1000	57

Tabla III.49.- Índice de fluidez de aceite para los distintos productos de oxiprecipitación.

Condiciones de obtención del producto. (T°C-pH-rpm).	Índice de fluidez de aceite. (g/100 g).
20-4,5-500	240
20-4,5-750	244
20-4,5-1000	240
20-5-500	250
20-5-750	304
20-5-1000	338
20-5,5-500	329
20-5,5-750	324
20-5,5-1000	337
20-6-500	331
20-6-750	112
20-6-1000	136
45-4-500	253
45-4-750	247
45-4-1000	250
45-4,5-500	241
45-4,5-750	282
45-4,5-1000	220
45-5-500	290
45-5-750	249
45-5-1000	284
45-5,5-500	207
45-5,5-750	200
45-5,5-1000	211
45-6-500	121
45-6-750	164
45-6-1000	146
70-4-500	91
70-4-750	271
70-4-1000	118
70-4,5-500	240
70-4,5-750	164
70-4,5-1000	117
70-5-500	159
70-5-750	85
70-5-1000	108
70-5,5-500	110
70-5,5-750	127
70-5,5-1000	80
70-6-500	75
70-6-750	135
70-6-1000	79

III.2.2.- CARACTERISTICAS QUIMICAS DE LOS PRECIPITADOS.

III.2.2.1.- Contenido en Hierro.

En las especificaciones se exige una determinada concentración de hierro en el pigmento, tanto en forma ferrosa (Fe^{+2}) como en la forma férrica (Fe^{+3}).

Contenido en Fe^{+2} .- Para esta determinación se sigue la norma ASTM D 3872-86 "Standard test method for ferrous iron in iron oxides". Este método cubre el análisis cuantitativo de óxido ferroso por oxidación del ferroso a la forma férrica y valoración con dicromato potásico, empleando difenilamina como indicador. El método es aplicable a óxidos sintéticos y naturales de hierro negros, magnetitas o marrones, donde parte del contenido de hierro se encuentra en estado ferroso; es aplicable, así mismo, a óxidos de hierro donde el contenido de hierro ferroso se encuentre en un rango entre el 50 y el 0,2%.

El procedimiento operativo consiste en pesar de 0,5 a 0,001 g. de óxido que se transfiere a un erlenmeyer de 500 ml. que contenga 15 ml. de agua destilada. Se añade 15 ml. de HCl (1:1), y se calienta en una placa hasta disolución completa, poniendo atención a que la calefacción se realice por debajo de la temperatura de ebullición. A continuación se añade 30 ml. de solución de ácido sulfúrico-fosfórico y posteriormente 60 ml. de agua destilada y se enfría en agua durante 5 min. Para valorar con dicromato potásico se añaden 5 gotas de indicador.

El porcentaje de FeO o Fe(II) en la muestra se calculan mediante las expresiones:

$$\% \text{ FeO} = (V \times F \times 1.2865 \times 100 / S)$$

$$\% \text{ Fe(II)} = (V \times F \times 100 / S)$$

donde:

V, es el volumen de dicromato potásico empleado, en ml,

F, es el título del dicromato en g de Fe/ml, y,

S, el peso de la muestra en g.

En la tabla III.50 se presentan los resultados del contenido de Fe^{+2} para los distintos productos de oxiprecipitación.

Tabla III.50.- Contenido de Fe⁺² en los productos de oxiprecipitación.

Condiciones de obtención del producto. (T°C-pH-rpm).	Contenido Fe ⁺² (%).
20-4,5-500	0,06
20-4,5-750	1,10
20-4,5-1000	0,06
20-5-500	0,20
20-5-750	0,10
20-5-1000	0,20
20-5,5-500	0,20
20-5,5-750	0,10
20-5,5-1000	0,10
20-6-500	0,10
20-6-750	5,30
20-6-1000	5,10
45-4-500	0,05
45-4-750	0,05
45-4-1000	1,10
45-4,5-500	0,05
45-4,5-750	0,05
45-4,5-1000	0,10
45-5-500	0,50
45-5-750	0,10
45-5-1000	0,10
45-5,5-500	5,00
45-5,5-750	5,80
45-5,5-1000	3,40
45-6-500	9,80
45-6-750	5,90
45-6-1000	7,00
70-4-500	14,5
70-4-750	0,16
70-4-1000	13,40
70-4,5-500	1,40
70-4,5-750	8,70
70-4,5-1000	13,0
70-5-500	4,80
70-5-750	15,6
70-5-1000	13,9
70-5,5-500	13,2
70-5,5-750	6,60
70-5,5-1000	15,2
70-6-500	14,3
70-6-750	12,4
70-6-1000	15,0

Contenido en Fe^{+3} .- Se sigue la norma ASTM D 50-81 "Standard methods of chemical analysis of yellow, orange, red, and brown pigments containing iron and manganese", que cubre los procedimientos de análisis químicos de pigmentos de óxido de hierro. El cálculo del Fe^{+3} se realiza de modo indirecto, analizando el hierro total de la muestra, y restando los resultados del análisis del Fe^{+2} .

El procedimiento a seguir consiste en pesar de 0.3 a 1 g. de pigmento y llevarlo a calcinación en un crisol de porcelana. Se transfiere a un erlenmeyer de 500 ml. y se añade 25 ml. de HCl ($d=1.19$). Se calienta el erlenmeyer a 80-90 °C hasta que las manchas oscuras desaparezcan en el residuo insoluble. La adición de unas gotas de SnCl_2 puede indicar mediante una coloración clara, que el hierro está disuelto. Después de un período de reposo, se añade de 25 a 50 ml. de agua y se calienta a ebullición, agitando vigorosamente. Posteriormente se añade lentamente solución de SnCl_2 , mientras se encuentra en ebullición, hasta que quede incolora; se añade entonces 2 ó 3 gotas de SnCl_2 en exceso. Se deja de calentar con agitación, y se añaden 200 ml. de agua fría, y 15 ml. de Cl_2Hg bruscamente, dejando en reposo de 3 a 5 min. Pasado este tiempo se añade 15 ml. de mezcla de sulfúrico-fosfórico y 3 gotas de solución indicadora de difenilamina. Se valora con solución de dicromato potásico. Los resultados obtenidos se muestran en la tabla III.51.

Tabla III.51.- Contenido de Fe³⁺ en los productos de oxiprecipitación.

Condiciones de obtención del producto. (T°C-pH-rpm).	Contenido Fe ³⁺ (%).
20-4,5-500	70,1
20-4,5-750	71,6
20-4,5-1000	70,0
20-5-500	70,0
20-5-750	70,2
20-5-1000	70,6
20-5,5-500	72,6
20-5,5-750	70,4
20-5,5-1000	69,8
20-6-500	69,9
20-6-750	66,2
20-6-1000	67,5
45-4-500	70,4
45-4-750	70,5
45-4-1000	69,5
45-4,5-500	70,4
45-4,5-750	70,5
45-4,5-1000	68,9
45-5-500	70,6
45-5-750	70,1
45-5-1000	69,5
45-5,5-500	66,5
45-5,5-750	65,9
45-5,5-1000	68,0
45-6-500	65,1
45-6-750	66,8
45-6-1000	65,0
70-4-500	59,8
70-4-750	70,1
70-4-1000	61,0
70-4,5-500	68,9
70-4,5-750	63,7
70-4,5-1000	61,4
70-5-500	66,4
70-5-750	58,8
70-5-1000	60,0
70-5,5-500	59,8
70-5,5-750	66,4
70-5,5-1000	59,6
70-6-500	60,3
70-6-750	61,2
70-6-1000	59,2

III.2.2.2.- Contenido en Humedad y otras Materias Volátiles.

Esta determinación se ha realizado siguiendo la norma ASTM D 280-81 "Standard test methods for hygroscopic moisture (and other matter volatile under test conditions) in pigments". Este ensayo solo es posible con pigmentos que no se descompongan a 110 °C.

El procedimiento consiste en pesar de 3 a 5 g. de pigmento, y mantenerlo en una estufa a 105-110 °C durante 2 h. Se calcula el porcentaje de pérdidas como porcentaje de humedad y otras materias volátiles. En la tabla III.52 se presentan los resultados obtenidos.

Tabla III.52.- Contenido en humedad y otras materias volátiles de los productos de oxiprecipitación.

Condiciones de obtención del producto. (T°C-pH-rpm).	Contenido Agua (%).
20-4,5-500	3,81
20-4,5-750	4,45
20-4,5-1000	4,63
20-5-500	2,30
20-5-750	2,40
20-5-1000	3,31
20-5,5-500	1,28
20-5,5-750	1,86
20-5,5-1000	2,12
20-6-500	1,42
20-6-750	0,21
20-6-1000	0,51
45-4-500	1,82
45-4-750	2,10
45-4-1000	2,49
45-4,5-500	1,19
45-4,5-750	1,15
45-4,5-1000	0,86
45-5-500	1,26
45-5-750	1,25
45-5-1000	1,50
45-5,5-500	0,41
45-5,5-750	0,46
45-5,5-1000	0,45
45-6-500	0,36
45-6-750	0,10
45-6-1000	2,86
70-4-500	0,19
70-4-750	0,91
70-4-1000	0,23
70-4,5-500	0,52
70-4,5-750	0,48
70-4,5-1000	0,28
70-5-500	0,39
70-5-750	0,15
70-5-1000	0,44
70-5,5-500	0,07
70-5,5-750	0,16
70-5,5-1000	0,08
70-6-500	0,04
70-6-750	0,05
70-6-1000	0,14

III.2.2.3.- Contenido en Volátiles y Cenizas.

Para calcular este parámetro se utiliza el método descrito en la norma ASTM D 1208-84 "Standard test method for common properties of certain pigments".

Se toma una muestra de 5 g. de pigmento que se secan durante 2 h. a 105 °C. Posteriormente se transfiere 1 g. de pigmento seco a un crisol, y se mantiene durante 20 min. a 900-1000 °C. Se enfría en un desecador, y se calienta de nuevo durante 10 min. a 900-1000 °C. Tras enfriarse la muestra, se pesa de nuevo para conocer la pérdida de peso.

El porcentaje de pérdidas por volátiles y el de cenizas se calculan mediante las expresiones:

$$L = (Lw / S) \times 100$$

$$A = (Wa / S) \times 100$$

donde:

Lw, es la pérdida de peso en calcinación, en g.,

S, es el peso de la muestra, en g.,

Wa, es el peso de las cenizas, en g.,

L, son las pérdidas por calcinación, en %, y

A, son las cenizas, en %.

El contenido en volátiles se calcula mediante la diferencia de peso entre la muestra sometida a secado durante 2 horas a 105 °C y la muestra calcinada a 900 °C. En las tablas III.53, III.54 y III.55 se presentan los resultados obtenidos.

Tabla III.53.- Contenido en volátiles de los distintos productos de oxiprecipitación.

Condiciones de obtención del producto. (T°C-pH-rpm).	Contenido en volátiles (%).
20-4,5-500	3,81
20-4,5-750	4,45
20-4,5-1000	4,63
20-5-500	2,30
20-5-750	2,40
20-5-1000	3,31
20-5,5-500	1,04
20-5,5-750	1,86
20-5,5-1000	2,12
20-6-500	1,10
20-6-750	0,21
20-6-1000	0,51
45-4-500	1,82
45-4-750	2,10
45-4-1000	2,49
45-4,5-500	1,19
45-4,5-750	1,15
45-4,5-1000	0,86
45-5-500	1,26
45-5-750	1,25
45-5-1000	1,50
45-5,5-500	0,41
45-5,5-750	0,46
45-5,5-1000	0,45
45-6-500	0,36
45-6-750	0,10
45-6-1000	3,16
70-4-500	4,90
70-4-750	0,91
70-4-1000	0,23
70-4,5-500	0,52
70-4,5-750	0,48
70-4,5-1000	0,28
70-5-500	0,39
70-5-750	0,00
70-5-1000	0,44
70-5,5-500	0,00
70-5,5-750	0,16
70-5,5-1000	0,00
70-6-500	0,00
70-6-750	0,00
70-6-1000	0,00

Tabla III.54.- Pérdidas por calcinación de los distintos productos de oxiprecipitación.

Condiciones de obtención del producto. (T°C-pH-rpm).	Pérdidas en ignición (%).
20-4,5-500	15,31
20-4,5-750	15,39
20-4,5-1000	15,54
20-5-500	13,15
20-5-750	13,94
20-5-1000	14,26
20-5,5-500	12,10
20-5,5-750	12,71
20-5,5-1000	12,90
20-6-500	12,67
20-6-750	0,87
20-6-1000	2,70
45-4-500	12,56
45-4-750	12,72
45-4-1000	13,23
45-4,5-500	11,83
45-4,5-750	12,23
45-4,5-1000	21,37
45-5-500	11,06
45-5-750	12,15
45-5-1000	11,73
45-5,5-500	6,76
45-5,5-750	4,39
45-5,5-1000	29,84
45-6-500	0,65
45-6-750	3,59
45-6-1000	6,02
70-4-500	0,68
70-4-750	11,22
70-4-1000	0,93
70-4,5-500	9,94
70-4,5-750	4,85
70-4,5-1000	1,12
70-5-500	5,52
70-5-750	0,00
70-5-1000	0,49
70-5,5-500	0,00
70-5,5-750	0,69
70-5,5-1000	0,00
70-6-500	0,00
70-6-750	0,00
70-6-1000	0,00

Tabla III.55.- Contenido en cenizas de los distintos productos de oxiprecipitación.

Condiciones de obtención del producto. (T°C-pH-rpm).	Contenido en cenizas (%).
20-4,5-500	84,69
20-4,5-750	84,61
20-4,5-1000	84,46
20-5-500	86,85
20-5-750	86,06
20-5-1000	85,74
20-5,5-500	87,90
20-5,5-750	87,29
20-5,5-1000	87,10
20-6-500	87,33
20-6-750	99,13
20-6-1000	97,30
45-4-500	87,42
45-4-750	87,28
45-4-1000	86,77
45-4,5-500	88,17
45-4,5-750	87,77
45-4,5-1000	78,63
45-5-500	88,94
45-5-750	87,85
45-5-1000	88,26
45-5,5-500	93,24
45-5,5-750	95,61
45-5,5-1000	70,16
45-6-500	99,35
45-6-750	96,41
45-6-1000	93,97
70-4-500	99,32
70-4-750	88,78
70-4-1000	99,07
70-4,5-500	90,06
70-4,5-750	95,15
70-4,5-1000	98,88
70-5-500	94,48
70-5-750	100,00
70-5-1000	99,51
70-5,5-500	100,00
70-5,5-750	99,31
70-5,5-1000	100,00
70-6-500	100,00
70-6-750	100,00
70-6-1000	100,00

III.2.3.- ELABORACION DE LA PASTA DE PINTURA.

La elaboración de la pasta de pintura se llevo a cabo en un "Sand Mill", mediante un proceso por cargas para cada producto. El esquema del equipo utilizado puede verse en la figura III.11.

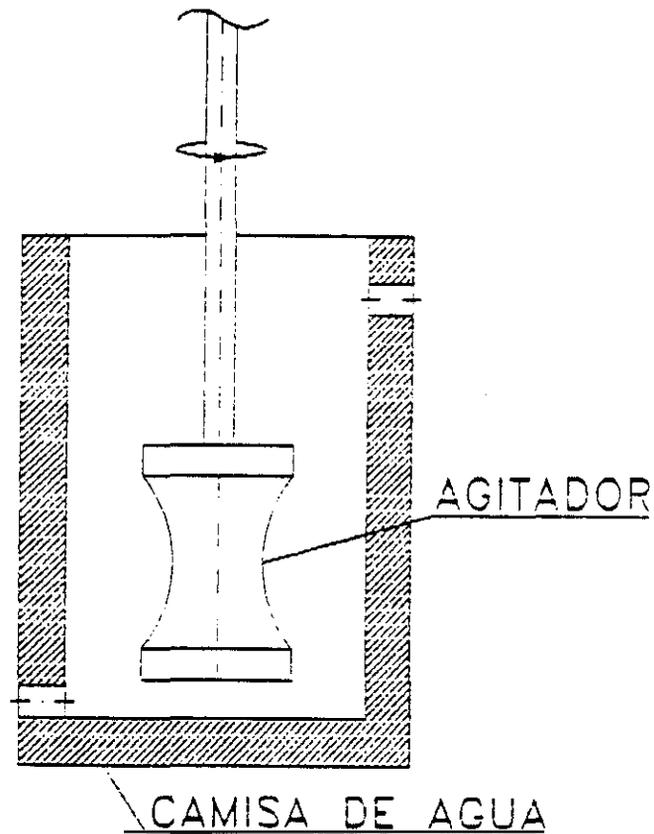


Figura III.11 Esquema del Sand Mill para la elaboración de la pasta de pintura

El proceso de dispersión de los componentes se realiza durante 20 minutos con lo cual se consigue una finura de molienda, mojado, separación de partículas y la estabilización adecuada de la dispersión.

La formulación empleada consta de 25 gramos de pigmento, 25 gramos de resina (resina alquídica modificada al 50% con aceite de linaza, con un contenido de sólidos de un 50%), 15-25 gramos de xileno como disolvente, y como aditivos utilizamos 0.2 gramos de naftenato de plomo y 0.1 gramos de naftenato de cobalto como secantes en profundidad y superficie, respectivamente, y 0.6 gramos de lecitina de soja por sus propiedades como humectante.

La operación se inicia con la carga al reactor de todos los componentes base de la molienda, excepto los secantes, y se añade 65 gramos de bolas de vidrio como agente de molienda. Tras 15 minutos de dispersión se añaden los secantes, y transcurridos 20 minutos se da por finalizada la operación de dispersión, obteniendo la pasta de pintura correspondiente al pigmento utilizado.

Posteriormente, se realiza un ajuste de la viscosidad, mediante el empleo de xileno, para conseguir la viscosidad adecuada que permita el empleo de una pistola para la aplicación de las pinturas en las chapas y cartulinas, necesarias para realizar los distintos ensayos de caracterización que se describen a continuación.

III.2.4.- CARACTERISTICAS DE LA PINTURA.

III.2.4.1.- Color.

La medición del color de las pinturas realizadas a partir de los productos de oxiprecipitación obtenidos se realiza con un fotocolorímetro triestímulos Micro Color Dr. Langer, que utiliza como iluminante standard la luz normalizada D65 obtenida a partir de una lámpara flash xenon. Usando una iluminación difusa, con una geometría de medición $d/8^\circ$ según la norma DIN-5033, se realiza la medida tricromática según el sistema de valencia normalizado 10° , que sigue esta misma norma. En la figura III.12 se puede observar el principio de medición del Micro Color.

Los resultados experimentales se presentan en la tabla III.56.

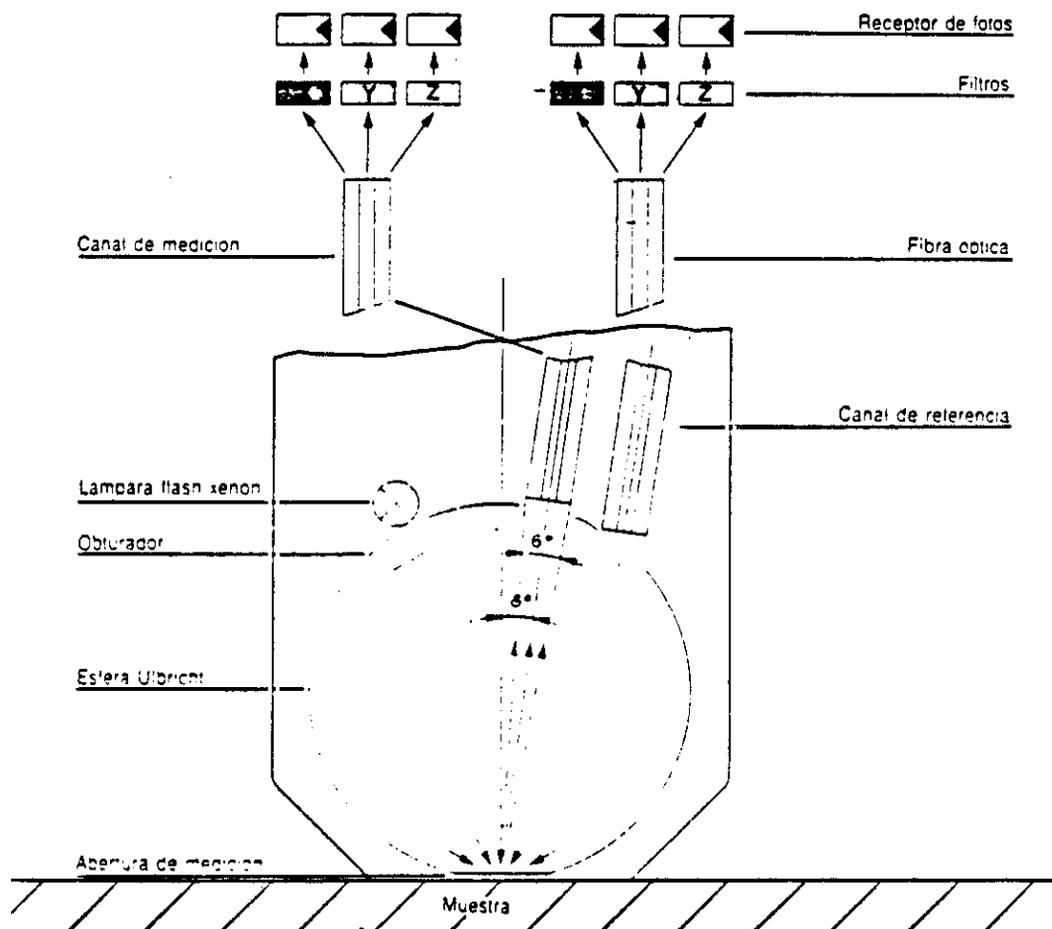


Figura III.12.- Esquema del principio de medición del Micro Color.

Tabla III.56.- Datos colorimétricos experimentales de las pinturas fabricadas con los productos de oxiprecipitación.

Condiciones de obtencion del producto. (T°C-pH-rpm).	XCIE	YCIE	ZCIE
20-4,5-500	0.506	0.383	0.111
20-4,5-750	0.510	0.374	0.116
20-4,5-1000	0.513	0.371	0.116
20-5-500	0.422	0.341	0.237
20-5-750	0.506	0.378	0.116
20-5-1000	0.502	0.371	0.127
20-5,5-500	0.455	0.370	0.175
20-5,5-750	0.490	0.381	0.129
20-5,5-1000	0.415	0.357	0.228
20-6-500	0.478	0.387	0.135
20-6-750	0.326	0.344	0.330
20-6-1000	0.331	0.345	0.324
45-4-500	0.477	0.364	0.159
45-4-750	0.424	0.361	0.215
45-4-1000	0.446	0.352	0.202
45-4,5-500	0.439	0.315	0.246
45-4,5-750	0.480	0.384	0.136
45-4,5-1000	0.464	0.380	0.156
45-5-500	0.432	0.379	0.189
45-5-750	0.458	0.380	0.162
45-5-1000	0.393	0.372	0.235
45-5,5-500	0.327	0.346	0.301
45-5,5-750	0.317	0.338	0.345
45-5,5-1000	0.335	0.346	0.319
45-6-500	0.314	0.334	0.352
45-6-750	0.324	0.341	0.335
45-6-1000	0.327	0.342	0.331
70-4-500	0.310	0.328	0.362
70-4-750	0.459	0.373	0.168
70-4-1000	0.319	0.331	0.350
70-4,5-500	0.395	0.635	0.240
70-4,5-750	0.309	0.335	0.356
70-4,5-1000	0.307	0.331	0.362
70-5-500	0.314	0.335	0.351
70-5-750	0.308	0.333	0.359
70-5-1000	0.310	0.329	0.361
70-5,5-500	0.312	0.335	0.351
70-5,5-750	0.331	0.345	0.324
70-5,5-1000	0.310	0.325	0.365
70-6-500	0.314	0.336	0.350
70-6-750	0.318	0.339	0.343
70-6-1000	0.310	0.333	0.357

III.2.4.2. - Poder Cubriente.

La determinación del poder cubriente se realiza siguiendo la norma ASTM D 344-89, "standard test method for relative hiding power of paints", que permite la determinación del poder cubriente relativo de películas secas.

Debido a que el ojo humano no distingue el color del sustrato cuando la relación de contraste de una película de pintura es superior al 98%, se considera que la pintura tiene un buen poder cubriente cuando se alcanza este porcentaje.

Así, de acuerdo con la observación de Fell, según el cual la relación de contraste es función lineal del inverso de espesor de película, podemos conocer cuando se alcanza el poder cubriente por extrapolación o interpolación del espesor mínimo cubriente con el que se alcanza el 98% de la relación de contraste en diagramas donde se representan los distintos valores de la inversa del espesor frente a sus correspondientes relaciones de contraste.

Las medidas se realizan sobre cartulinas normalizadas de fondo blanco y negro, para diferentes espesores de película que se determinan mediante un medidor de espesor, calculando el valor de la reflectancia sobre cada uno de los sectores (Y_B y Y_N , respectivamente), utilizando el fotocolorímetro descrito anteriormente. Los resultados experimentales se presentan en la tabla III.57.

Tabla III.57. - Resultados de espesores, relaciones de contraste y poder cubriente para las pinturas fabricadas con los productos de oxiprecipitación.

Condiciones de obtencion. (T°C-pH-rpm).	espesores en μ de película.				relación de contraste en % YN/YB.				Poder cubriente en μ .
	1	2	3	4	1	2	3	4	YN/YB = .98
20-4,5-500	19	19	37	38	93	83	99	93	37
20-4,5-750	14	16	19	22	90	90	92	99	23
20-4,5-1000	19	24	32	45	84	84	85	100	45
20-5-500	22	24	36	48	89	96	97	100	45
20-5-750	10	18	27	29	68	76	99	98	27
20-5-1000	10	15	19	43	29	45	54	94	103
20-5,5-500	5	18	19	28	28	73	56	100	28
20-5,5-750	9	16	19	33	51	60	85	100	33
20-5,5-1000	14	18	22	47	43	64	89	98	38
20-6-500	16	17	21	39	79	77	99	100	21
20-6-750	3	3	4	5	93	95	98	98	5
20-6-1000	2	3	4	10	94	88	98	99	10
45-4-500	17	23	28	55	39	63	92	100	33
45-4-750	17	27	39	48	50	76	90	97	51
45-4-1000	8	11	20	45	22	33	54	90	--
45-4,5-500	15	18	20	49	54	47	97	99	24
45-4,5-750	12	15	18	31	55	86	92	100	24
45-4,5-1000	8	10	18	26	34	61	92	100	20
45-5-500	14	15	29	32	55	69	90	100	31
45-5-750	12	16	17	25	66	84	91	99	23
45-5-1000	16	16	17	22	70	99	55	90	26
45-5,5-500	10	13	14	15	85	90	100	100	14
45-5,5-750	11	17	21	25	41	75	90	100	25
45-5,5-1000	4	6	10	10	69	98	100	100	6
45-6-500	5	8	12	13	72	99	89	97	14
45-6-750	7	9	9	12	50	74	96	98	11
45-6-1000	8	13	15	17	52	82	96	100	17
70-4-500	11	12	14	21	97	57	65	92	25
70-4-750	12	15	18	26	63	86	93	100	19
70-4-1000	7	9	13	15	91	98	99	99	14
70-4,5-500	20	24	25	31	62	87	100	100	25
70-4,5-750	10	12	13	20	61	99	85	100	13
70-4,5-1000	4	14	16	18	37	80	93	100	18
70-5-500	10	13	16	16	70	93	90	98	16
70-5-750	8	9	11	20	65	29	81	100	20
70-5-1000	14	15	18	19	64	67	85	98	20
70-5,5-500	5	8	10	12	75	95	100	98	11
70-5,5-750	8	9	10	11	70	98	98	99	10
70-5,5-1000	10	15	20	25	42	93	97	100	18
70-6-500	5	7	9	11	55	80	98	100	9
70-6-750	8	9	10	12	88	100	97	98	11
70-6-1000	8	10	12	16	58	72	93	92	16

III.2.4.3.- Dureza.

La dureza de las películas se determina siguiendo la norma ASTM D 4366-87, que describe el uso del analizador pendular Damping en la determinación de la dureza de películas aplicadas sobre superficies rígidas de metal.

Existen dos métodos de análisis: el del péndulo Köning y el del péndulo Persoz. Su diferencia estriba en que el primero mide el tiempo en el que el péndulo pasa de oscilar entre los 6° y los 3°, y en el segundo entre los 12° y los 4°. Este tiempo indica la dureza de la película. Los dos métodos tienen una buena sensibilidad para determinar diferentes durezas en recubrimientos donde la dureza se defina como una resistencia a la deformación y, ambos, siguen el principio de que la amplitud de las oscilaciones decrece más rápidamente en superficies más blandas. El procedimiento Persoz tiene mayor capacidad de discriminación que el Köning para recubrimientos blandos, pero no debe utilizarse para superficies duras, pues en estas la tendencia es a deslizar debido al bajo coeficiente de fricción. Las medidas experimentales se realizaron mediante el método Persoz.

El péndulo consta de un plato móvil donde, una vez apoyada la chapa, esta se eleva dejando el péndulo, que reposaba en un soporte, únicamente apoyado sobre la chapa. Este apoyo se realiza a través de dos bolas de acero de $8 \pm 0,005$ mm de diámetro y dureza 59 HRC. A continuación se lleva el péndulo a una posición normalizada a 12° respecto a la vertical, y mediante un mecanismo de disparo se pone en movimiento conectándose a la vez un cronómetro. Una célula situada en la posición a 4° de la vertical, y en la zona barrida por el péndulo en su movimiento, permite la detención del cronómetro al oscilar con menor amplitud. En la tabla III.58 se presentan los resultados experimentales obtenidos en este ensayo.

Tabla III.58.- Resultados experimentales de dureza Persoz para las pinturas fabricadas con los productos de oxiprecipitación.

Condiciones de obtención del producto. (T°C-pH-rpm).	Dureza Persoz (sg).
20-4,5-500	138
20-4,5-750	101
20-4,5-1000	78
20-5-500	43
20-5-750	124
20-5-1000	83
20-5,5-500	57
20-5,5-750	92
20-5,5-1000	40
20-6-500	77
20-6-750	191
20-6-1000	231
45-4-500	69
45-4-750	33
45-4-1000	32
45-4,5-500	119
45-4,5-750	66
45-4,5-1000	85
45-5-500	61
45-5-750	99
45-5-1000	96
45-5,5-500	144
45-5,5-750	96
45-5,5-1000	104
45-6-500	130
45-6-750	97
45-6-1000	133
70-4-500	52
70-4-750	96
70-4-1000	65
70-4,5-500	57
70-4,5-750	88
70-4,5-1000	85
70-5-500	121
70-5-750	73
70-5-1000	76
70-5,5-500	69
70-5,5-750	113
70-5,5-1000	53
70-6-500	67
70-6-750	129
70-6-1000	38

III.2.4.4.- Adherencia.

La adherencia se determina siguiendo la norma ASTM 3359-87 "Standard test methods for measuring adhesion by tape test". Esta norma cubre los procedimientos para apreciar la adhesión de películas de recubrimientos a sustratos metálicos mediante aplicación de presión con una cinta adhesiva, y posterior levantamiento sobre cortes realizados sobre la película. Los cortes se realizan con un rayador S/DIN 53151 e INTA 16 02 99, provisto de un disco con múltiples cuchillas (6 cuchillas, con 1 mm de distancia entre ellas).

La determinación se realiza sobre una placa con una superficie plana y rígida, haciendo cortes paralelos con un espaciado entre ellos de 1 mm en películas de espesores inferiores a 50 micras, y 2 mm para espesores mayores. Los cortes se realizan ejerciendo una presión uniforme, que será la necesaria y suficiente para alcanzar el material del soporte sin dañarlo excesivamente, y a una velocidad de 20 a 50 mm/s. Una vez que se ha comprobado que los cortes alcanzan el soporte, la operación de rayado se repite en idénticas condiciones que las primeras, pero ahora cruzando los cortes anteriores con un ángulo de 90° formando una cuadrícula de 25 cuadrados. A continuación se cepilla con una brocha de pelo suave la zona ensayada cinco veces en cada sentido de cada diagonal de la cuadrícula y se pega cinta adhesiva, asegurando que se realiza un buen contacto. En los 90 ± 30 sg. siguientes a la aplicación de la cinta adhesiva se retira, tirando rápidamente de un extremo no adherido con un ángulo lo más próximo a 180°. Se inspecciona como queda el área enrejada después de haber quitado la cinta, y se relaciona la adhesión con una escala donde las calificaciones se definen como:

- **Adherencia 5B.** Los extremos de los cortes están completamente intactos, y ninguna de las esquinas del enrejado aparecen desprendidas.

- **Adherencia 4B.** Se observan ligeras pérdidas de película localizadas solamente en las intersecciones de los cortes. El área afectada es inferior a un 5%.

- **Adherencia 3B.** Se observan ligeras pérdidas de película localizadas en las intersecciones y a lo largo de los cortes. El área afectada es del 5 al 15%.

- **Adherencia 2B.** Se observan grandes pérdidas de película en las intersecciones y a lo largo de los cortes e incluso algún cuadrado se ha desprendido parcialmente, pero no totalmente. El área afectada es del 15 al 35 %.

- **Adherencia 1B.** Se observan grandes pérdidas de película en las intersecciones y a lo largo de los cortes y/o algunos cuadrados se han desprendido parcial o totalmente. El área afectada es del 35 al 65 %.

- **Adherencia 0B.** Se observa cualquier grado de desprendimiento mayor que en 1B. El área afectada es superior al 65 %.

Este ensayo se repite en otras dos zonas de la chapa para obtener resultados más precisos. Los resultados obtenidos se presentan en la tabla III.59.

Tabla III.59.- Resultados experimentales de adherencia para las pinturas fabricadas con productos de oxiprecipitación.

Condiciones de obtención del producto. (T°C-pH-rpm).	Adherencia
20-4,5-500	5B
20-4,5-750	5B
20-4,5-1000	4B
20-5-500	2B
20-5-750	5B
20-5-1000	5B
20-5,5-500	3B
20-5,5-750	5B
20-5,5-1000	2B
20-6-500	5B
20-6-750	5B
20-6-1000	5B
45-4-500	2B
45-4-750	1B
45-4-1000	2B
45-4,5-500	5B
45-4,5-750	4B
45-4,5-1000	4B
45-5-500	5B
45-5-750	4B
45-5-1000	5B
45-5,5-500	5B
45-5,5-750	5B
45-5,5-1000	5B
45-6-500	3B
45-6-750	5B
45-6-1000	4B
70-4-500	3B
70-4-750	5B
70-4-1000	4B
70-4,5-500	3B
70-4,5-750	4B
70-4,5-1000	5B
70-5-500	5B
70-5-750	3B
70-5-1000	4B
70-5,5-500	1B
70-5,5-750	5B
70-5,5-1000	3B
70-6-500	4B
70-6-750	4B
70-6-1000	4B

III.2.4.5.- **Flexibilidad.**

Para el cálculo de la flexibilidad se utiliza el ensayo descrito por la norma ASTM D 522-88, que cubre la determinación de la resistencia a la rotura y el cálculo del porcentaje de elongación sobre substratos de láminas de metal o materiales de tipo plástico.

Se determina la resistencia a la rotura del recubrimiento por doblado bajo un mandril, que puede ser cónico o cilíndrico de diversos diámetros. Para poder determinar la calidad del recubrimiento respecto a la flexibilidad se necesitan chapas metálicas de un espesor menor de 0,8 mm y un tamaño de 100 por 150 mm. El mandril cónico consiste en un cono de metal de acero liso, con una longitud de 203 mm y unos diámetros entre 3 y 38 mm, un brazo rotatorio sobre el cono, que es el que realiza el movimiento de doblado, un panel fijador, que se utiliza para impedir el movimiento de la chapa durante el ensayo, y por último un soporte que une el resto de los elementos y está firmemente unido a la mesa de ensayo.

El procedimiento que se sigue en el ensayo consiste en sujetar la chapa recubierta con el panel fijador de tal modo que quede entre el cono y el brazo rotatorio. Mediante el movimiento del brazo rotatorio, que debe oscilar entre 1,5 y 5 sg. se logra el doblado de la chapa. El valor de la flexibilidad se determina como la distancia desde la rotura o fisura más larga hasta el borde del diámetro menor del cono, o bien con el valor del diámetro al que se ha producido.

En ninguno de los ensayos realizados se detectó ningún tipo de rotura o fisura, por lo tanto todos tienen una flexibilidad elevada.

III.2.4.6.- **Penetración.**

Los ensayos de penetración indican características de adherencia y de flexibilidad de los recubrimientos. El ensayo de penetración se basa en la deformación lenta y regular por embutición de una bola de acero y la observación de cambios de aspecto en la película, de roturas o fisuras. El dispositivo de embutición se basa en una matriz de superficie muy dura, de $27 \pm 0,05$ mm de diámetro interior, en la cual la zona de contacto con la chapa a ensayar

esta pulida, en un freno de retención también pulido en la zona de contacto con la chapa, y en un troquel constituido por una esfera de acero pulido muy duro, de $20 \pm 0,05$ mm de diámetro. El ensayo se realiza por la cara no pintada de la chapa, observando con un espejo de aumentos la superficie deformada. El ensayo comienza ajustando a cero el medidor del avance del troquel y moviéndolo de modo lento y continuo, deteniendo el ensayo en el momento de percibir el primer defecto en la película. La penetración se expresa en milímetros. En la tabla III.60 se presentan los resultados experimentales obtenidos.

Tabla III.60.- Resultados experimentales de los ensayos de penetración para las pinturas fabricadas con productos de oxiprecipitación.

Condiciones de obtención del producto. (T°C-pH-rpm).	Penetración en que se produce el defecto (mm)
20-4,5-500	4.20
20-4,5-750	2.20
20-4,5-1000	2.70
20-5-500	3.95
20-5-750	2.80
20-5-1000	3.70
20-5,5-500	4.30
20-5,5-750	2.80
20-5,5-1000	4.25
20-6-500	4.10
20-6-750	4.50
20-6-1000	1.65
45-4-500	5.10
45-4-750	4.50
45-4-1000	5.85
45-4,5-500	4.05
45-4,5-750	4.85
45-4,5-1000	4.50
45-5-500	2.50
45-5-750	3.05
45-5-1000	2.45
45-5,5-500	2.30
45-5,5-750	2.10
45-5,5-1000	2.50
45-6-500	3.45
45-6-750	3.75
45-6-1000	2.50
70-4-500	3.30
70-4-750	1.80
70-4-1000	3.10
70-4,5-500	4.20
70-4,5-750	4.10
70-4,5-1000	2.00
70-5-500	3.85
70-5-750	3.60
70-5-1000	3.95
70-5,5-500	5.85
70-5,5-750	2.15
70-5,5-1000	2.40
70-6-500	4.85
70-6-750	2.45
70-6-1000	3.30

III.3.- CARACTERIZACION MORFOLOGICA DE LOS PRODUCTOS DE OXIPRECIPITACION.

III.3.1.- DIFRACCION DE RAYOS X.

Para la difracción de rayos X se ha utilizado un goniómetro Kristalloflex 810, con un soporte informático de obtención de intensidades y espaciados interplanares llamado DACO que gobierna el manejo de la instalación. El goniómetro posee un tubo de rayos X que emite la radiación CuK_α . Con una diferencia de potencial de 40 Kv y una intensidad de 19 mA. La técnica experimental es la del polvo policristalino.

III.3.1.1.- Procedimiento operativo.

Los precipitados secados a 105 °C se han molido. Como portamuestras del goniómetro se han empleado placas de polímero no conductor de estructura amorfa, con una hoquedad en forma cilíndrica de 1 mm de profundidad y diámetro de 1,8 cm. El polvo policristalino se deposita sobre la hoquedad y, con una espátula, se alisa para evitar errores, como la orientación preferencial, y para dejar la muestra al mismo nivel en todo el portamuestras, de tal modo que no se produzca ensanchamiento de los picos debido a que no se obtengan las condiciones de focalización.

Se realizaron pruebas de optimación para calcular en qué condiciones se obtenían los datos necesarios tanto para el análisis cualitativo como cuantitativo en el menor tiempo posible, así como para la elección de las distintas rendijas y filtros para obtener una relación pico/fondo lo más clara posible. Las rendijas utilizadas son las siguientes:

- Rendijas Soller: 1°.
- Rendija de divergencia: 1°.
- Rendija receptora: 1°.
- Rendija anti-dispersión: 0,15°.

Con ellas se actúa así: primero se colocan las rendijas apropiadas y la muestra en el goniómetro, abriéndose a continuación la radiación. Seguidamente se introducen, por medio del DACO, los rangos y las condiciones de operación; en este momento DACO gobierna el goniómetro llevándolo al ángulo de inicio. Los datos de 2θ y de intensidad de pico se recogen automáticamente en impresión, realizándose un listado de los mismos, proporcionando los datos de 2θ , distancia interplanar D en Å, intensidad de pico e intensidad relativa I/I_0 , tomando como referencia y valor 100 % el valor de la intensidad de pico más intensa. Los datos pueden recogerse en diskette para realizar una hoja de cálculo.

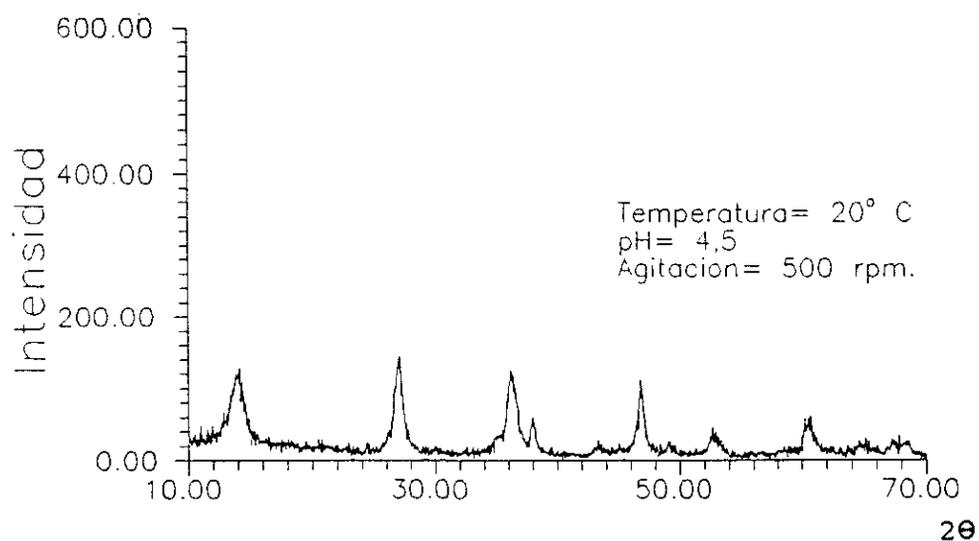
Después de la optimación, los rangos de trabajo son los siguientes:

- Angulo inicial: 10° (2θ).
- Angulo final: 70° (2θ).
- Tamaño de paso: 0,05.
- Tiempo de contaje por paso: 1.
- Anchura de pico: 0,2.
- Umbral: 1,0.

III.3.1.2.- Resultados experimentales.

Los resultados experimentales se presentan en las tablas III.61 a III.102; en ellas, se recogen los datos obtenidos por difracción de rayos X así como las condiciones de operación en las que se han obtenido los distintos productos y el difractograma.

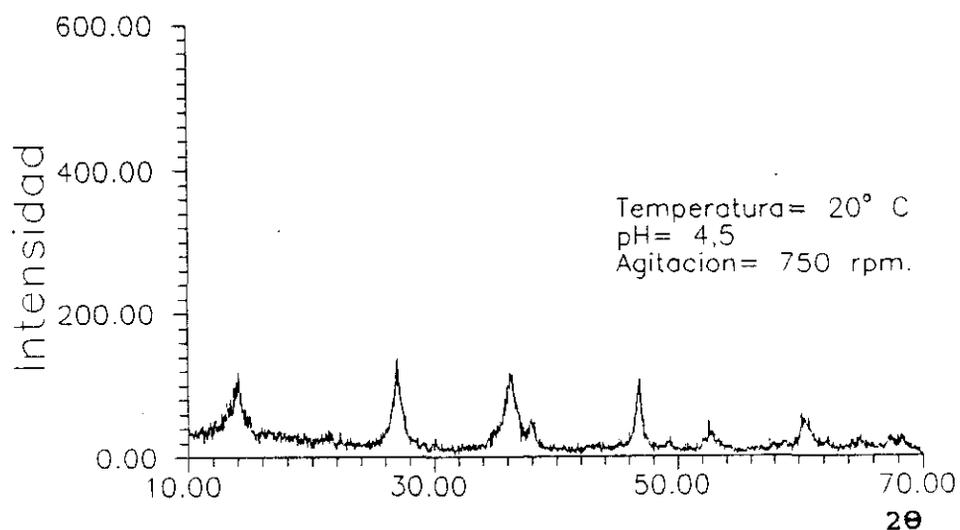
Tabla III.61.- Ensayos de difracción de rayos X para el precipitado obtenido a 20 °C, pH 4,5 y 500 rpm.



CARACTERISTICAS DE LOS PICOS

2θ	D(Å)	Intensidad	I/I _o (%)
36,406	2,4657	159	100,0
27,154	3,2811	154	96,9
14,036	6,3041	142	89,3
46,930	1,9344	124	78,0
38,118	2,3588	73	45,9
60,646	1,5256	62	39,0
52,900	1,7293	55	34,6
49,302	1,8467	35	22,0

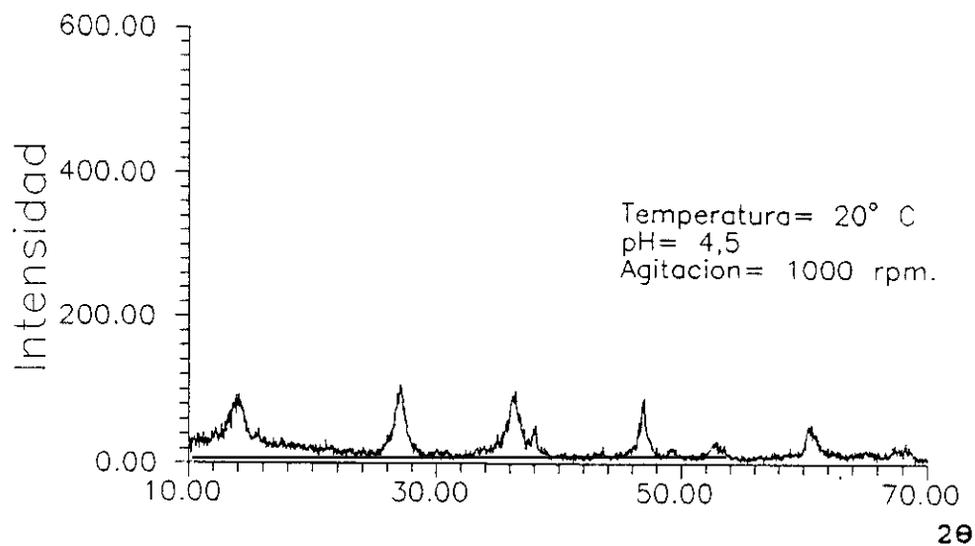
Tabla III.62.- Ensayos de difracción de rayos X para el precipitado obtenido a 20 °C, pH 4,5 y 750 rpm.



CARACTERISTICAS DE LOS PICOS

2θ	D(Å)	Intensidad	I/I _o (%)
36,448	2,4630	141	100,0
27,228	3,2724	135	95,7
14,275	6,1992	119	84,4
47,009	1,9313	117	83,0
36,789	2,4410	101	71,6
60,457	1,5300	76	53,9
60,909	1,5197	69	48,9
38,161	2,3563	67	47,5
33,615	2,6638	36	25,5
54,539	1,6811	24	17,0

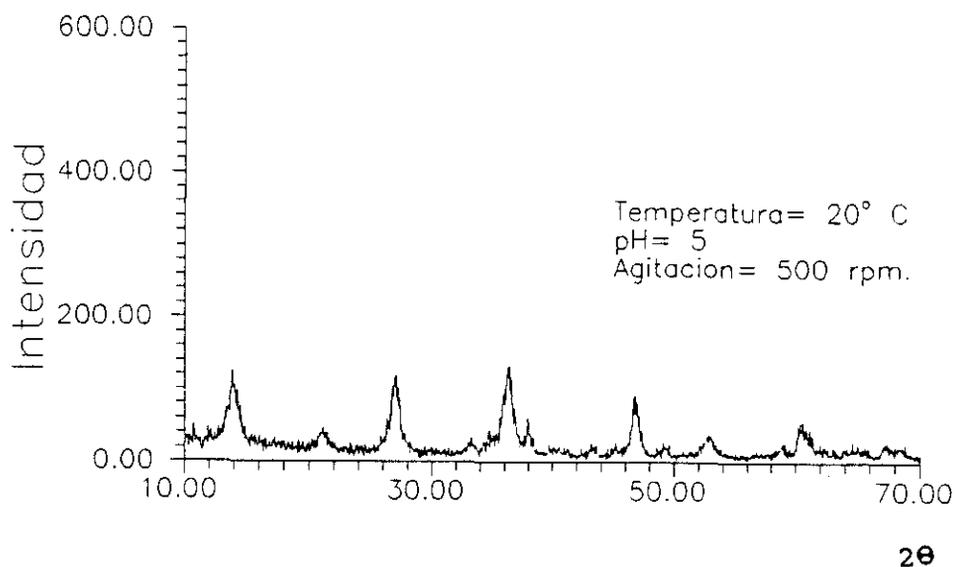
Tabla III.63.- Ensayos de difracción de rayos X para el precipitado obtenido a 20 °C, pH 4,5 y 1000 rpm.



CARACTERISTICAS DE LOS PICOS

2θ	D(Å)	Intensidad	I/I ₀ (%)
27,011	3,2982	132	100,0
36,392	2,4666	113	85,6
14,017	6,3128	111	84,1
36,125	2,4843	99	75,0
46,828	1,9384	99	75,0
60,294	1,5337	69	52,3
37,975	2,3674	47	35,6
68,408	1,3702	24	18,2

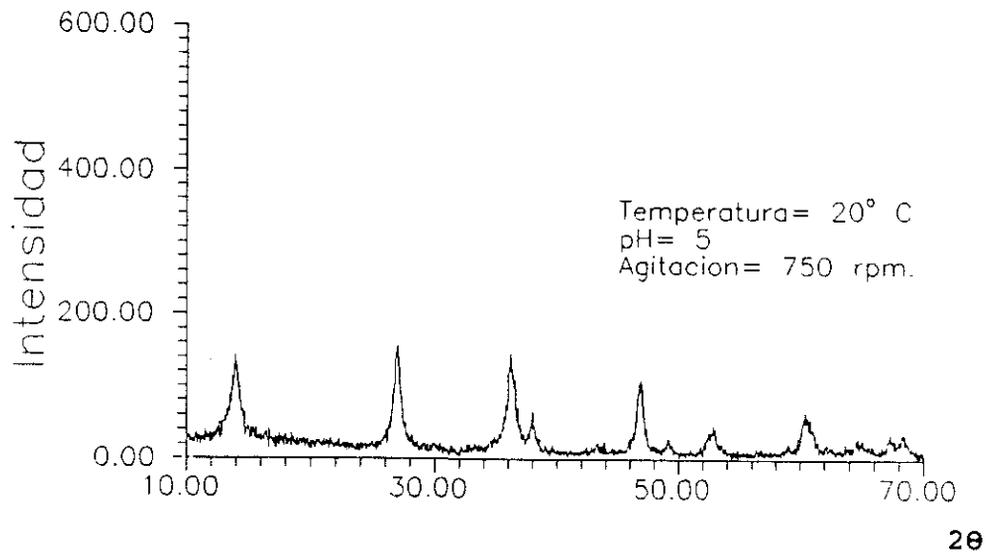
Tabla III.64.- Ensayos de difracción de rayos X para el precipitado obtenido a 20 °C, pH 5 y 500 rpm.



CARACTERISTICAS DE LOS PICOS

2θ	D(Å)	Intensidad	I/I ₀ (%)
36,603	2,4529	130	100,0
14,245	6,2123	129	99,2
27,280	3,2663	125	96,2
47,106	1,9276	106	81,5
38,262	2,3503	61	46,9
60,767	1,5229	52	40,0
21,396	4,1494	43	33,1
53,063	1,7244	43	33,1
49,475	1,8407	34	26,2
43,426	2,0820	21	16,2

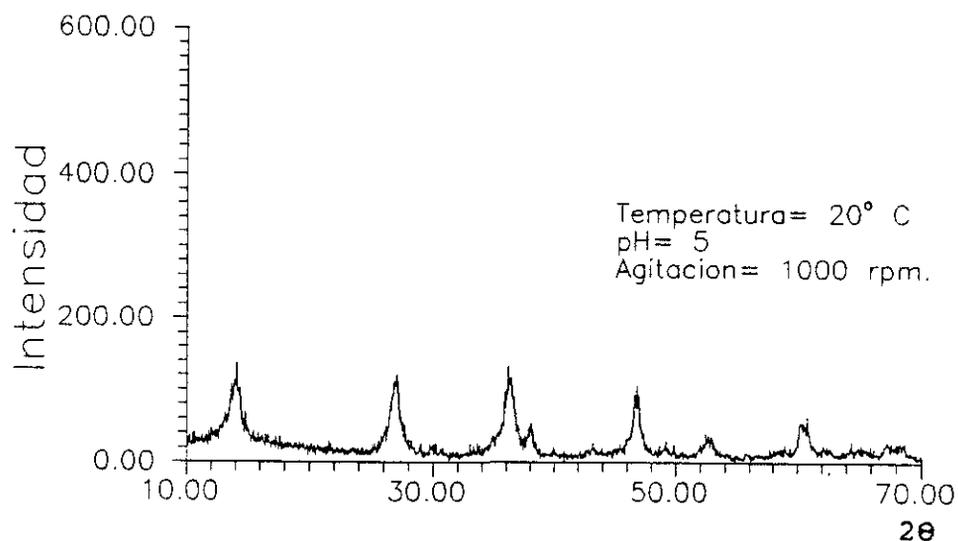
Tabla III.65.- Ensayos de difracción de rayos X para el precipitado obtenido a 20 °C, pH 5 y 750 rpm.



CARACTERISTICAS DE LOS PICOS

2θ	D(Å)	Intensidad	I/I ₀ (%)
27,199	3,2758	177	100,0
14,147	6,2550	164	92,7
36,447	2,4630	156	88,1
47,039	1,9302	129	72,9
38,239	2,3517	74	41,8
60,678	1,5249	71	40,1
52,907	1,7291	45	25,4
68,598	1,3669	38	21,5
43,663	2,0713	37	20,9
49,319	1,8461	35	19,8
65,077	1,4321	28	15,8

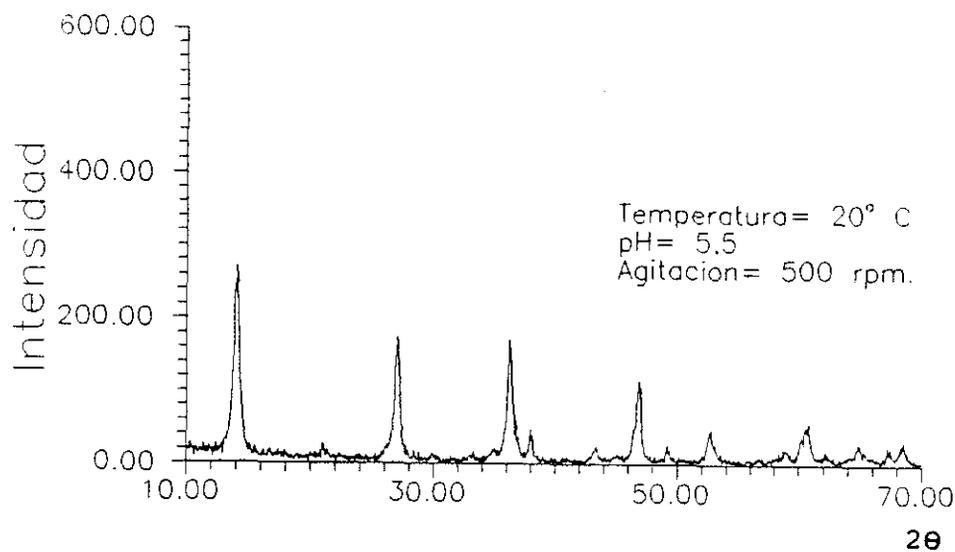
Tabla III.66.- Ensayos de difracción de rayos X para el precipitado obtenido a 20 °C, pH 5 y 1000 rpm.



CARACTERISTICAS DE LOS PICOS

2θ	D(Å)	Intensidad	I/I ₀ (%)
27,403	3,2519	103	100,0
36,748	2,4435	101	98,1
14,441	6,1284	97	94,2
47,303	1,9200	88	85,4
38,431	2,3403	47	45,6
60,923	1,5194	47	45,6
53,075	1,7240	34	33,0

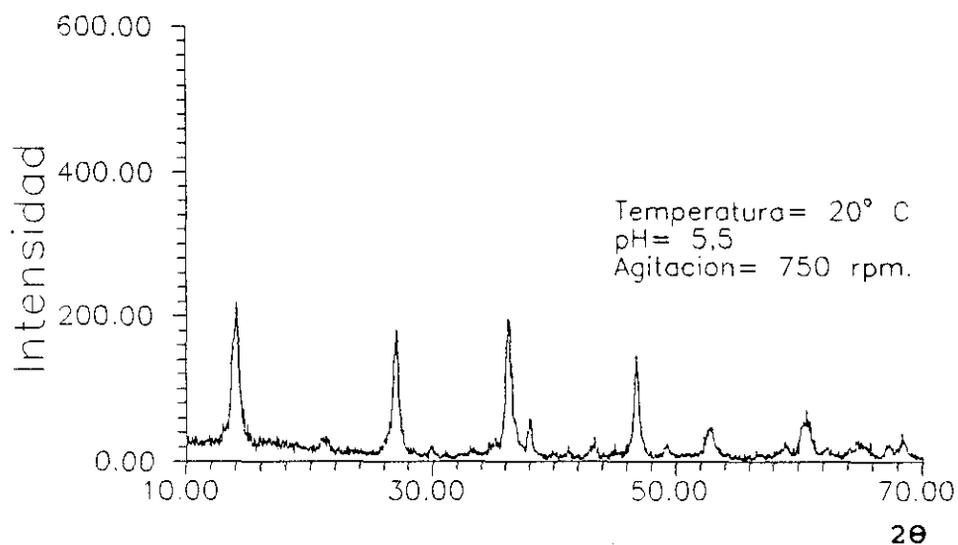
Tabla III.67.- Ensayos de difracción de rayos X para el precipitado obtenido a 20 °C, pH 5,5 y 500 rpm.



CARACTERÍSTICAS DE LOS PICOS

2θ	D(Å)	Intensidad	I/I _o (%)
14,109	6,2717	387	100,0
36,329	2,4707	352	91,0
27,111	3,2862	348	89,9
46,879	1,9364	212	54,8
60,691	1,5246	125	32,3
38,098	2,3600	100	25,8
52,783	1,7329	85	22,0
68,472	1,3691	66	17,1
64,944	1,4347	58	15,0
67,307	1,3899	53	13,7
49,281	1,8475	52	13,4
43,358	2,0851	48	12,4
58,952	1,5654	44	11,4
21,075	4,2118	42	10,9

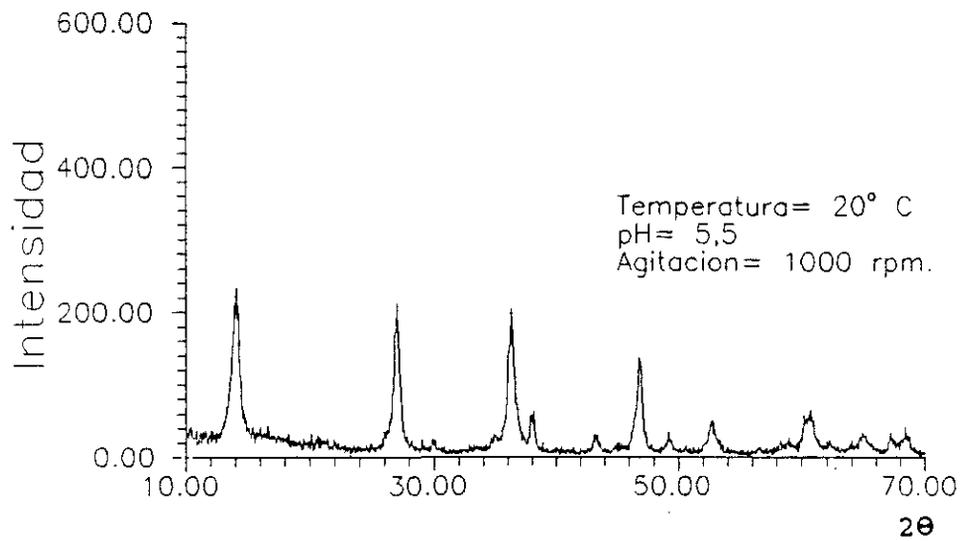
Tabla III.68.- Ensayos de difracción de rayos X para el precipitado obtenido a 20 °C, pH 5,5 y 750 rpm.



CARACTERISTICAS DE LOS PICOS

2θ	D(Å)	Intensidad	I/I ₀ (%)
14,135	6,2603	319	100,0
27,159	3,2806	258	80,9
36,421	2,4648	252	79,0
46,926	1,9346	178	55,8
38,172	2,3556	91	28,5
60,741	1,5235	88	27,6
52,888	1,7297	84	26,3
67,337	1,3894	61	19,1
68,488	1,3688	59	18,5
65,044	1,4327	50	15,7
21,207	4,1859	47	14,7
43,421	2,0823	39	12,2
49,370	1,8443	38	11,9

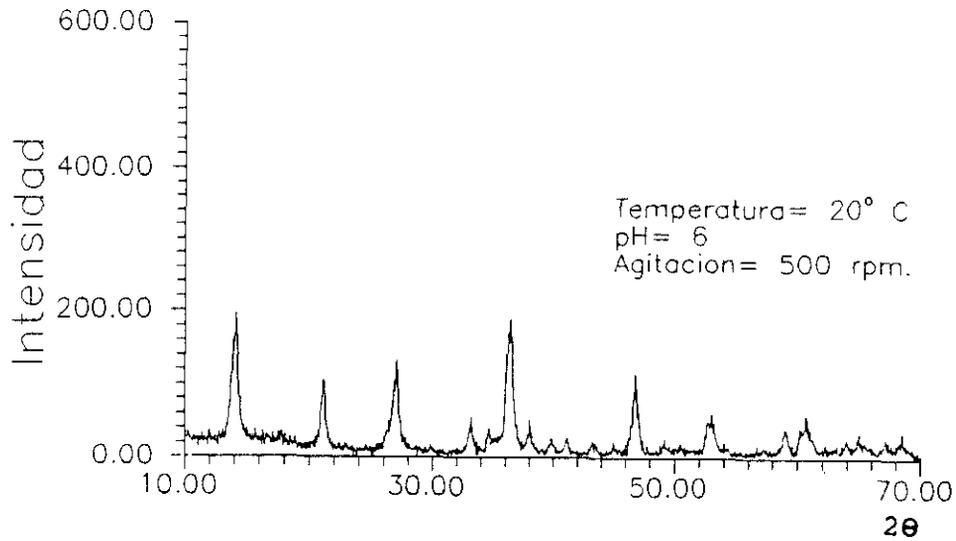
Tabla III.69.- Ensayos de difracción de rayos X para el precipitado obtenido a 20 °C, pH 5,5 y 1000 rpm.



CARACTERISTICAS DE LOS PICOS

2θ	D(Å)	Intensidad	I/I ₀ (%)
14,087	6,2813	305	100,0
27,125	3,2846	295	96,7
36,378	2,4676	257	84,3
46,959	1,9333	175	57,4
38,174	2,3555	97	31,8
52,838	1,7312	93	30,5
60,630	1,5260	85	27,9
68,432	1,3698	54	17,7
29,984	2,9776	46	15,1
67,347	1,3892	42	13,8
49,324	1,8460	39	12,8
43,365	2,0848	37	12,1

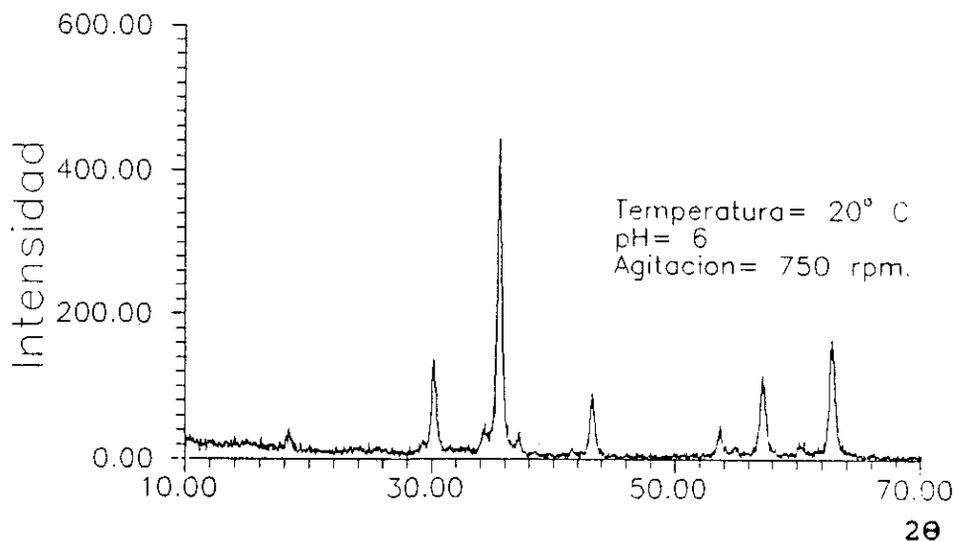
Tabla III.70.- Ensayos de difracción de rayos X para el precipitado obtenido a 20 °C, pH 6 y 500 rpm.



CARACTERISTICAS DE LOS PICOS

2θ	D(Å)	Intensidad	I/I ₀ (%)
14,125	6,2647	278	100,0
36,498	2,4597	214	77,0
27,120	3,2852	172	61,9
21,193	4,1886	142	51,1
46,933	1,9343	131	47,1
60,771	1,5228	76	27,3
53,069	1,7242	74	26,6
33,290	2,6891	69	24,8
38,128	2,3582	62	22,3
59,098	1,5619	61	21,9
41,257	2,1863	52	18,7
43,410	2,0827	45	16,2
40,014	2,2513	39	14,0
68,486	1,3689	34	12,2

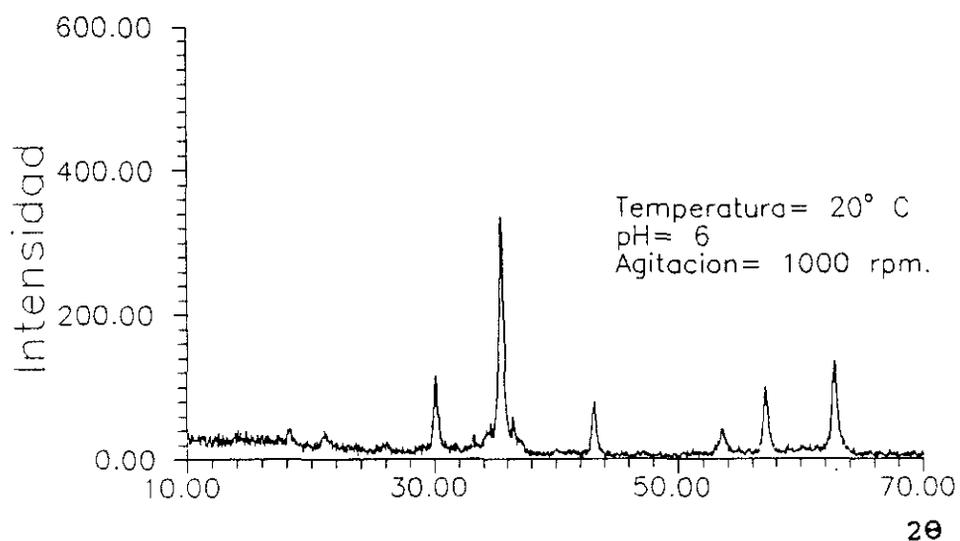
Tabla III.71.- Ensayos de difracción de rayos X para el precipitado obtenido a 20 °C, pH 6 y 750 rpm.



CARACTERISTICAS DE LOS PICOS

2θ	D(Å)	Intensidad	I/I ₀ (%)
35,761	2,5087	392	100,0
62,976	1,4747	171	43,6
30,369	2,9407	148	37,8
57,368	1,6040	121	30,9
43,412	2,0827	98	25,0
18,473	4,7988	41	10,5
53,845	1,7012	39	9,9

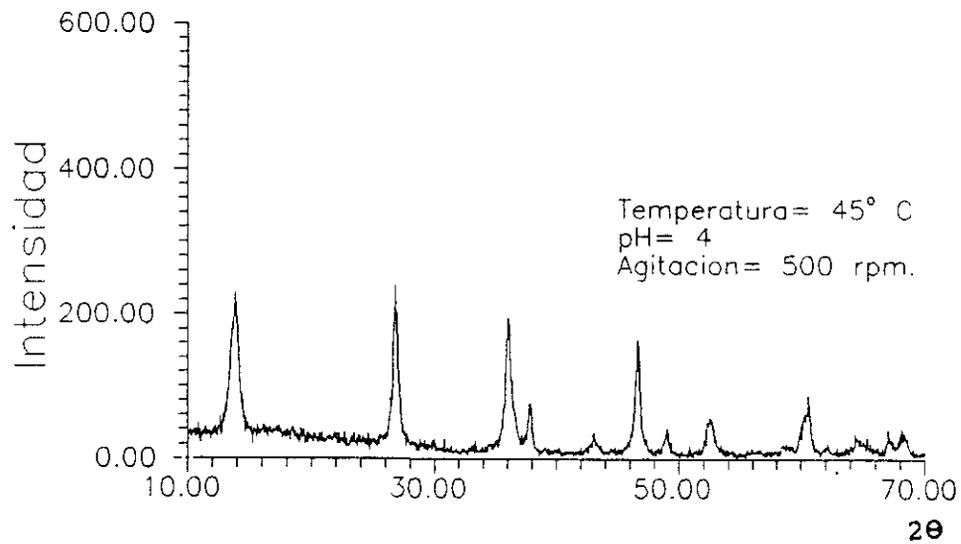
Tabla III.72.- Ensayos de difracción de rayos X para el precipitado obtenido a 20 °C, pH 6 y 1000 rpm.



CARACTERISTICAS DE LOS PICOS

2θ	D(Å)	Intensidad	I/I _o (%)
35,735	2,5105	316	100,0
63,005	1,4741	120	38,0
30,401	2,9377	112	35,4
57,351	1,6052	81	25,6
43,458	2,0806	78	24,7
21,357	4,1568	33	10,4
61,481	1,5069	30	9,5
69,297	1,3548	14	4,4
40,048	2,2495	13	4,1
46,114	1,9667	10	3,2

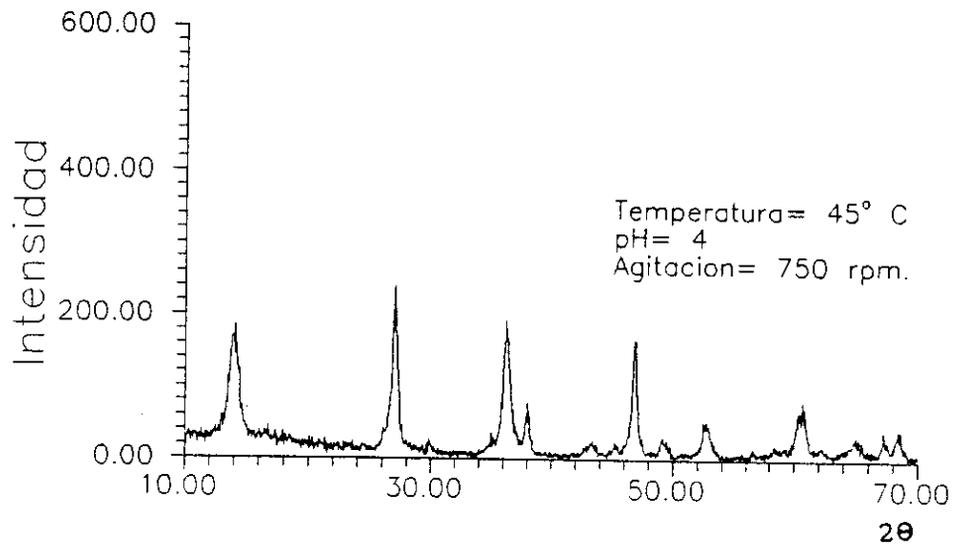
Tabla III.73.- Ensayos de difracción de rayos X para el precipitado obtenido a 45 °C, pH 4 y 500 rpm.



CARACTERISTICAS DE LOS PICOS

2θ	D(Å)	Intensidad	I/I _o (%)
26,854	3,3171	240	100,0
13,847	6,3898	229	95,4
36,169	2,4814	196	81,7
46,676	1,9443	165	68,8
37,879	2,3731	76	31,7
60,455	1,5300	62	25,8
52,567	1,7395	56	23,3
49,036	1,8561	40	16,7
43,141	2,0951	34	14,2
68,245	1,3731	28	11,7

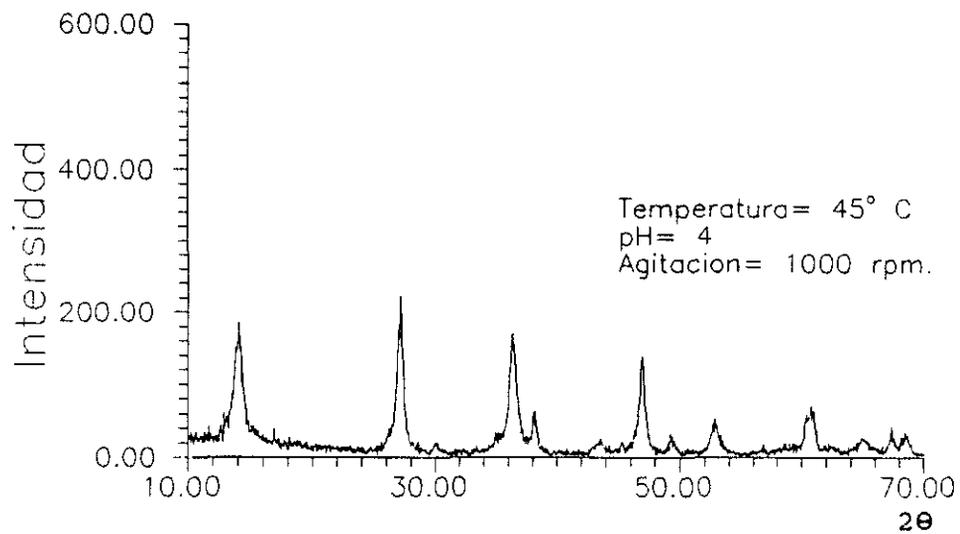
Tabla III.74.- Ensayos de difracción de rayos X para el precipitado obtenido a 45 °C, pH 4 y 750 rpm.



CARACTERISTICAS DE LOS PICOS

2θ	D(Å)	Intensidad	I/I _o (%)
27,043	3,2943	259	100,0
14,031	6,3064	219	84,6
36,290	2,4734	219	84,6
46,896	1,9357	174	67,2
38,036	2,3637	85	32,8
60,741	1,5235	82	31,7
52,975	1,7270	56	21,6
67,318	1,3897	45	17,4
49,201	1,8503	43	16,6
43,285	2,0885	35	13,5
62,148	1,4923	27	10,4
56,675	1,6227	20	7,7

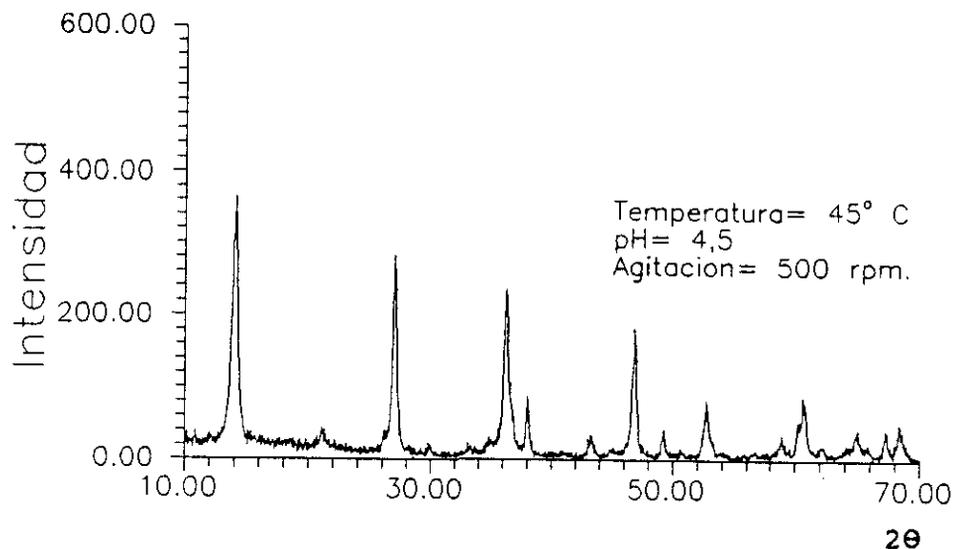
Tabla III.75.- Ensayos de difracción de rayos X para el precipitado obtenido a 45 °C, pH 4 y 1000 rpm.



CARACTERISTICAS DE LOS PICOS

2θ	D(Å)	Intensidad	I/I ₀ (%)
27,147	3,2820	222	100,0
14,110	6,2711	186	83,8
36,415	2,4651	170	76,6
47,007	1,9314	139	62,6
60,769	1,5228	71	32,0
38,171	2,3557	63	28,4
60,363	1,5321	60	27,0
52,884	1,7298	53	23,9
68,583	1,3671	29	13,1
45,357	1,9978	22	9,9

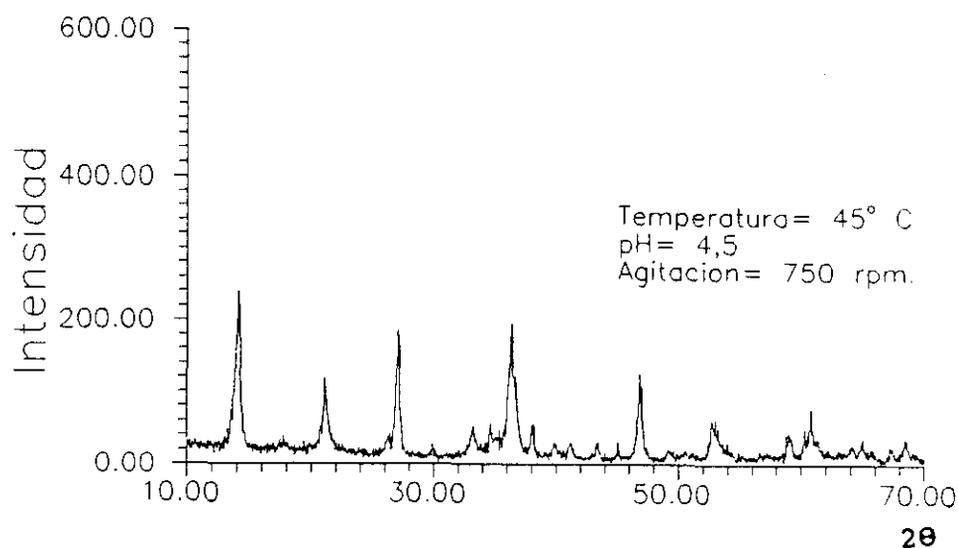
Tabla III.76.- Ensayos de difracción de rayos X para el precipitado obtenido a 45 °C, pH 4,5 y 500 rpm.



CARACTERISTICAS DE LOS PICOS

2θ	D(Å)	Intensidad	I/I _o (%)
14,156	6,2512	396	100,0
27,172	3,2790	368	92,9
36,471	2,4615	292	73,7
47,005	1,9315	208	52,5
60,801	1,5221	102	25,5
38,216	2,3530	100	25,3
52,894	1,7295	92	23,2
21,270	4,1737	57	14,4
65,014	1,4333	55	13,9
68,529	1,3681	53	13,4
49,418	1,8427	49	12,4
67,354	1,3891	48	12,1
43,446	2,0811	47	11,9
62,375	1,4874	42	10,6
59,075	1,5624	39	9,8
75,275	1,2613	27	6,8

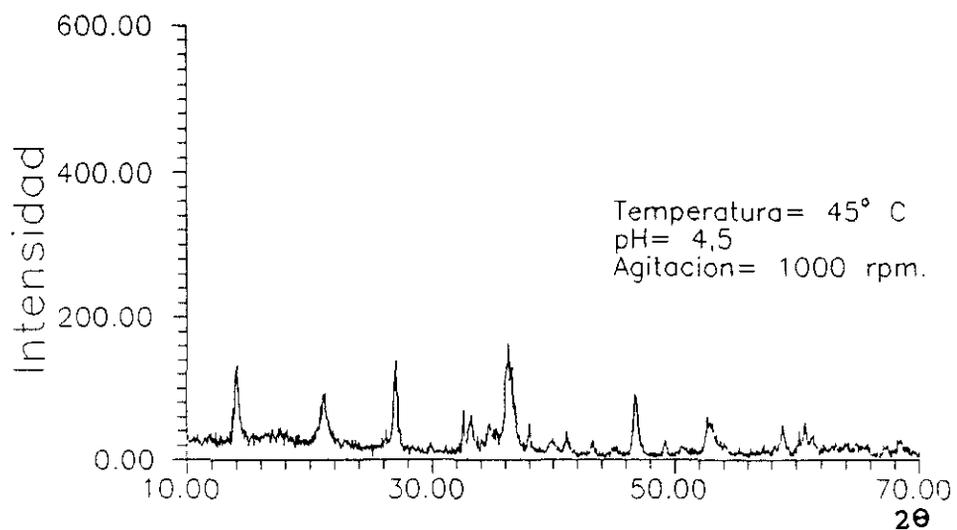
Tabla III.77.- Ensayos de difracción de rayos X para el precipitado obtenido a 45 °C, pH 4,5 y 750 rpm.



CARACTERISTICAS DE LOS PICOS

2θ	D(Å)	Intensidad	I/I ₀ (%)
14,144	6,2562	239	100,0
36,356	2,4690	195	81,6
27,105	3,2870	184	77,0
46,928	1,9345	125	52,3
36,675	2,4483	120	50,2
21,150	4,1971	118	49,4
60,803	1,5221	77	32,2
52,792	1,7326	61	25,5
34,687	2,5839	55	23,0
38,140	2,3575	55	23,0
33,275	2,6902	50	20,9
59,060	1,5628	44	18,4
64,970	1,4342	36	15,1
68,451	1,3695	34	14,2
41,204	2,1890	30	12,6
43,412	2,0826	30	12,6
39,976	2,2534	29	12,1
64,181	1,4499	25	10,5

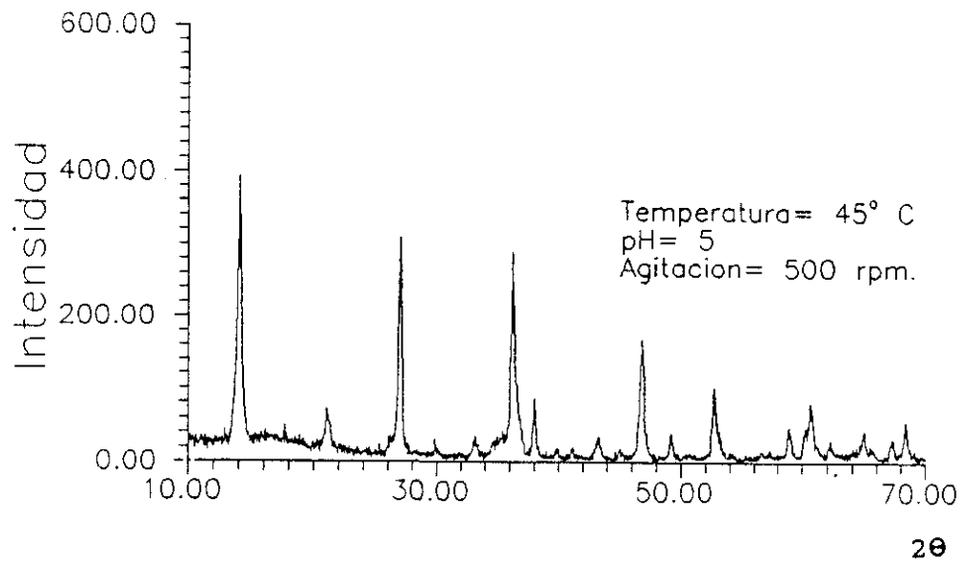
Tabla III.78.- Ensayos de difracción de rayos X para el precipitado obtenido a 45 °C, pH 4,5 y 1000 rpm.



CARACTERISTICAS DE LOS PICOS

2θ	D(Å)	Intensidad	I/I ₀ (%)
36,372	2,4679	200	100,0
14,115	6,2692	166	83,0
27,090	3,2887	162	81,0
36,575	2,4547	153	76,5
21,168	4,1935	120	60,0
46,912	1,9351	93	46,5
32,663	2,7393	69	34,5
33,274	2,6903	63	31,5
52,817	1,7318	59	29,5
59,069	1,5626	54	27,0
60,750	1,5233	49	24,5
38,079	2,3612	48	24,0
41,147	2,1919	37	18,5
61,279	1,5114	37	18,5
68,555	1,3676	36	18,0
67,254	1,3909	33	16,5
64,055	1,4524	29	14,5
40,217	2,2404	28	14,0

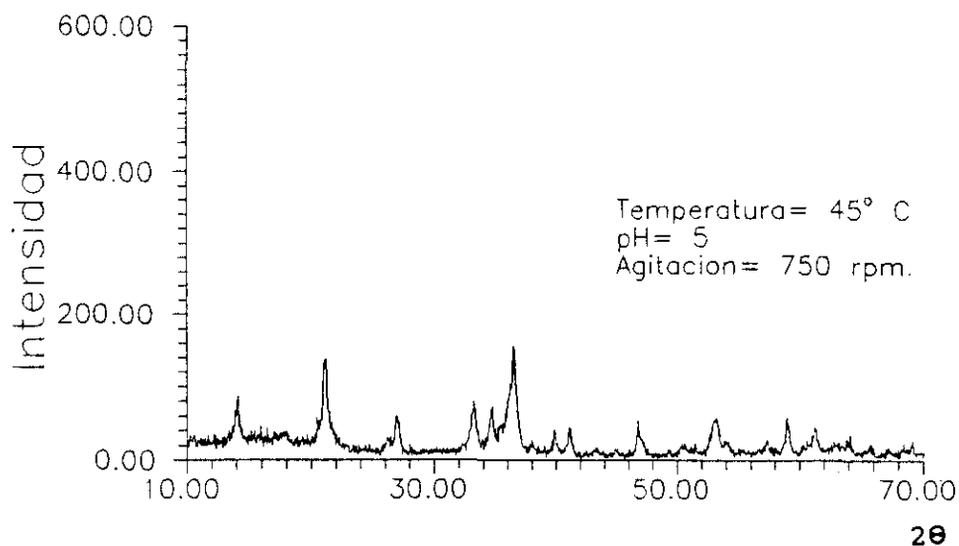
Tabla III.79.- Ensayos de difracción de rayos X para el precipitado obtenido a 45 °C, pH 5 y 500 rpm.



CARACTERISTICAS DE LOS PICOS

2θ	D(Å)	Intensidad	I/I ₀ (%)
14,060	6,2936	422	100,0
27,075	3,2905	415	98,3
36,354	2,4691	396	93,8
46,869	1,9368	233	55,2
38,094	2,3603	123	29,1
60,724	1,5239	116	27,5
52,804	1,7322	105	24,9
21,163	4,1946	92	21,8
68,439	1,3697	64	15,2
59,002	1,5642	63	14,9
33,218	2,6947	59	14,0
67,256	1,3909	59	14,0
49,322	1,8461	57	13,5
64,918	1,4352	54	12,8
43,357	2,0851	45	10,7
30,056	2,9706	39	9,2
39,958	2,2543	29	6,9
75,107	1,2637	28	6,6

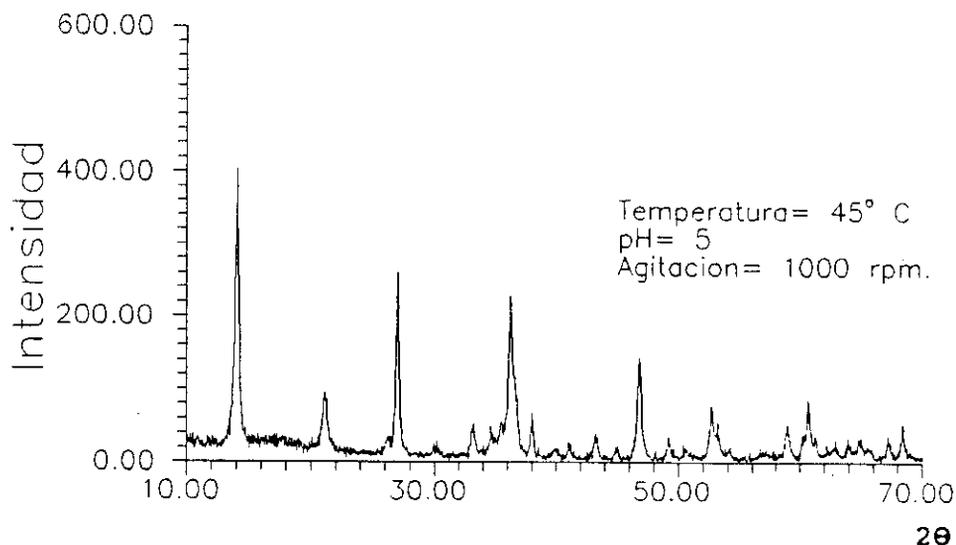
Tabla III.80.- Ensayos de difracción de rayos X para el precipitado obtenido a 45 °C, pH 5 y 750 rpm.



CARACTERISTICAS DE LOS PICOS

2θ	D(Å)	Intensidad	I/I _o (%)
36,588	2,4539	175	100,0
21,161	4,1949	155	88,6
33,238	2,6931	91	52,0
14,096	6,2774	89	50,9
27,086	3,2892	86	49,1
34,724	2,5812	82	46,9
53,250	1,7187	67	38,3
17,760	4,9897	61	34,9
59,023	1,5637	60	34,3
41,192	2,1896	55	31,4
61,252	1,5120	51	29,1
52,809	1,7320	46	26,3
39,972	2,2536	44	25,1
63,975	1,4540	42	24,0
21,925	4,0504	38	21,7
38,135	2,3578	34	19,4
50,686	1,7995	34	19,4
67,104	1,3936	21	12,0

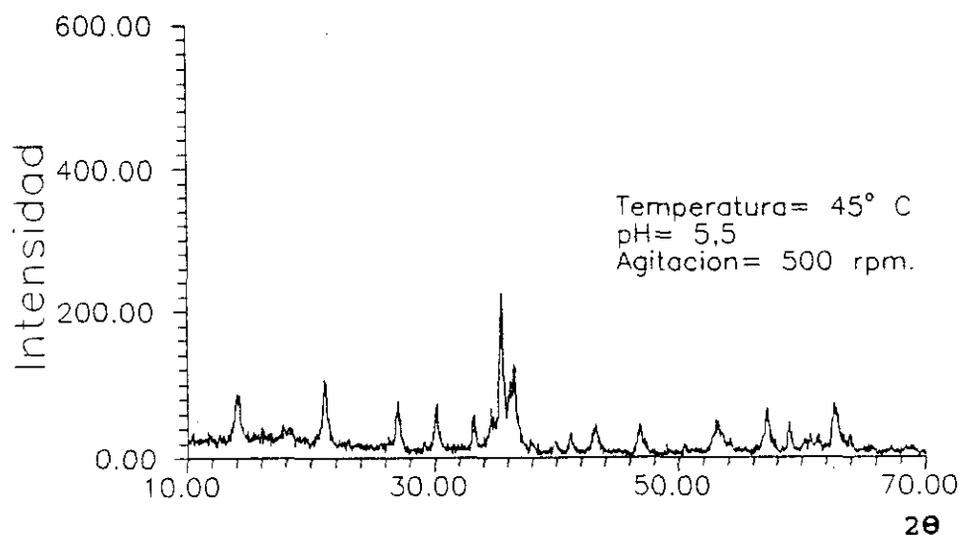
Tabla III.81.- Ensayos de difracción de rayos X para el precipitado obtenido a 45 °C, pH 5 y 1000 rpm.



CARACTERISTICAS DE LOS PICOS

2θ	D(Å)	Intensidad	I/I _o (%)
14,219	6,2235	424	100,0
27,227	3,2735	343	80,9
36,513	2,4587	305	71,9
47,029	1,9305	228	53,8
38,252	2,3509	101	23,8
52,968	1,7272	98	23,1
60,833	1,5214	97	22,9
68,582	1,3672	66	15,6
43,485	2,0793	51	12,0
65,099	1,4316	50	11,8
49,445	1,8417	49	11,6
59,152	1,5606	44	10,4
21,323	4,1634	41	9,7
30,144	2,9622	37	8,7
67,434	1,3876	37	8,7
62,373	1,4875	29	6,8
75,189	1,2626	28	6,6

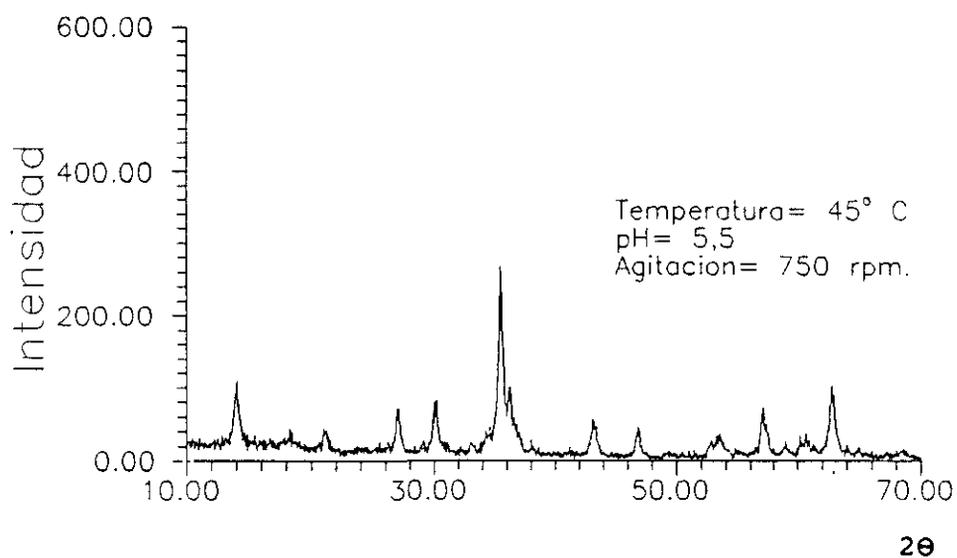
Tabla III.82.- Ensayos de difracción de rayos X para el precipitado obtenido a 45 °C, pH 5,5 y 500 rpm.



CARACTERISTICAS DE LOS PICOS

2θ	D(Å)	Intensidad	I/I ₀ (%)
35,583	2,5209	277	100,0
21,267	4,1742	158	57,0
36,591	2,4537	148	53,4
14,171	6,2445	129	46,6
27,135	3,2834	107	38,6
62,810	1,4782	105	37,9
57,183	1,6095	91	32,9
30,202	2,9566	89	32,1
33,326	2,6863	87	31,4
53,307	1,7171	66	23,8
46,982	1,9324	62	22,4
17,828	4,9709	60	21,7
43,265	2,0894	56	20,2
59,117	1,5614	55	19,9
41,306	2,1838	50	18,1
61,340	1,5100	45	16,2
40,044	2,2497	37	13,4

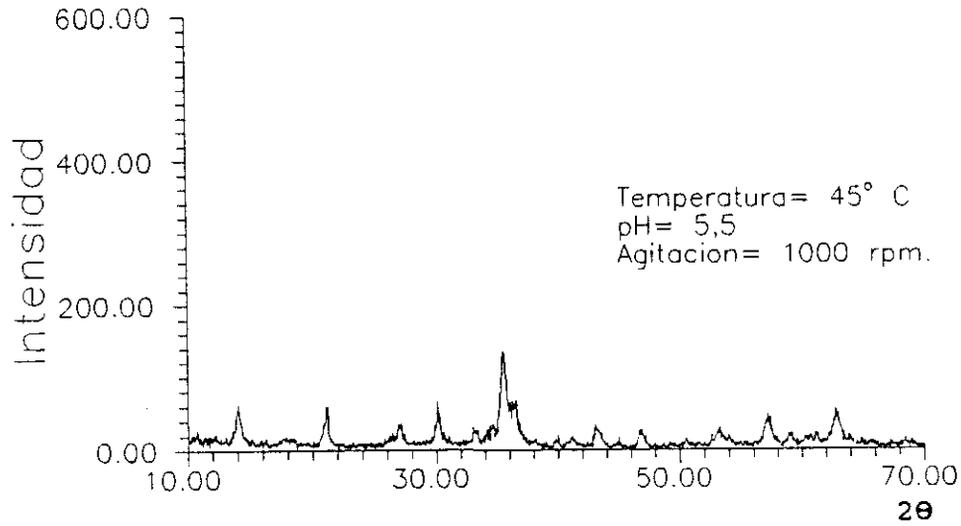
Tabla III.83.- Ensayos de difracción de rayos X para el precipitado obtenido a 45 °C, pH 5,5 y 750 rpm.



CARACTERISTICAS DE LOS PICOS

2θ	D(Å)	Intensidad	I/I ₀ (%)
35,575	2,5214	343	100,0
14,106	6,2729	169	49,3
36,475	2,4612	119	34,7
62,801	1,4784	118	34,4
30,180	2,9587	116	33,8
27,104	3,2870	106	30,9
57,170	1,6099	98	28,6
43,257	2,0898	77	22,4
46,937	1,9341	71	20,7
18,332	4,8355	70	20,4
21,285	4,1708	60	17,5
53,543	1,7100	51	14,9
71,371	1,3204	28	8,2

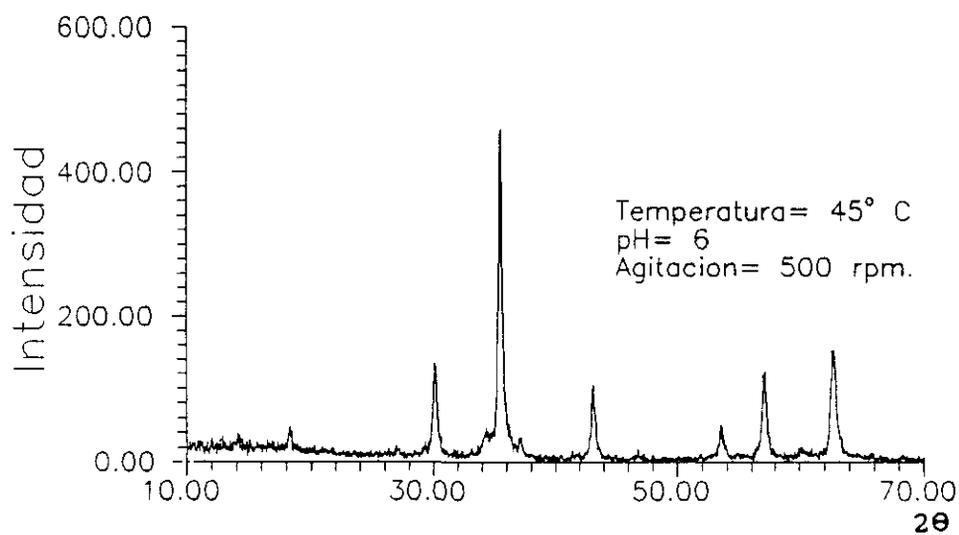
Tabla III.84.- Ensayos de difracción de rayos X para el precipitado obtenido a 45 °C, pH 5,5 y 1000 rpm.



CARACTERISTICAS DE LOS PICOS

2θ	D(Å)	Intensidad	I/I _o (%)
35,598	2,5198	291	100,0
14,039	6,3028	136	46,7
21,165	4,1942	133	45,7
62,827	1,4778	122	41,9
30,224	2,9545	118	40,5
36,439	2,4636	106	36,4
27,031	3,2958	87	29,9
57,274	1,6072	78	26,8
33,225	2,6942	69	23,7
46,921	1,9348	65	22,3
18,005	4,9226	63	21,6
43,252	2,0900	63	21,6
53,176	1,7210	53	18,2
39,919	2,2565	46	15,8
41,199	2,1892	41	14,1
71,446	1,3192	25	8,6

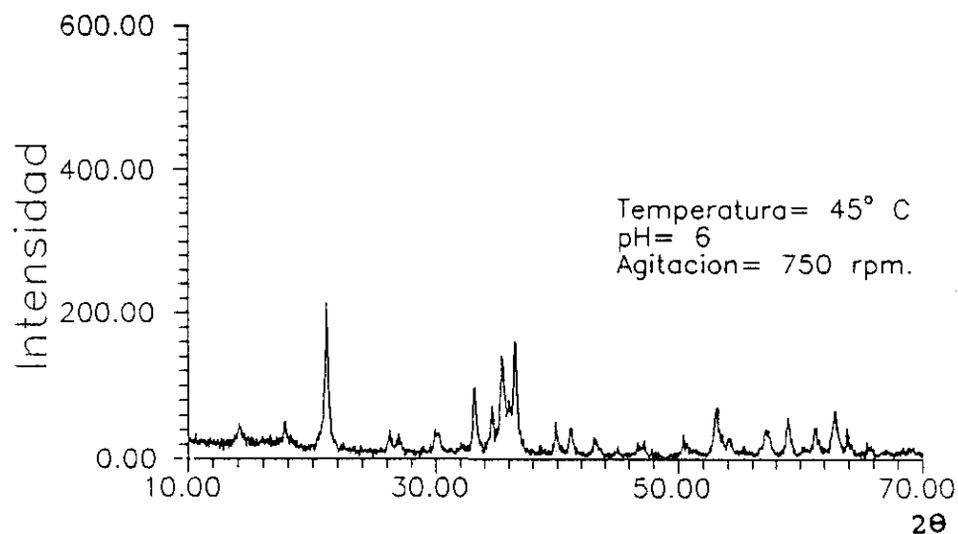
Tabla III.85.- Ensayos de difracción de rayos X para el precipitado obtenido a 45 °C, pH 6 y 500 rpm.



CARACTERISTICAS DE LOS PICOS

2θ	D(Å)	Intensidad	I/I ₀ (%)
35,500	2,5265	538	100,0
62,748	1,4795	216	40,1
30,143	2,9623	161	29,9
57,144	1,6105	133	24,7
43,171	2,0937	109	20,3
18,275	4,8503	67	12,5
34,307	2,6116	55	10,2
53,525	1,7106	51	9,5
37,154	2,4178	49	9,1

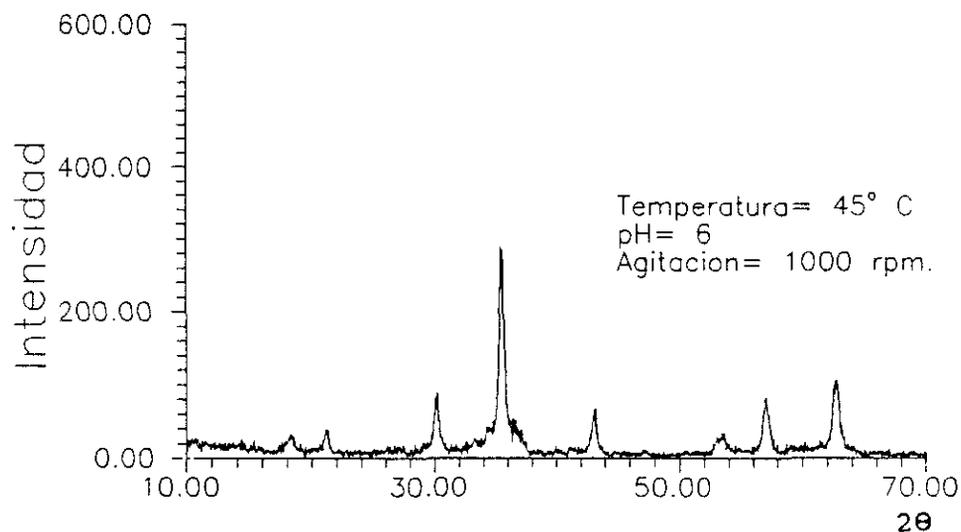
Tabla III.86.- Ensayos de difracción de rayos X para el precipitado obtenido a 45 °C, pH 6 y 750 rpm.



CARACTERISTICAS DE LOS PICOS

2θ	D(Å)	Intensidad	I/I ₀ (%)
35,528	2,5246	299	100,0
62,756	1,4793	129	43,1
57,115	1,6113	101	33,8
30,150	2,9616	96	32,1
36,600	2,4531	77	25,8
43,193	2,0927	70	23,4
21,175	4,1922	60	20,1
53,640	1,7072	39	13,0
33,202	2,6960	38	12,7
20,360	4,3581	30	10,0
59,012	1,5639	25	8,4
39,898	2,2576	20	6,7
51,951	1,7586	14	4,7

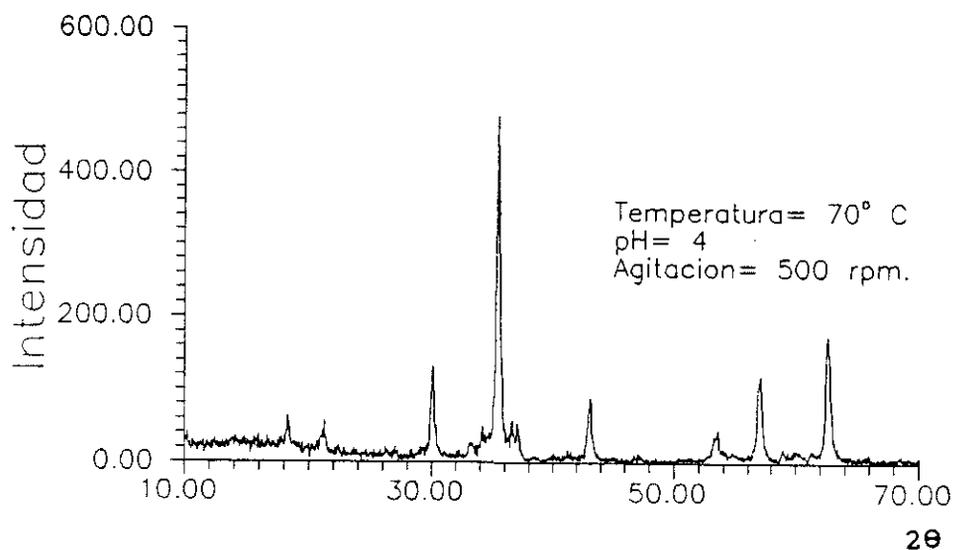
Tabla III.87.- Ensayos de difracción de rayos X para el precipitado obtenido a 45 °C, pH 6 y 1000 rpm.



CARACTERISTICAS DE LOS PICOS

2θ	D(Å)	Intensidad	I/I ₀ (%)
35,535	2,5241	288	100,0
62,746	1,4795	107	37,2
30,166	2,9601	88	30,6
57,049	1,6130	83	28,8
43,174	2,0936	67	23,3
21,207	4,1859	39	13,5
37,025	2,4259	36	12,5
53,469	1,7122	35	12,2
22,785	3,8995	12	4,2

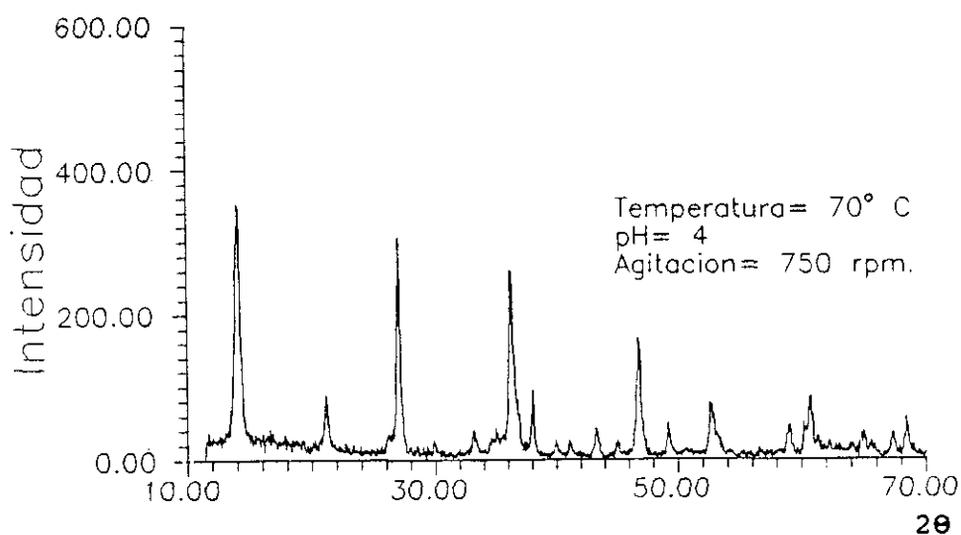
Tabla III.88.- Ensayos de difracción de rayos X para el precipitado obtenido a 70 °C, pH 4 y 500 rpm.



CARACTERISTICAS DE LOS PICOS

2θ	D(Å)	Intensidad	I/I ₀ (%)
35,457	2,5295	479	100,0
62,591	1,4828	175	36,5
30,112	2,9652	131	27,3
57,003	1,6142	111	23,2
43,120	2,0961	88	18,4
18,357	4,8287	63	13,2
36,644	2,4503	57	11,9
21,254	4,1767	56	11,7
37,123	2,4197	53	11,1
34,215	2,6185	48	10,0
53,515	1,7109	46	9,6
33,244	2,6927	27	5,6
22,447	3,9574	22	4,6
58,990	1,5644	20	4,2

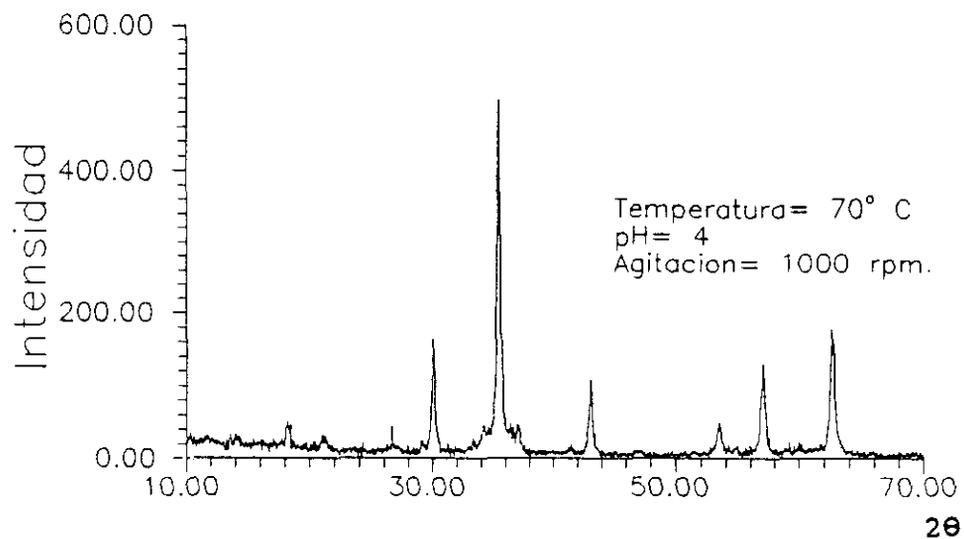
Tabla III.89.- Ensayos de difracción de rayos X para el precipitado obtenido a 70 °C, pH 4 y 750 rpm.



CARACTERISTICAS DE LOS PICOS

2θ	D(Å)	Intensidad	I/I ₀ (%)
14,109	6,2717	351	100,0
27,075	3,2905	307	87,5
36,324	2,4711	262	74,6
46,920	1,9348	167	47,6
38,090	2,3605	95	27,1
21,199	4,1874	88	25,1
60,756	1,5231	86	24,5
52,752	1,7338	77	21,9
68,442	1,3696	57	16,2
60,276	1,5341	51	14,5
49,262	1,8482	49	14,0
59,061	1,5627	47	13,4
43,387	2,0838	43	12,3
33,172	2,6983	41	11,7
11,764	7,5162	37	10,5
67,341	1,3893	37	10,5
26,215	3,3965	36	10,3
64,887	1,4358	36	10,3

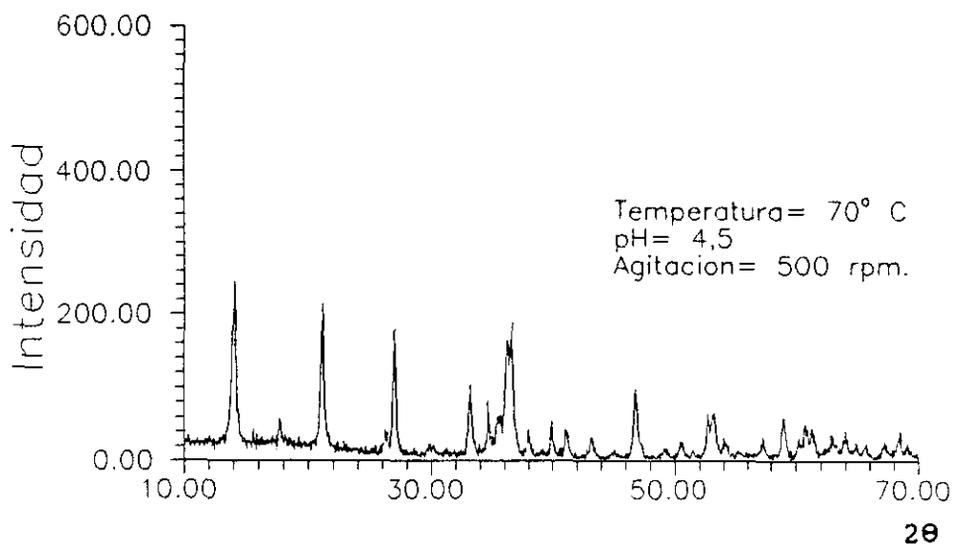
Tabla III.90.- Ensayos de difracción de rayos X para el precipitado obtenido a 70 °C, pH 4 y 1000 rpm.



CARACTERISTICAS DE LOS PICOS

2θ	D(Å)	Intensidad	I/I ₀ (%)
35,526	2,5247	572	100,0
62,707	1,4804	185	32,3
30,199	2,9569	149	26,0
57,069	1,6125	137	24,0
43,153	2,0945	114	19,9
18,325	4,8372	59	10,3
34,444	2,6016	55	9,6
53,546	1,7099	51	8,9
37,109	2,4206	47	8,2
21,375	4,1534	35	6,1
33,198	2,6963	25	4,4
22,946	3,8725	24	4,2
29,276	3,0480	23	4,0

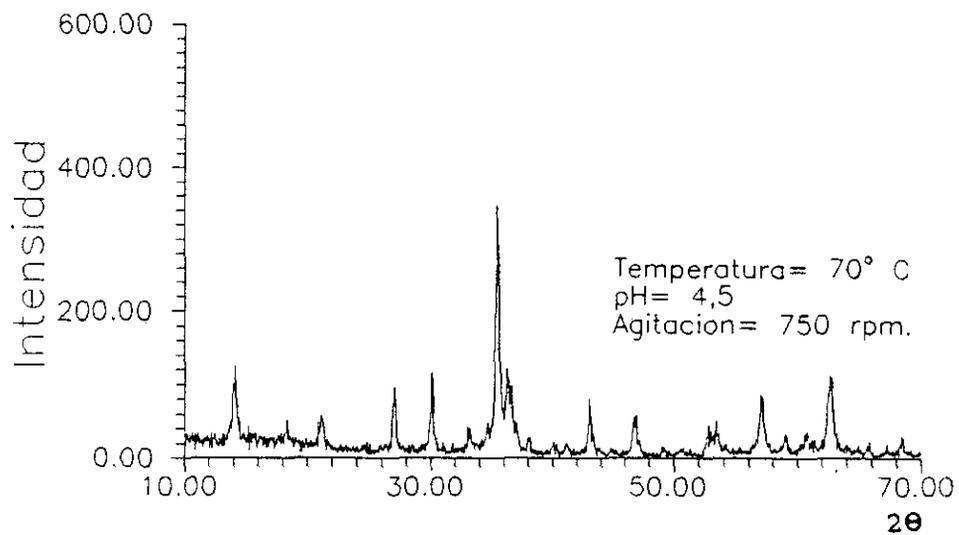
Tabla III.91.- Ensayos de difracción de rayos X del precipitado obtenido a 70 °C, pH 4,5 y 500 rpm.



CARACTERISTICAS DE LOS PICOS

2θ	D(Å)	Intensidad	I/I _o (%)
14,112	6,2706	245	100,0
21,190	4,1893	214	87,3
36,643	2,4503	189	77,1
27,050	3,2935	180	73,5
36,310	2,4720	165	67,3
33,226	2,6940	103	42,0
46,842	1,9378	98	40,0
34,715	2,5818	81	33,1
53,229	1,7194	65	26,5
52,728	1,7345	64	26,1
59,026	1,5636	60	24,5
17,741	4,9952	57	23,3
35,669	2,5150	57	23,3
39,968	2,2538	54	22,0
60,698	1,5245	50	20,4
61,308	1,5107	45	18,4
26,320	3,3832	43	17,6
41,164	2,1910	43	17,6

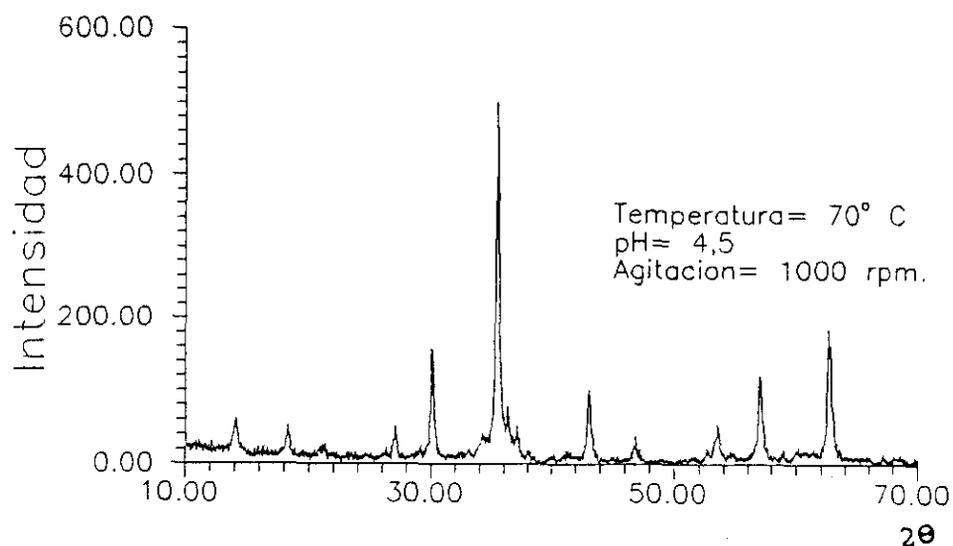
Tabla III.92.- Ensayos de difracción de rayos X del precipitado obtenido a 70 °C, pH 4,5 y 750 rpm.



CARACTERISTICAS DE LOS PICOS

2θ	D(Å)	Intensidad	I/I ₀ (%)
35,499	2,5267	348	100,0
14,083	6,2835	125	35,9
36,293	2,4732	121	34,8
30,119	2,9645	117	33,6
62,647	1,4816	112	32,2
36,611	2,4524	98	28,2
27,067	3,2914	96	27,6
57,062	1,6126	86	24,7
43,121	2,0960	80	23,0
21,169	4,1933	57	16,4
46,846	1,9377	56	16,1
53,502	1,7113	50	14,4
37,033	2,4254	49	14,1
34,721	2,5815	48	13,8
60,798	1,5222	37	10,6
59,035	1,5634	35	10,1
12,476	7,0890	33	9,5
68,449	1,3695	30	8,6

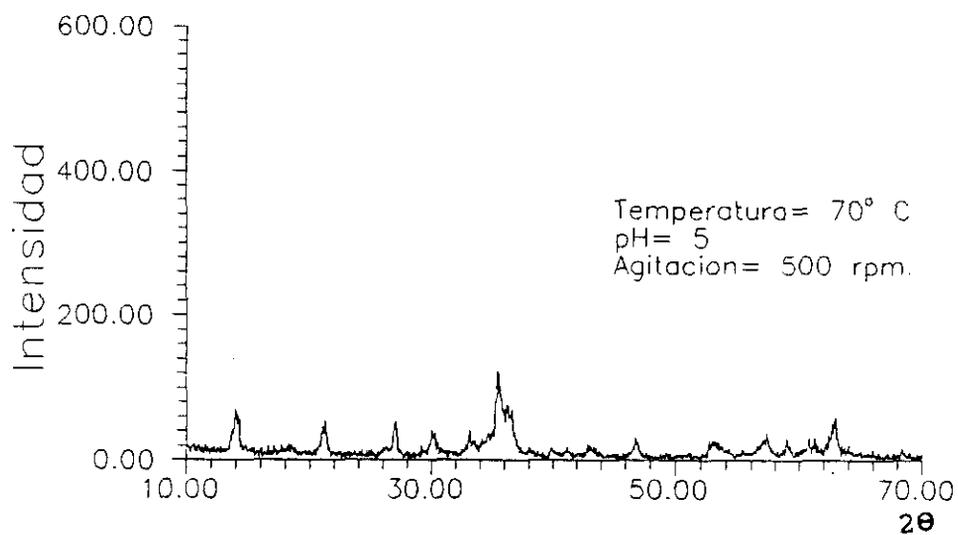
Tabla III.93.- Ensayos de difracción de rayos X del precipitado obtenido a 70 °C, pH 4,5 y 1000 rpm.



CARACTERISTICAS DE LOS PICOS

2θ	D(Å)	Intensidad	I/I ₀ (%)
35,431	2,5313	450	100,0
62,595	1,4827	175	38,9
30,097	2,9667	137	30,4
57,034	1,6134	129	28,7
43,093	2,0973	89	19,8
18,287	4,8471	59	13,1
14,077	6,2859	54	12,0
53,501	1,7113	51	11,3
34,248	2,6160	49	10,9
27,025	3,2965	47	10,4
37,105	2,4208	41	9,1
21,160	4,1951	38	8,4
46,848	1,9376	34	7,6
54,750	1,6751	16	3,6

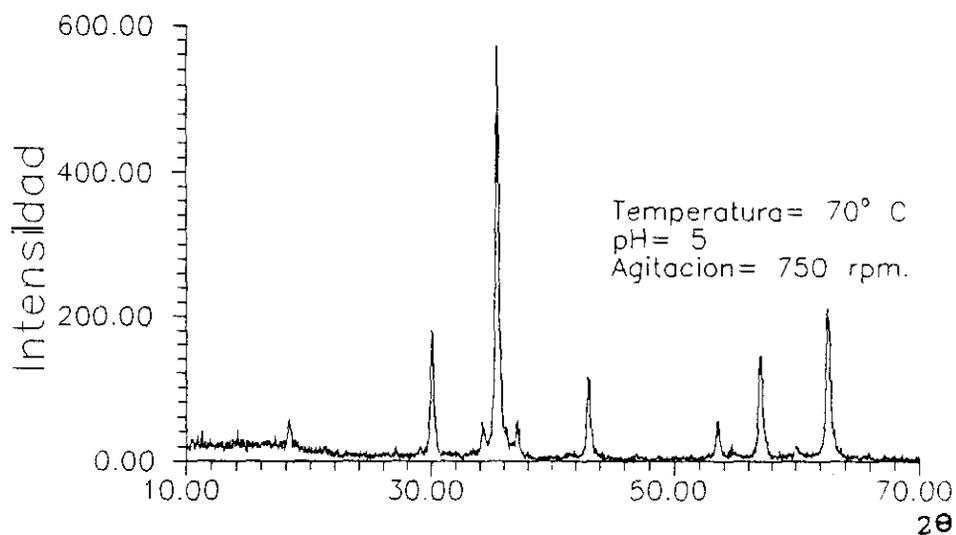
Tabla III.94.- Ensayos de difracción de rayos X del precipitado obtenido a 70 °C, pH 5 y 500 rpm.



CARACTERISTICAS DE LOS PICOS

2θ	D(Å)	Intensidad	I/I _o (%)
35,515	5,5255	122	100,0
14,034	6,3051	70	57,4
36,615	2,4521	69	56,6
62,842	1,4775	59	48,4
21,249	4,1777	55	45,1
27,053	3,2932	53	43,4
33,174	2,6982	40	32,8
36,925	2,4323	32	26,2
30,178	2,9589	31	25,4
46,875	1,9365	31	25,4
58,953	1,5654	30	24,6

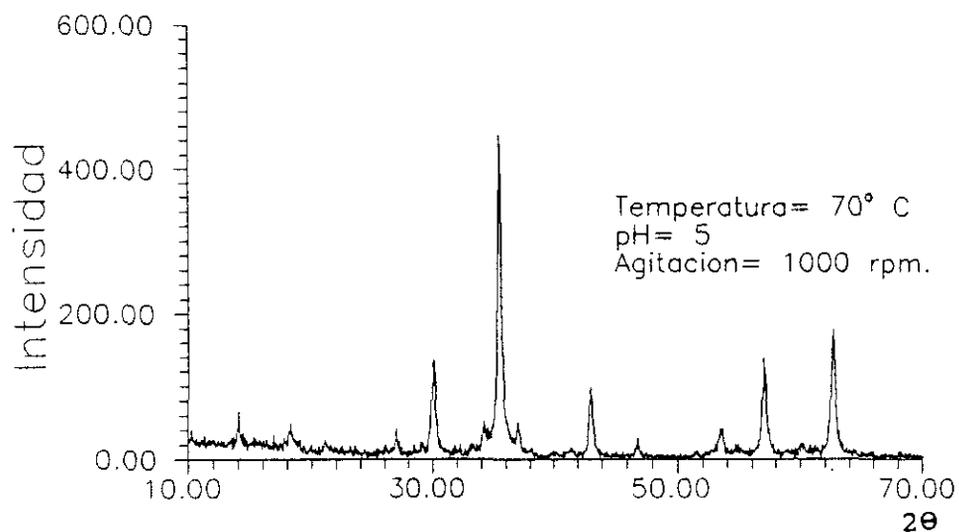
Tabla III.95.- Ensayos de difracción de rayos X del precipitado obtenido a 70 °C, pH 5 y 750 rpm.



CARACTERISTICAS DE LOS PICOS

2θ	D(Å)	Intensidad	I/I _o (%)
35,623	2,5181	652	100,0
62,803	1,4783	247	37,9
57,223	1,6085	197	30,2
30,315	2,9458	182	27,9
43,288	2,0883	135	20,7
18,368	4,8261	82	12,6
34,450	2,6011	61	9,4
37,163	2,4172	58	8,9
53,703	1,7053	58	8,9
74,150	1,2777	46	7,1
21,550	4,1201	32	4,9
71,131	1,3243	32	4,9
47,198	1,9240	14	2,1

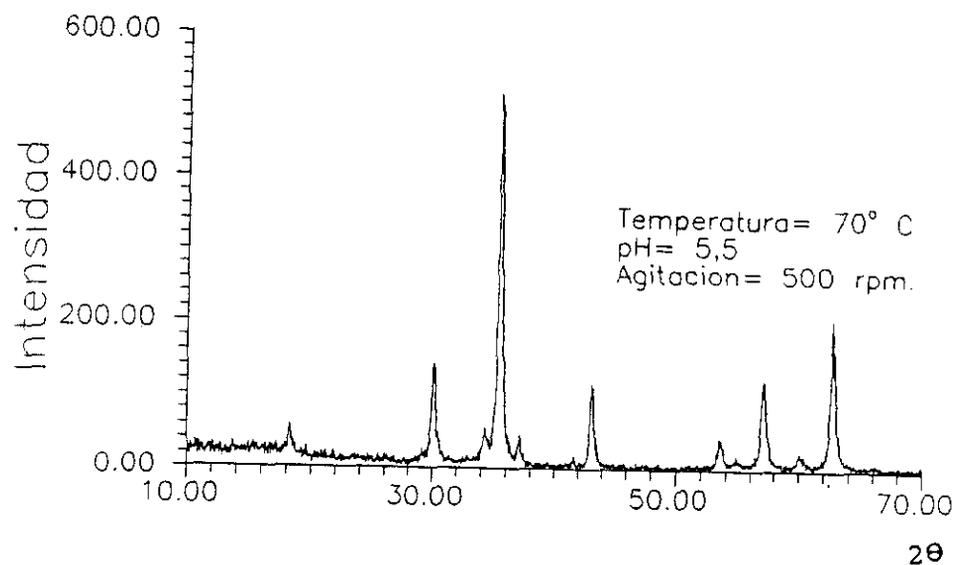
Tabla III.96.- Ensayos de difracción de rayos X del precipitado obtenido a 70 °C, pH 5 y 1000 rpm.



CARACTERISTICAS DE LOS PICOS

2θ	D(Å)	Intensidad	I/I ₀ (%)
35,597	2,5199	572	100,0
62,656	1,4814	210	36,7
30,161	2,9605	189	33,0
57,112	1,6114	150	26,2
43,171	2,0937	143	25,0
18,358	4,8285	85	14,9
14,202	6,2310	73	12,8
37,050	2,4243	57	10,0
53,564	1,7094	57	10,0
21,255	4,1766	49	8,6
74,182	1,2772	46	8,0
75,155	1,2631	36	6,3
47,016	1,9311	33	5,8
70,966	1,3270	25	4,4

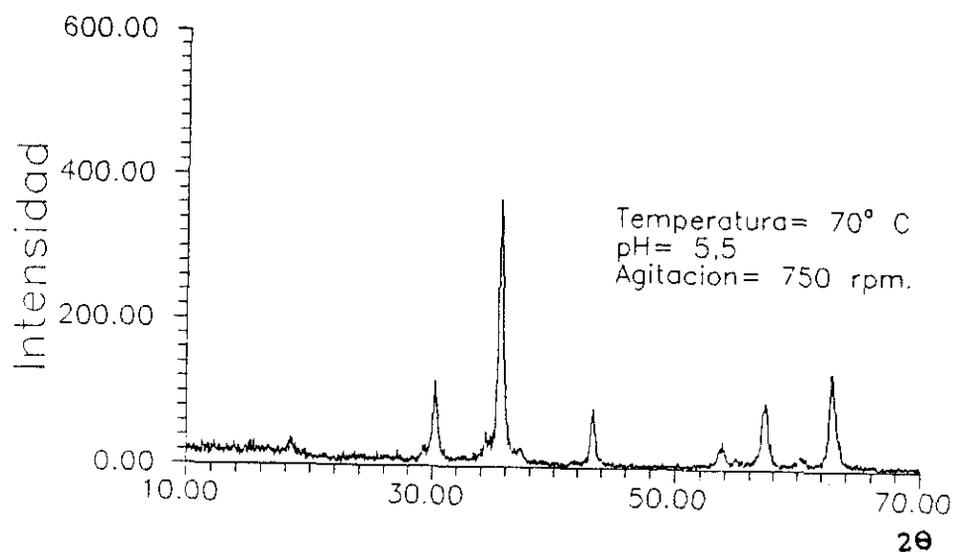
Tabla III.97.- Ensayos de difracción de rayos X del precipitado obtenido a 70 °C, pH 5,5 y 500 rpm.



CARACTERISTICAS DE LOS PICOS

2θ	D(Å)	Intensidad	I/I _o (%)
35,676	2,5145	541	100,0
62,874	1,4768	250	46,2
30,382	2,9395	165	30,5
57,291	1,6068	153	28,3
43,381	2,0841	116	21,4
18,555	4,7779	63	11,6
53,777	1,7031	60	11,1
74,392	1,2741	55	10,2
37,350	2,4055	46	8,5
60,289	1,5338	27	5,0
71,316	1,3213	25	4,6

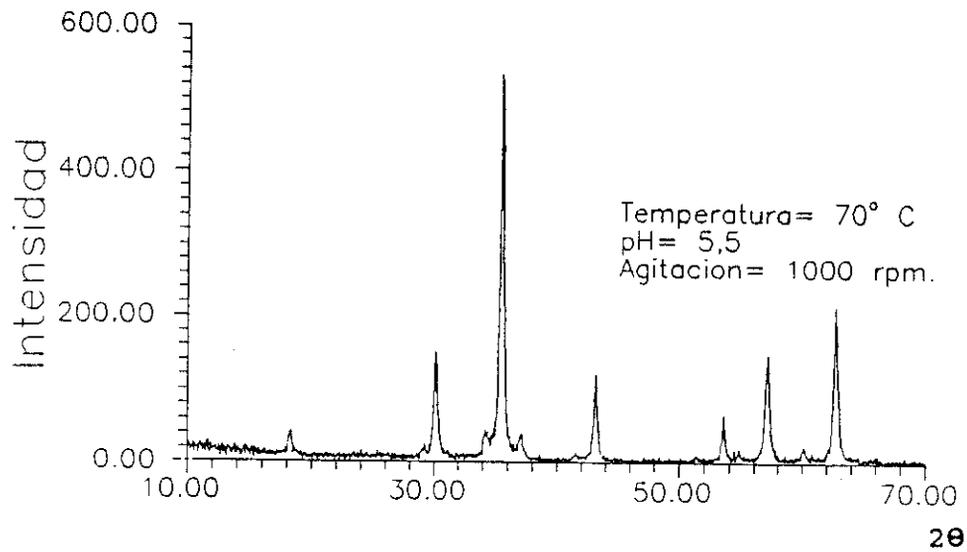
Tabla III.98.- Ensayos de difracción de rayos X del precipitado obtenido a 70 °C, pH 5,5 y 750 rpm.



CARACTERISTICAS DE LOS PICOS

2θ	D(Å)	Intensidad	I/I _o (%)
35,733	2,5106	364	100,0
62,972	1,4748	168	46,2
30,345	2,9430	117	32,1
57,307	1,6063	113	31,0
43,382	2,0840	77	21,2
34,562	2,5929	63	17,3
18,448	4,8053	34	9,3
24,175	3,6783	16	4,4

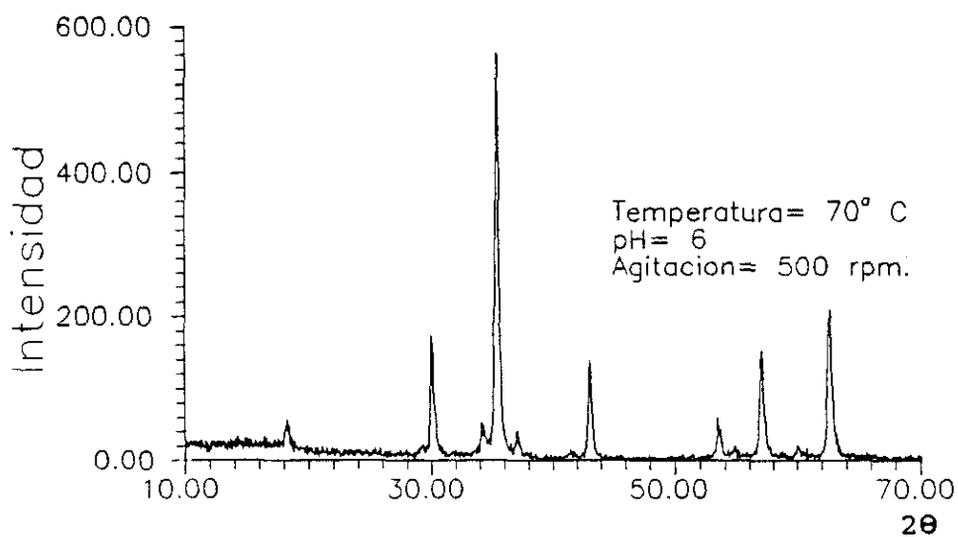
Tabla III.99.- Ensayos de difracción de rayos X del precipitado obtenido a 70 °C, pH 5,5 y 1000 rpm.



CARACTERISTICAS DE LOS PICOS

2θ	D(Å)	Intensidad	I/I _o (%)
35,615	2,5187	703	100,0
62,731	1,4798	280	39,8
30,195	2,9573	205	29,2
57,161	1,6101	187	26,6
43,194	2,0927	171	24,3
18,301	4,8436	97	13,8
37,230	2,4130	64	9,1
74,156	1,2776	61	8,7
53,622	1,7077	60	8,5
71,206	1,3231	33	4,7
75,215	1,2622	32	4,6

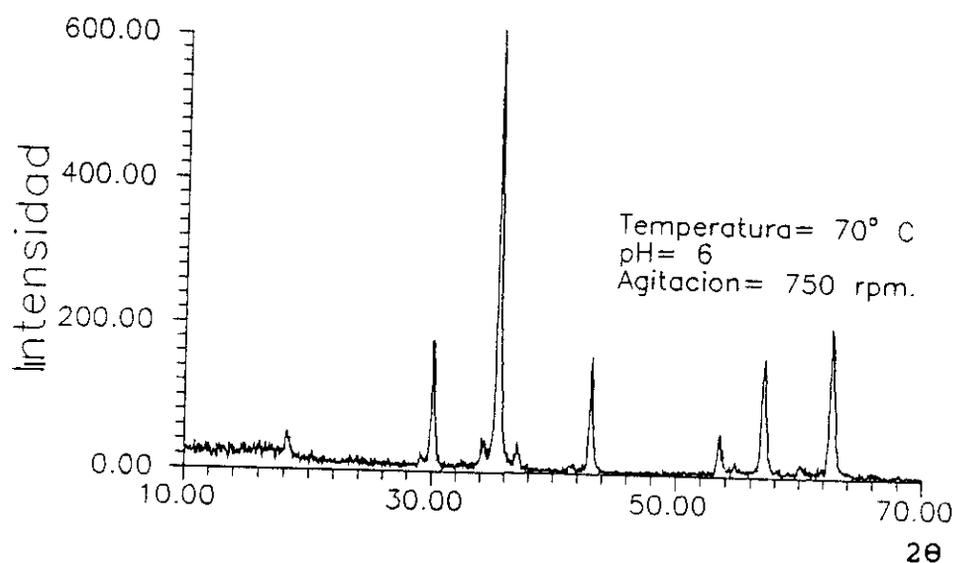
Tabla III.100.- Ensayos de difracción de rayos X del precipitado obtenido a 70 °C, pH 6 y 500 rpm.



CARACTERISTICAS DE LOS PICOS

2θ	D(Å)	Intensidad	I/I _o (%)
35,602	2,5196	785	100,0
62,725	1,4800	278	35,4
30,156	2,9610	211	26,9
43,175	2,0935	177	22,5
57,199	1,6091	173	22,0
18,324	4,8375	89	11,3
53,569	1,7093	68	8,7
74,181	1,2772	59	7,5
37,241	2,4124	57	7,3
71,083	1,3251	39	5,0

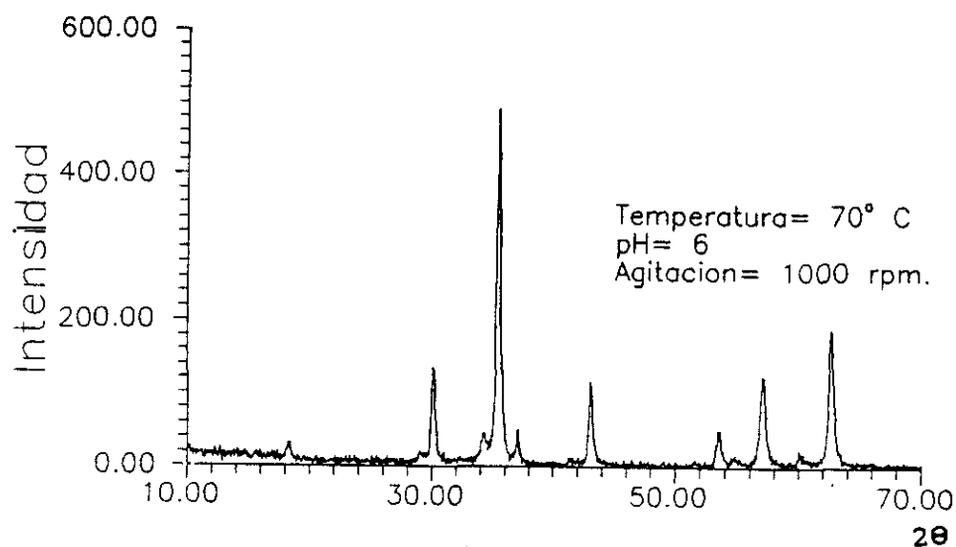
Tabla III.101.- Ensayos de difracción de rayos X del precipitado obtenido a 70 °C, pH 6 y 750 rpm.



CARACTERISTICAS DE LOS PICOS

2θ	D(Å)	Intensidad	I/I ₀ (%)
35,555	2,5228	630	100,0
62,699	1,4805	245	38,9
30,192	2,9576	179	28,4
57,144	1,6105	170	27,0
43,219	2,0915	149	23,7
53,614	1,7079	69	11,0
18,343	4,8325	65	10,3
34,346	2,6087	58	9,2
37,169	2,4169	56	8,9

Tabla III.102.- Ensayos de difracción de rayos X del precipitado obtenido a 70 °C, pH 6 y 1000 rpm.



CARACTERISTICAS DE LOS PICOS

2θ	D(Å)	Intensidad	I/I _o (%)
35,717	2,5117	559	100,0
62,915	1,4760	217	38,8
30,420	2,9359	179	32,0
57,250	1,6078	142	25,4
43,438	2,0815	127	22,7
18,512	4,7889	73	13,1
53,750	1,7039	53	9,5
74,342	1,2748	48	8,6
37,356	2,4052	47	8,4
12,293	7,1937	30	5,4
75,337	1,2605	25	4,5

III.3.2.- MICROSCOPIA ELECTRONICA DE BARRIDO (SEM).

Se ha escogido esta técnica como soporte y complemento a la difracción de rayos X, ya que es el único procedimiento experimental que permite comprobar la validez de los datos de difracción.

Se ha utilizado un microscopio marca JEOL modelo JSM-6400, instalado en el Centro de Microscopía Electrónica de la Universidad Complutense de Madrid. Un esquema de este microscopio se reproduce en la Figura III.13.

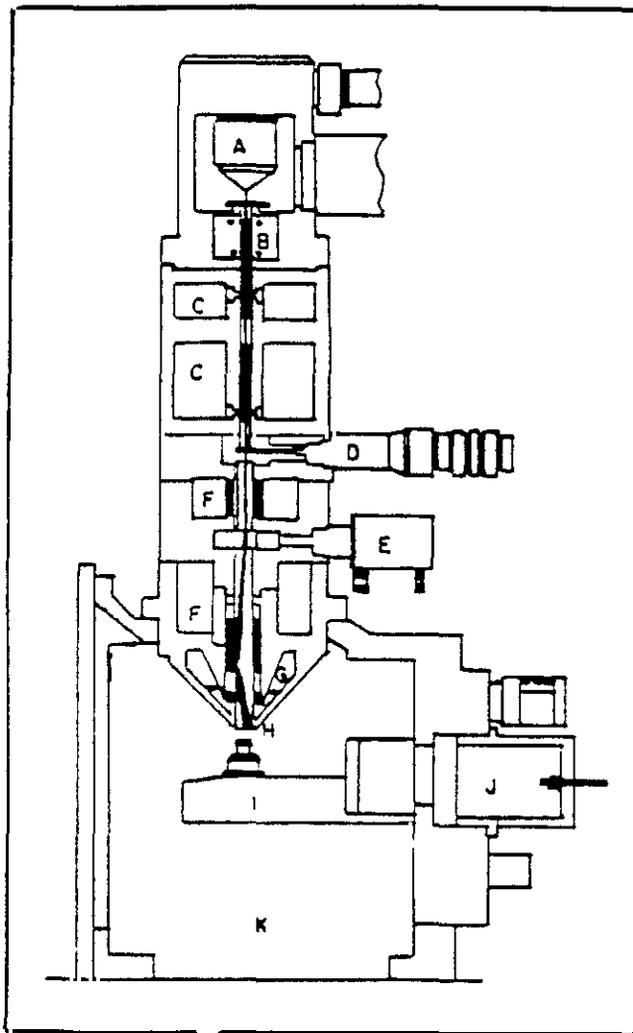
III.3.2.1.- Preparación de las muestras.

Para utilizar esta técnica la muestra debe ser conductora. Como esto no ocurre se realiza el metalizado. Para ello, el precipitado se coloca sobre un portamuestras constituido por un cilindro de latón macizo al que se le adhiere un cristal plano, unido con un pegamento mezclado con grafito. Antes de adherir el cristal se pule la cara del cilindro para que ésta sea lisa.

Para tomar la muestra se realiza una suspensión con el precipitado, mezclándolo con acetona y formando la suspensión en un baño de ultrasonidos. Se toman unas gotas de suspensión y se depositan sobre el cristal donde se realiza el metalizado.

El metalizado se realiza en un equipo Balzers modelo SCD 004, recubriendo la muestra con una capa fina de oro de, aproximadamente, 15 Å. El metalizado se realiza durante 200 segundos a un vacío de 0,1 mbar y con una corriente de 20 mA. Así la muestra puede ser observada en el microscopio.

Es importante destacar que no se realiza una disolución y recristalización de la muestra sino una suspensión, con lo que no existe recristalización; por lo tanto, el tamaño de los cristales de la muestra metalizada es el obtenido en la oxiprecipitación.



- A: Cañón de electrones.
- B: Coronas de alineamiento del haz.
- C: Lentes condensadoras.
- D: Apertura del objetivo.
- E: Válvula neumática de cierre.
- F: Lentes de barrido.
- G: Minilentes C-F.
- H: Detector de electrones retrodispersados.
- I: Goniómetro.
- J: Habitación de pre-evacuación de la muestra.
- K: Habitación de la muestra.

Figura III.13.- Esquema del microscopio electrónico de barrido JEOL, modelo JSM-6400.

III.3.2.2.- Procedimiento operativo.

La muestra se coloca en el habitáculo destinado para ello en el microscopio. Después se programa el valor de la diferencia de potencial entre cátodo y ánodo y se hace pasar la corriente por el filamento para producir electrones. La producción de electrones debe ser máxima; esto ocurre cuando la corriente llega a un valor, que se conoce como corriente de saturación, que es aquella en la cual la producción de electrones es máxima y, además, constante.

Abierta la fuente de electrones y seleccionada la apertura del objetivo manualmente puede observarse la muestra. La operación con el microscopio puede ser manual o mediante el teclado de un ordenador acoplado; en cualquier caso, el proceso de manejo está totalmente informatizado.

Las microelectrográficas -fotografías, para simplificar- se realizan con un tiempo de exposición de 120 segundos y se recogen sobre película AGFA APX 25 por medio de una cámara fotográfica.

Los rangos utilizados son los siguientes:

- Diferencia de potencial: Varía según los experimentos y se encuentra en el rango de 20 a 40 kV. El potencial utilizado queda impreso en la fotografía.
- Distancia de la muestra a la lente objetivo: Es también variable en los experimentos dentro del rango de 4 a 9 mm.

Todas las condiciones a las que se realiza la micrografía se encuentran impresas en la parte inferior de las mismas, así como los aumentos y la escala.

III.3.2.3.- Resultados experimentales.

Los resultados obtenidos se recogen en forma de fotografías que se presentan en el anexo 1.

III.3.3.- DISTRIBUCION DEL TAMAÑO DE PARTICULA.

Con las fotografías del microscopio electrónico se conoce la forma y tamaño de las partículas. Para completar esta faceta del estudio interesa conocer la granulometría de las muestras.

La distribución del tamaño de partícula se realiza con un contador Coulter, Modelo ZM, con soporte informático Channelyzer 256.

El contador está constituido por dos unidades. La muestra se prepara en la primera unidad donde se dispone de un vaso, provisto de un agitador y un contador; este es un pequeño tubo con un orificio de dimensiones determinadas, en nuestro caso de 50μ , y un electrodo que recoge la variación de la intensidad con el paso de las partículas. En esta unidad se encuentran los mandos de control del llenado del tubo. La solución comercial utilizada se denomina ISOTON, que es una disolución salina. En la parte posterior de esta unidad se instalan dos depósitos de reducidas dimensiones donde se encuentra el ISOTON limpio y se recoge el ISOTON sucio que ha pasado por el detector.

La segunda unidad está constituida por los sistemas de control de la unidad anterior.

El soporte informático Channelyser recoge los datos y permite determinar las variables de trabajo: esto es, los canales donde se va a medir, el número de partículas a contar y el número de canales a estudiar en cada experimento, proporcionando las distribuciones y el número de partículas en cada canal. Cada canal corresponde a un determinado diámetro, siendo el diámetro de las partículas que forman un canal función de la constante de calibración, atenuación, ganancia y el canal a estudiar según la relación:

$$D = K_c \sqrt[3]{\frac{\frac{256}{W_1} (W-1) * A}{I * G}} \quad \text{III.3}$$

donde:

D = Diámetro, en μ .

W_i = Número de canales totales.

W = Canal a estudiar.

A = Atenuación

I = Intensidad en μA .

G = Ganancia.

K_c = Constante de calibración del Channelyser.

Como se observa los canales de la izquierda, los primeros, corresponden a un intervalo de diámetros mayor que los de la derecha y su progresión no es lineal.

Una de las ventajas que presenta esta técnica es que no necesita la preparación previa de la muestra; tan sólo debe estar pulverizada para evitar la formación de aglomerados y que la medida sea lo más exacta posible.

III.3.3.1.- Procedimiento operativo.

La muestra se introduce en el recipiente con ISOTON y se llena el tubo calibrado para empezar a contar partículas. Se pone en marcha el agitador para homogeneizar la muestra y deshacer los posibles aglomerados. El tubo puede taponarse con partículas mayores, para evitarlo se actúa con los mandos situados en la primera unidad para eliminar el aglomerado. Una vez lleno el tubo, y sin burbujas de aire, se realiza el conteo de las partículas. El número de canales, el rango de los mismos y el número de partículas a contar se escogen en el Channelyser y la ganancia y la atenuación se corrigen en la unidad de control.

Los rangos utilizados en cada una de las unidades son los siguientes:

* Corriente(mA): 1500

*Ganancia: 2

*Atenuación: 16.

* K_d : 6,047

En Channelyzer:

* Canales: 128

* Partículas contadas: 20000.

* K_c : 6,2256

III.3.3.2.- Resultados experimentales.

Los resultados experimentales se recogen en las figuras III.14 a III.55.

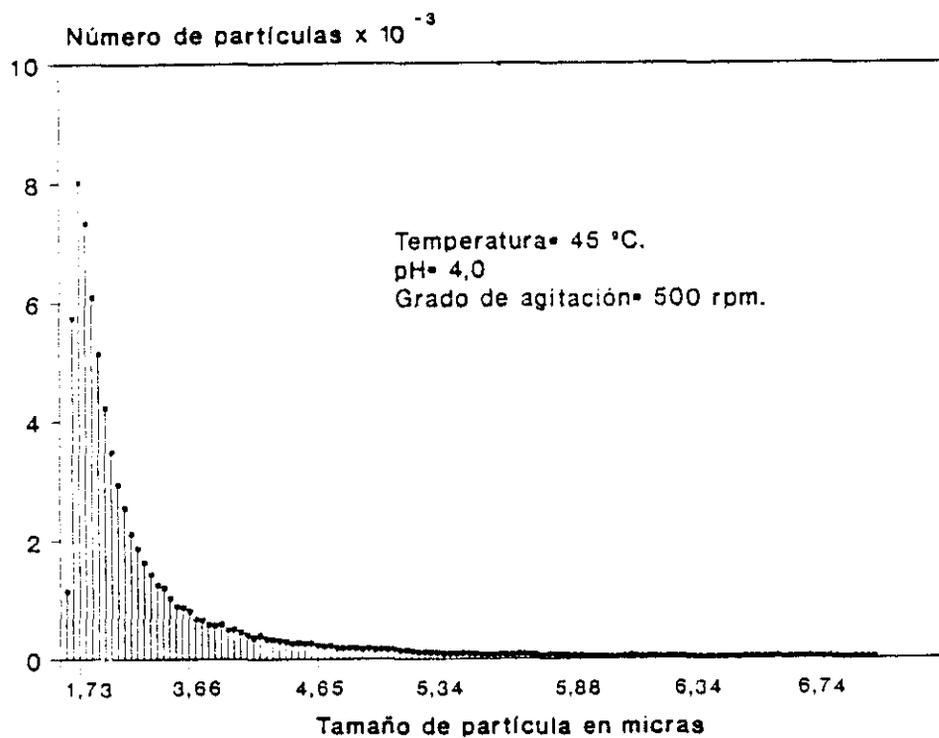


Figura III.14.- Distribución tamaño de partícula, experimento n° 4.

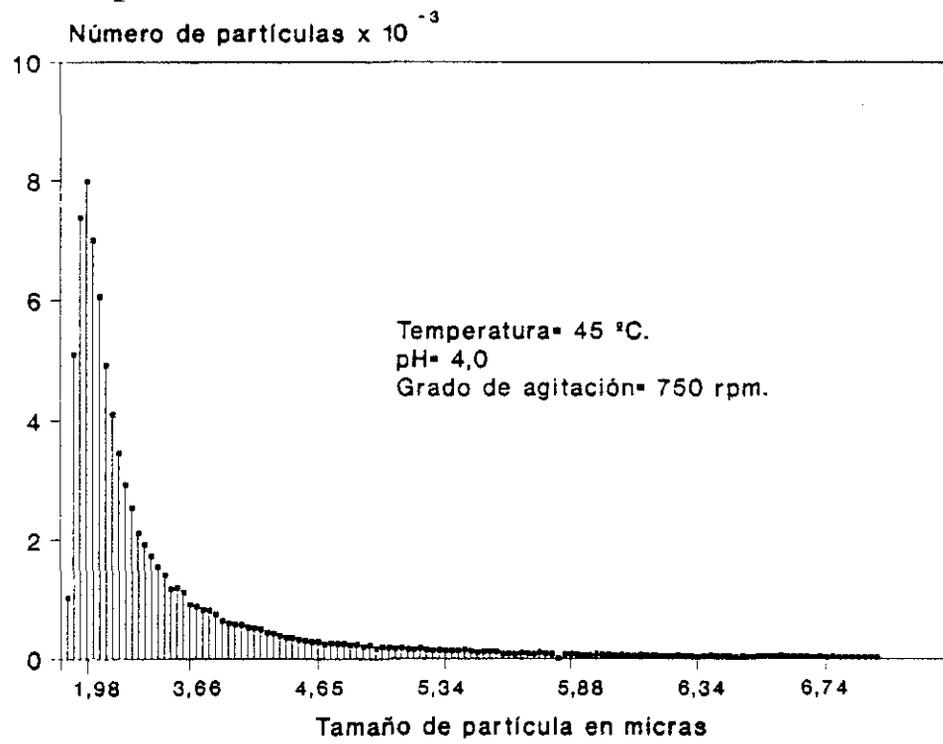


Figura III.15.- Distribución tamaño de partícula, experimento n° 5.

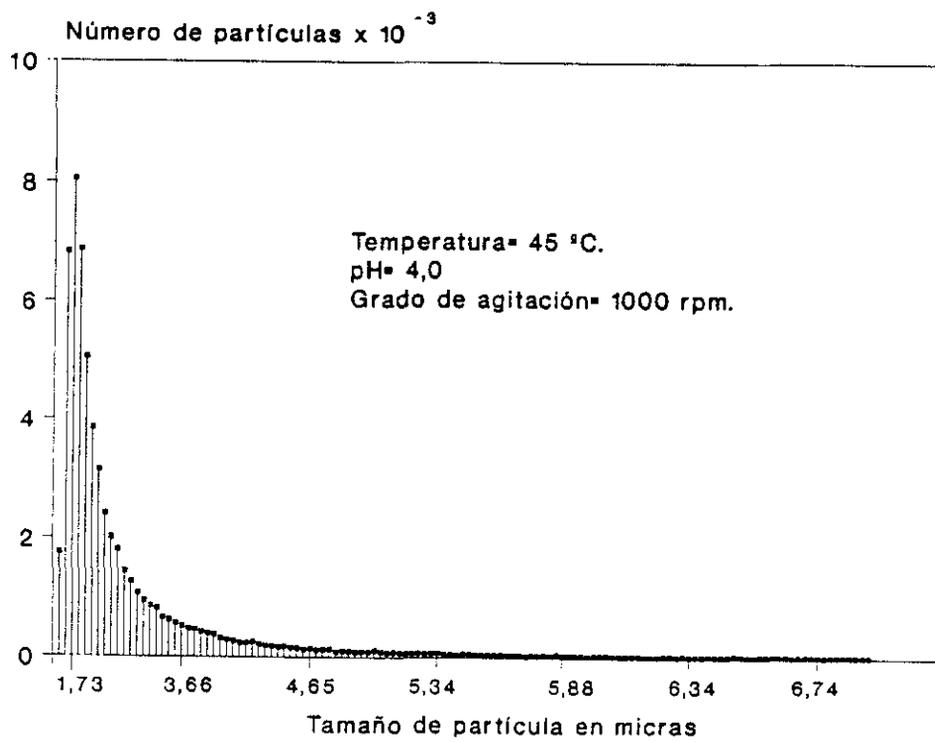


Figura III.16.- Distribución tamaño de partícula, experimento n° 6.

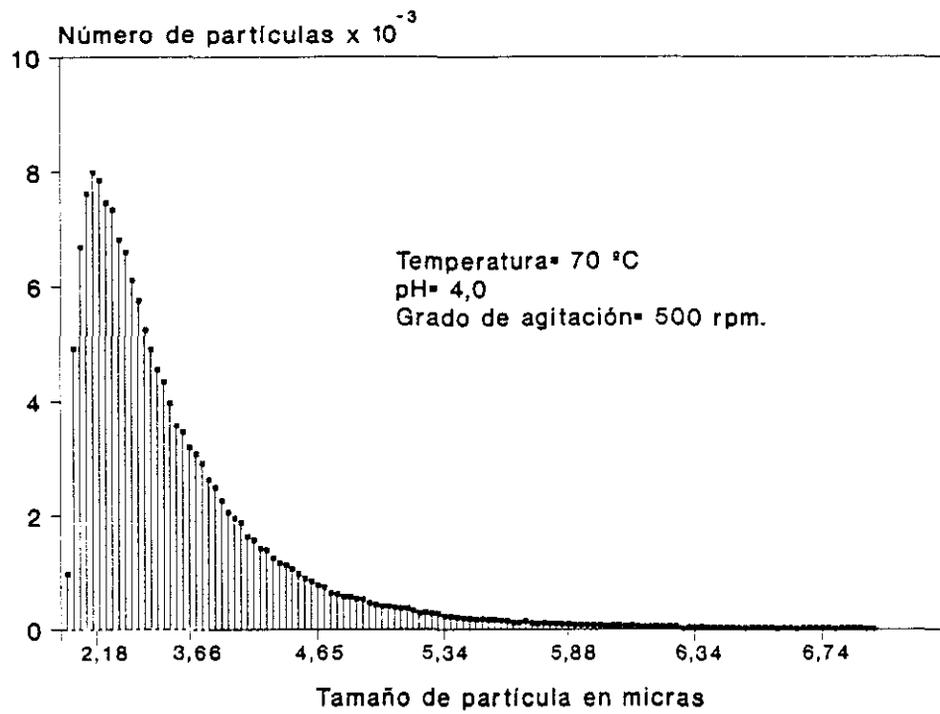


Figura III.17.- Distribución tamaño de partícula, experimento n° 7.

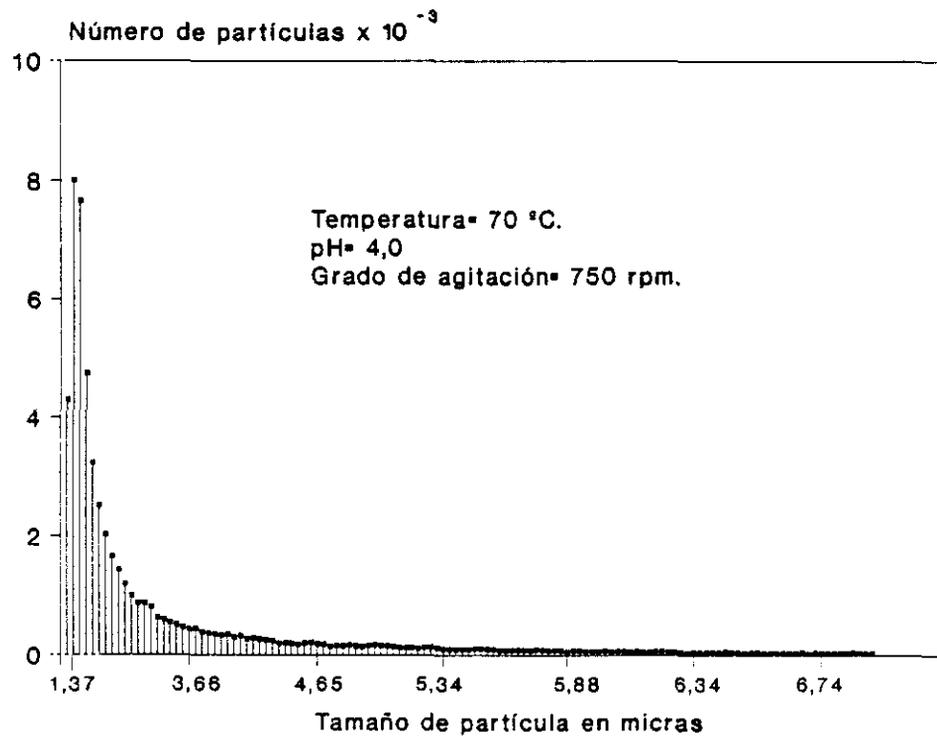


Figura III.18.- Distribución tamaño de partícula, experimento n° 8.

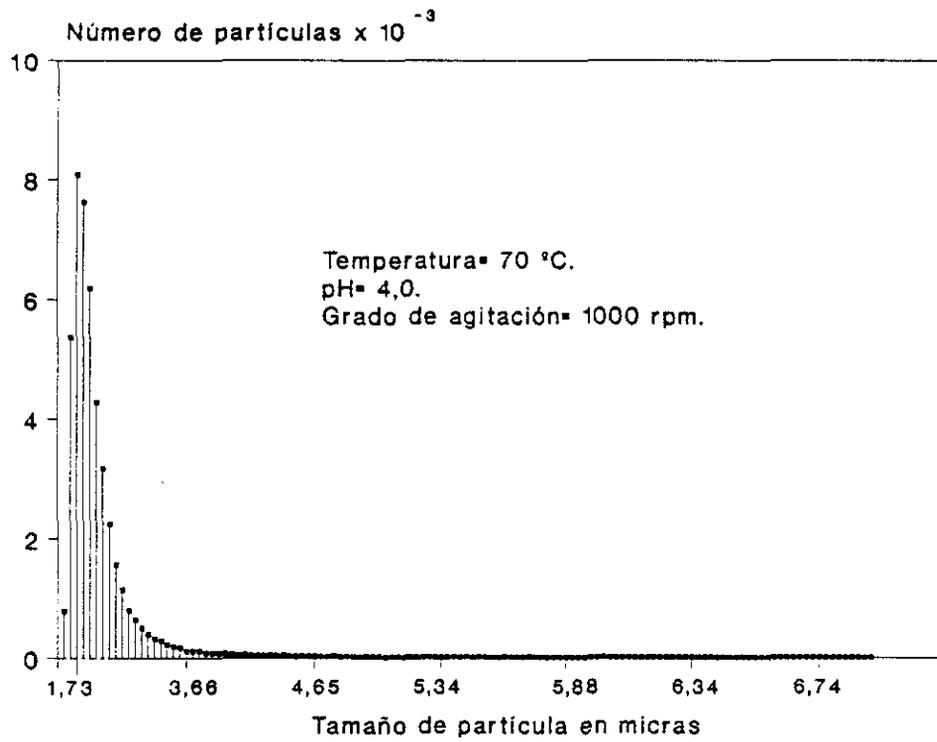


Figura III.19.- Distribución tamaño de partícula, experimento n° 9.

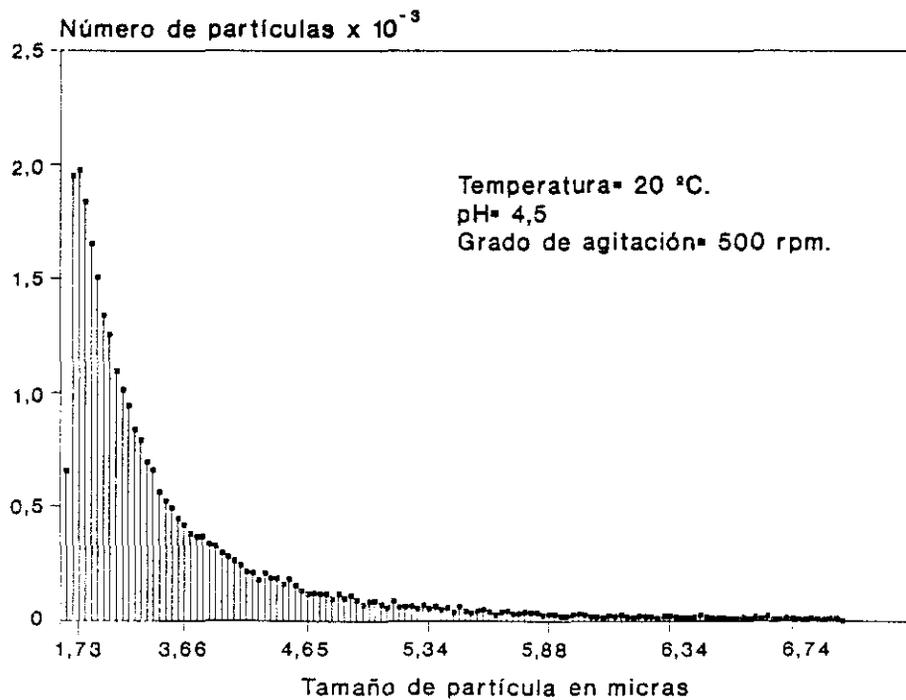


Figura III.20.- Distribución tamaño de partícula, experimento n° 10.

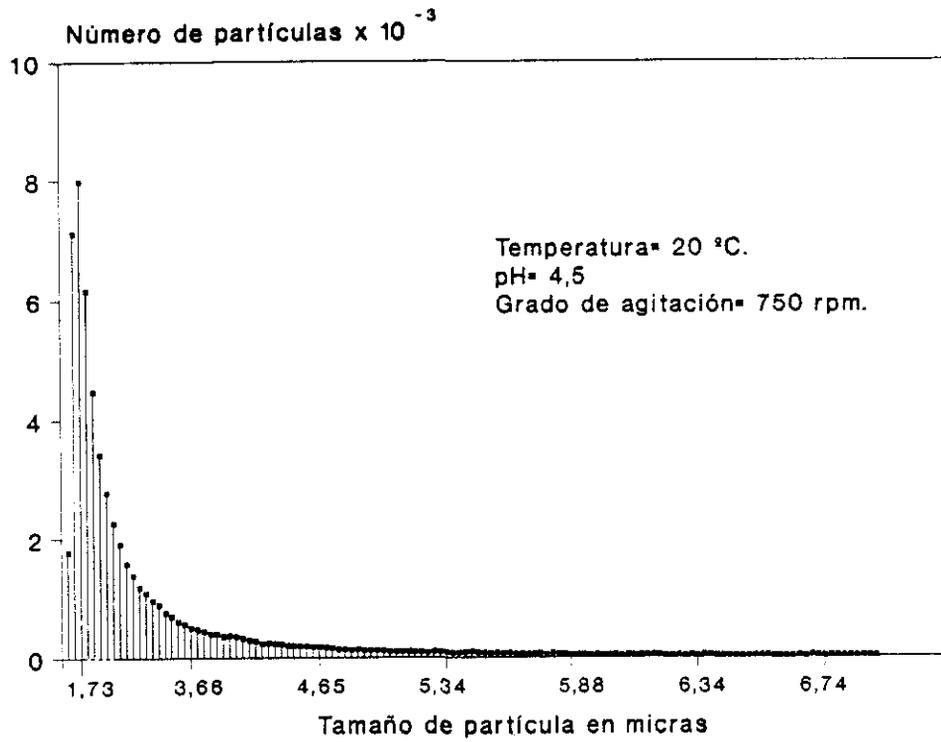


Figura III.21.- Distribución tamaño de partícula, experimento n° 11.

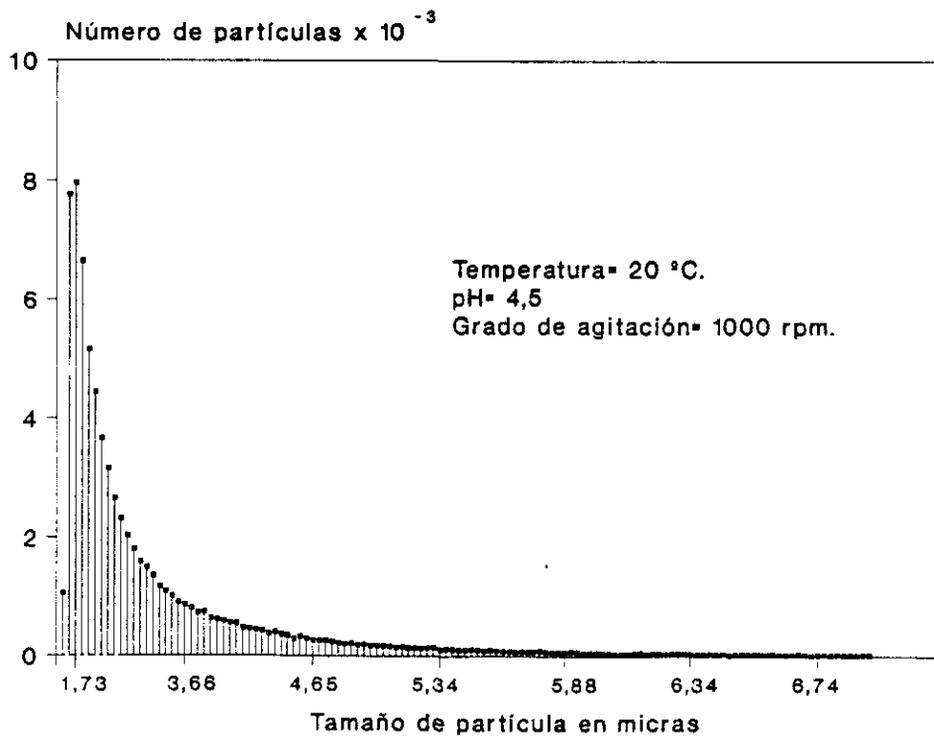


Figura III.22.- Distribución tamaño de partícula, experimento n° 12.

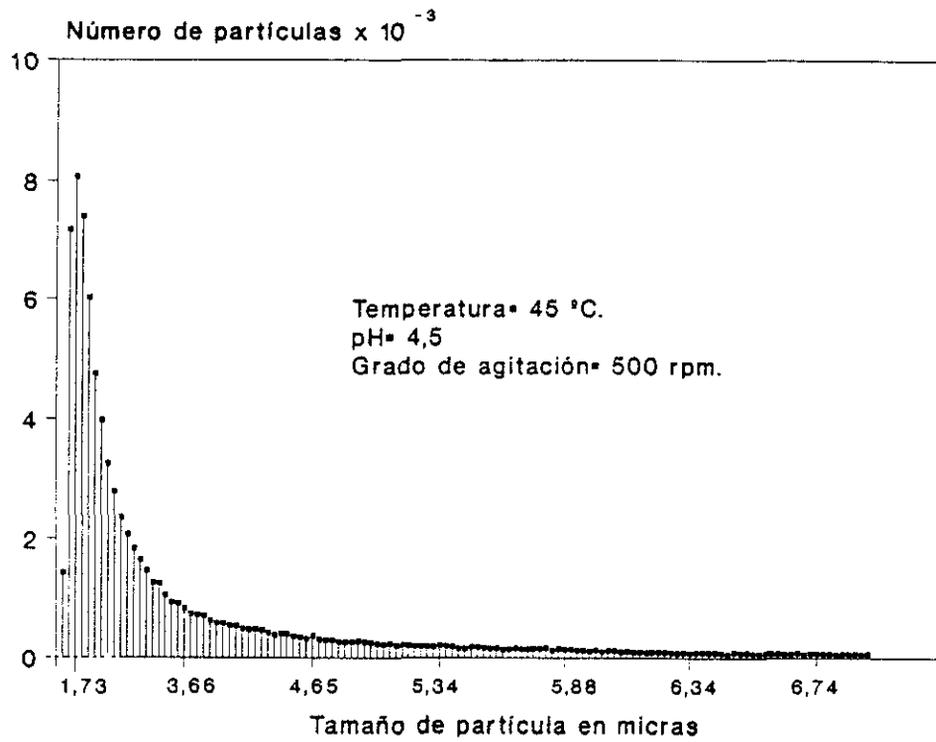


Figura III.23.- Distribución tamaño de partícula, experimento n° 13.

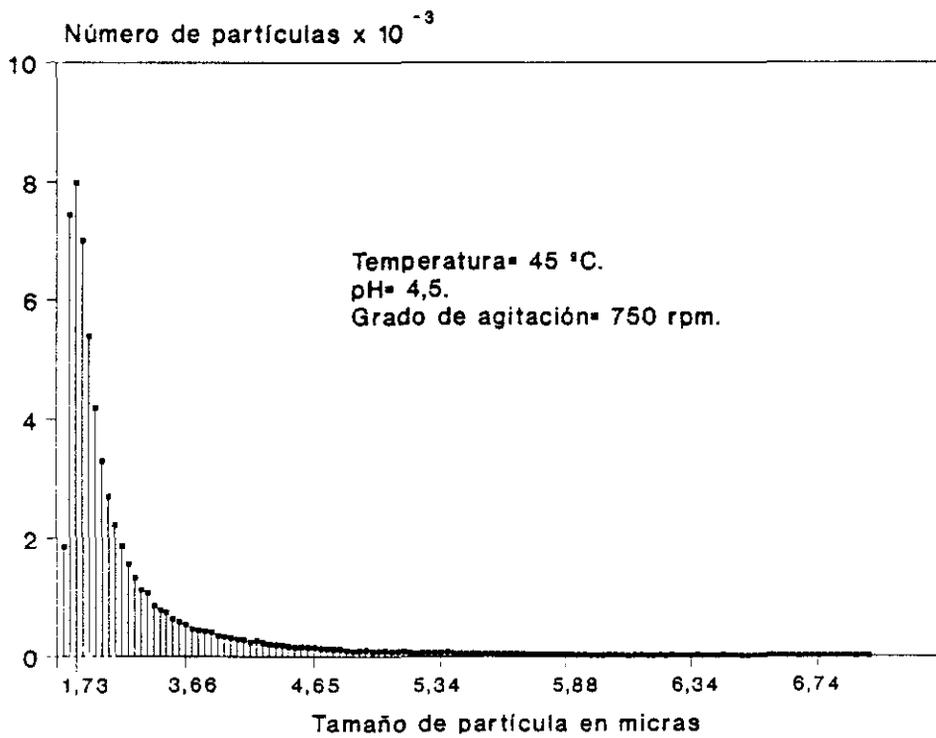


Figura III.24.- Distribución tamaño de partícula, experimento n° 14.

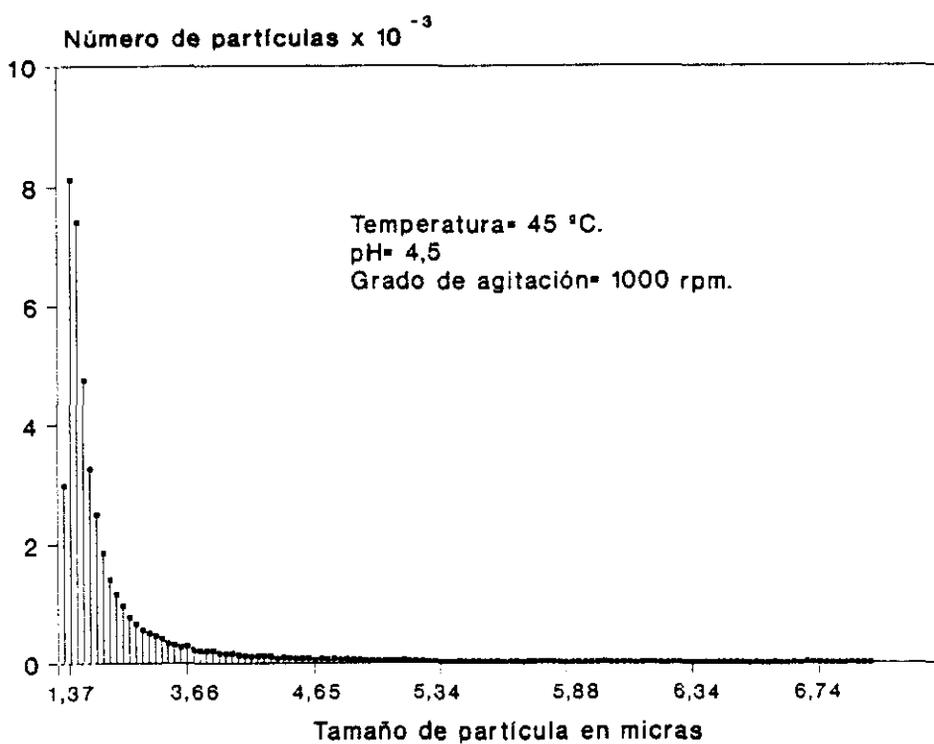


Figura III.25.- Distribución tamaño de partícula, experimento n° 15.

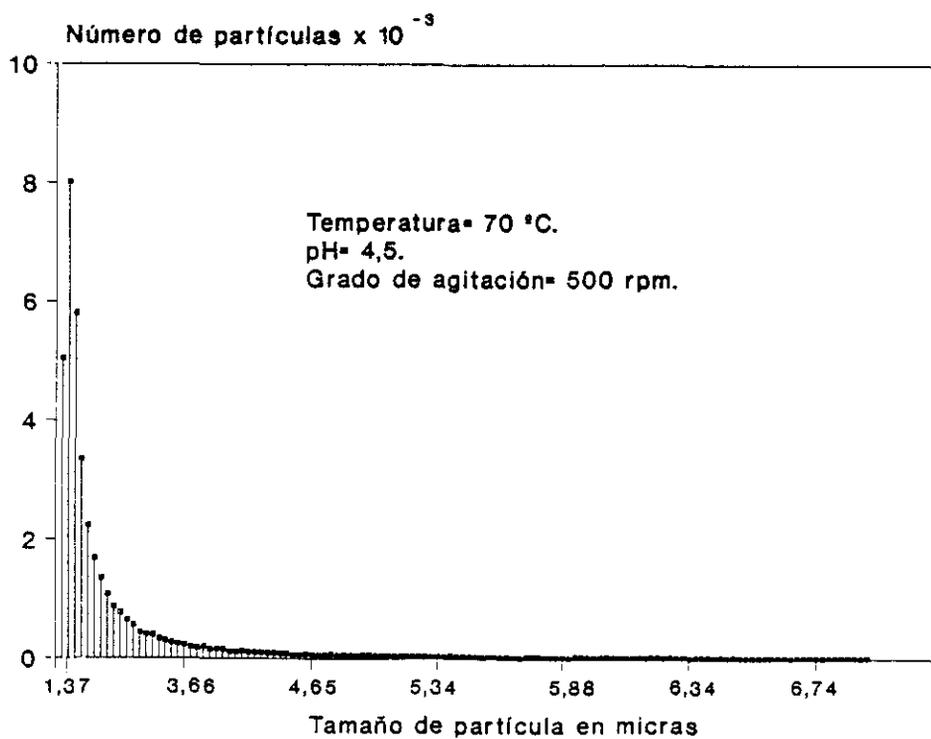


Figura III.26.- Distribución tamaño de partícula, experimento n° 16.

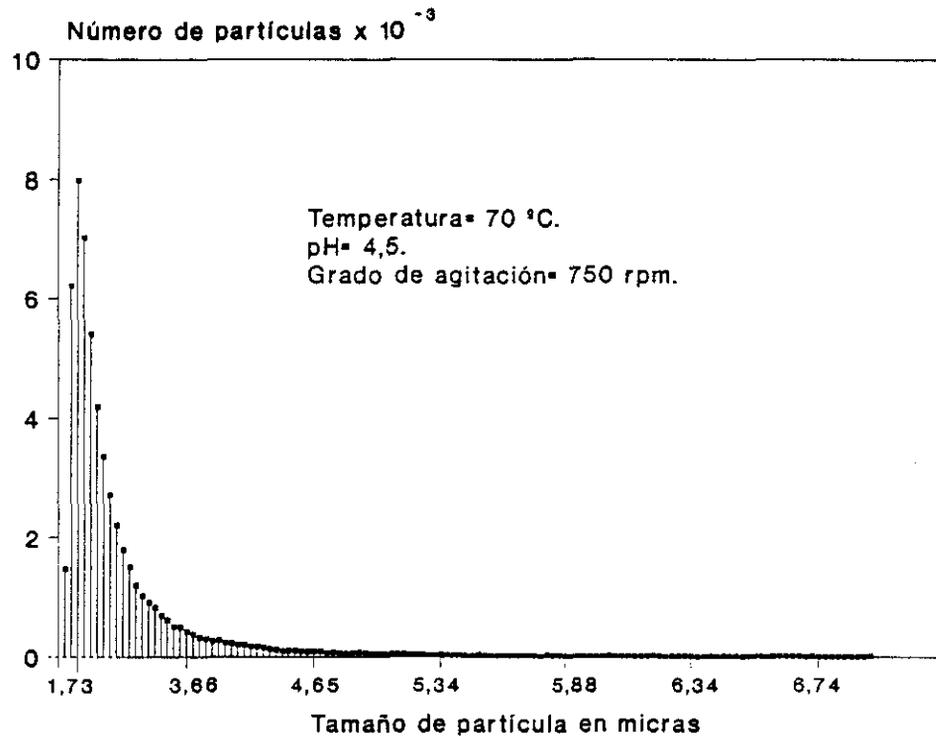


Figura III.27.- Distribución tamaño de partícula, experimento n° 17.

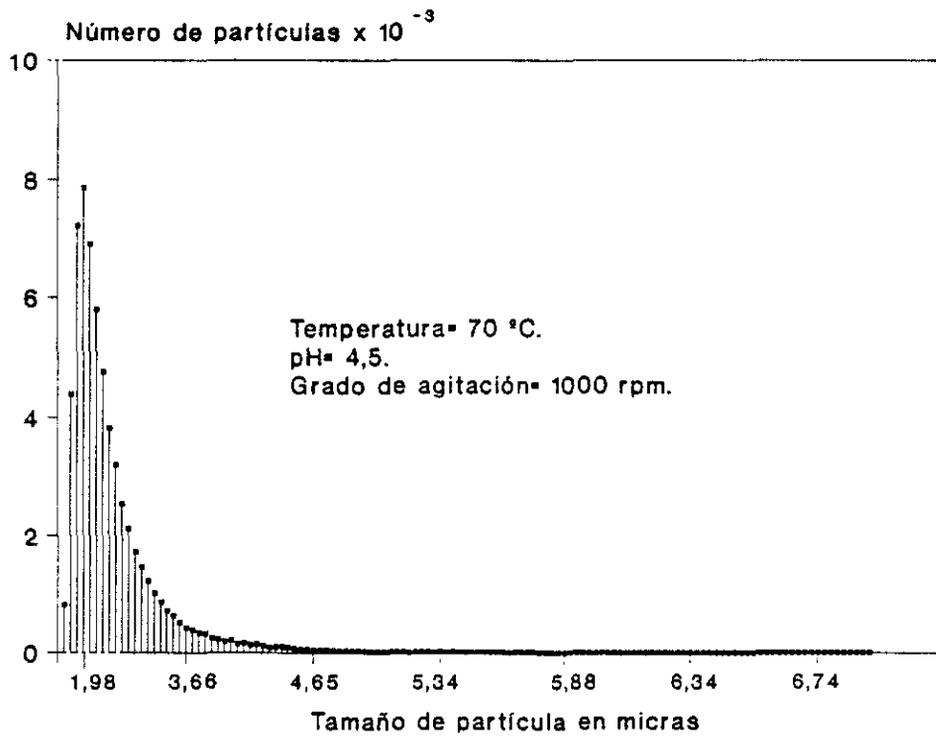


Figura III.28.- Distribución tamaño de partícula, experimento n° 18.

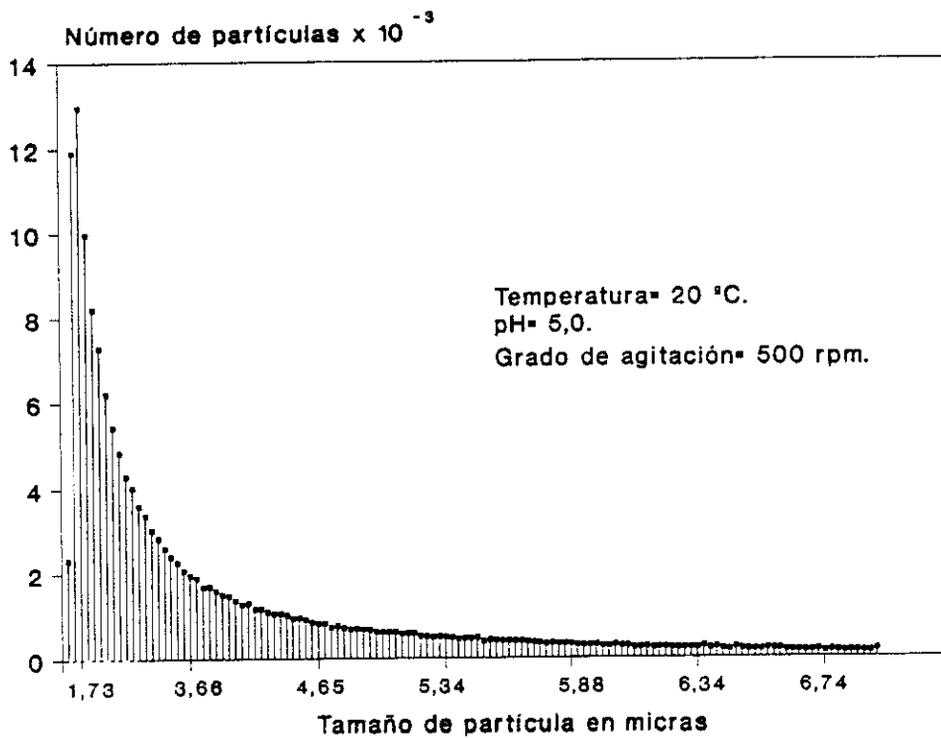


Figura III.29.- Distribución tamaño de partícula, experimento n° 19.

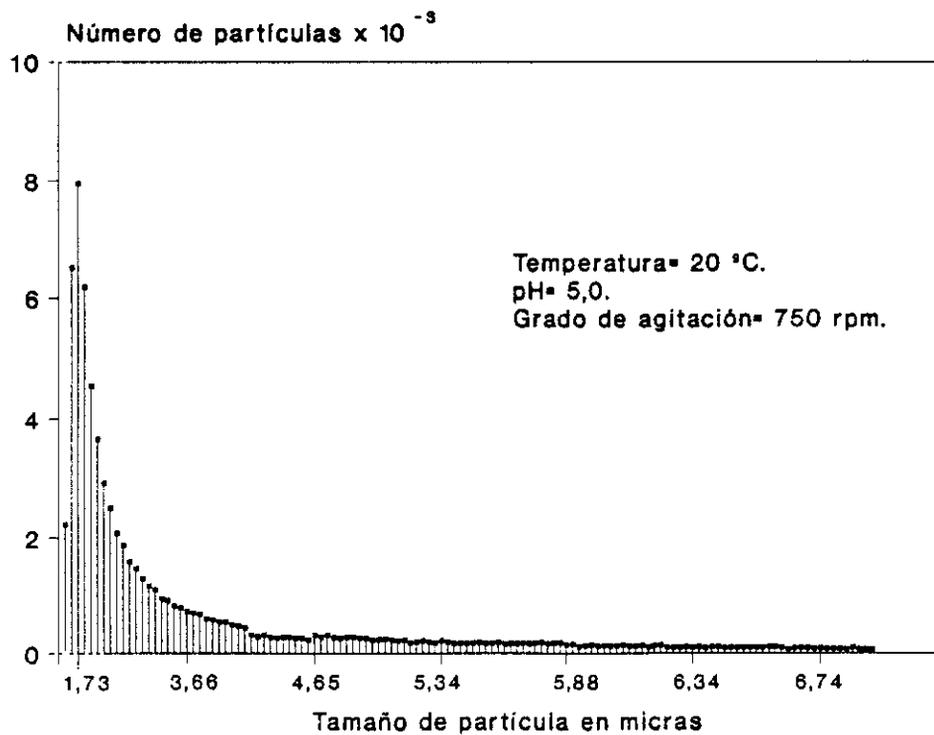


Figura III.30.- Distribución tamaño de partícula, experimento n° 20.

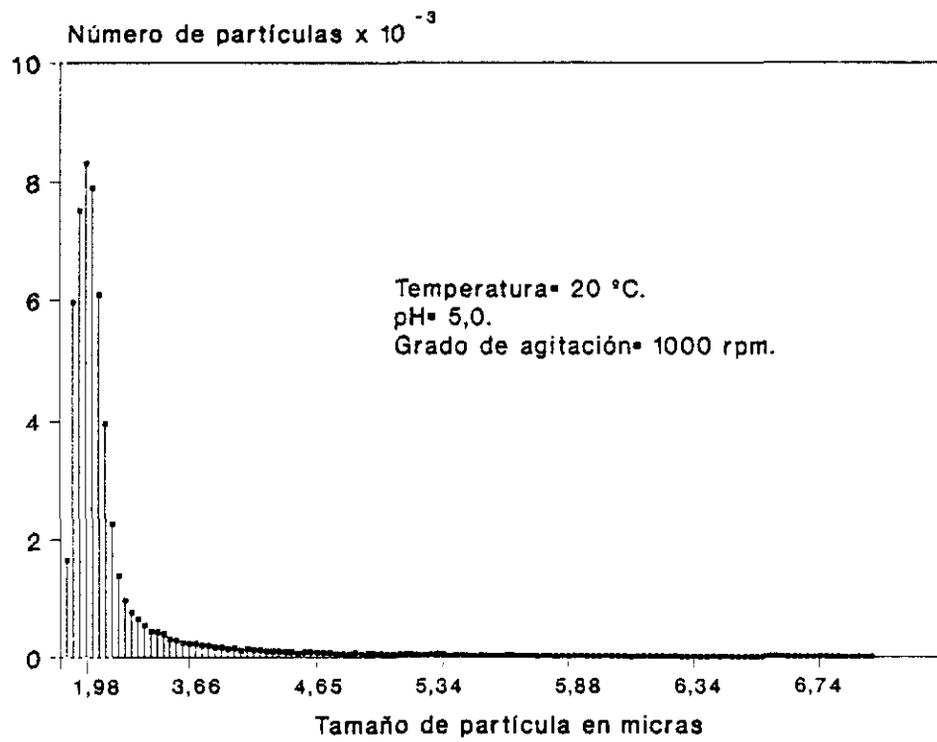


Figura III.31.- Distribución tamaño de partícula, experimento n° 21.

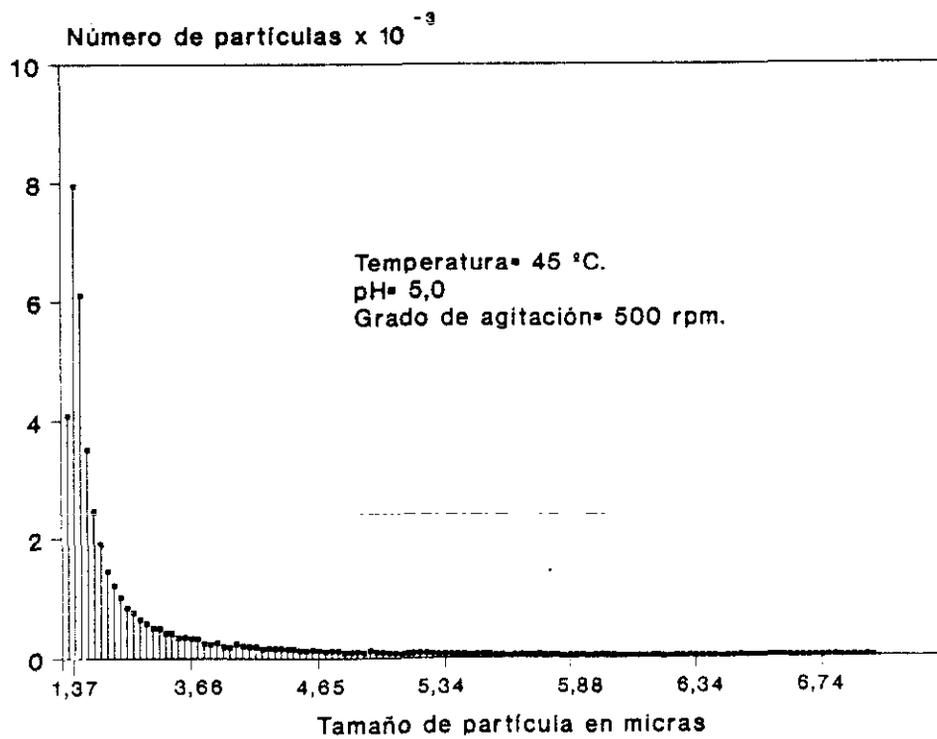


Figura III.32.- Distribución tamaño de partícula, experimento n° 22.

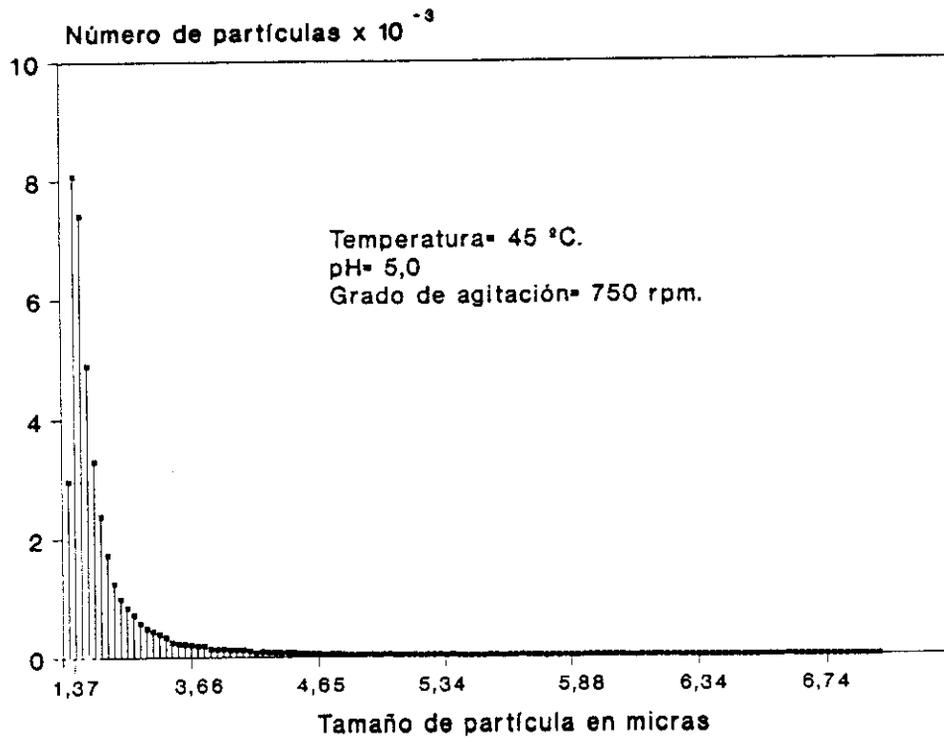


Figura III.33.- Distribución tamaño de partícula, experimento n° 23.

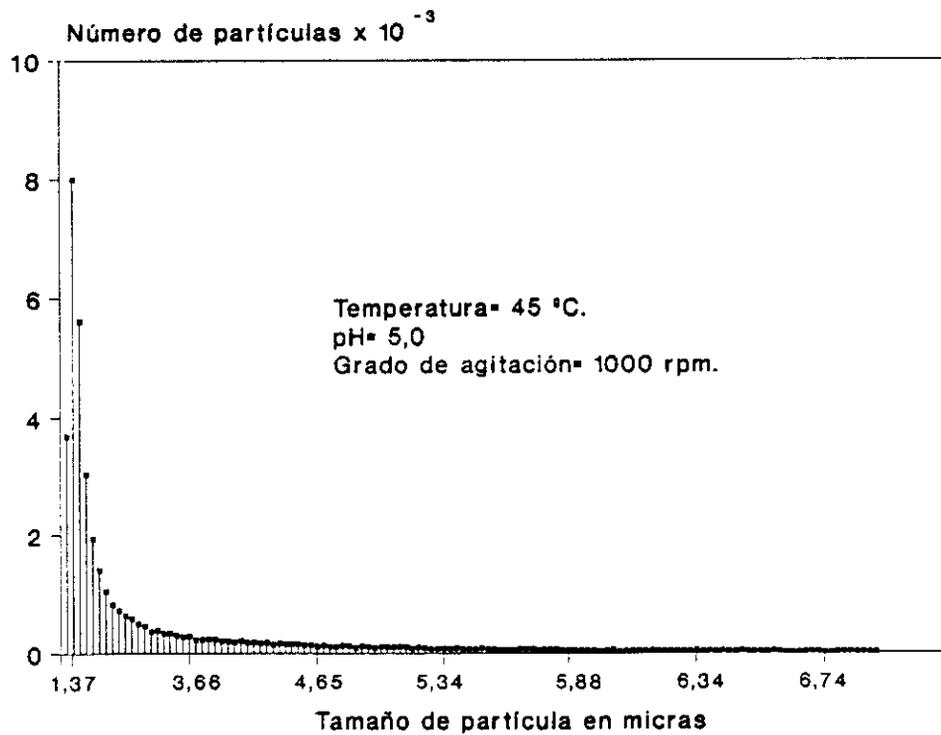


Figura III.34.- Distribución tamaño de partícula, experimento n° 24.

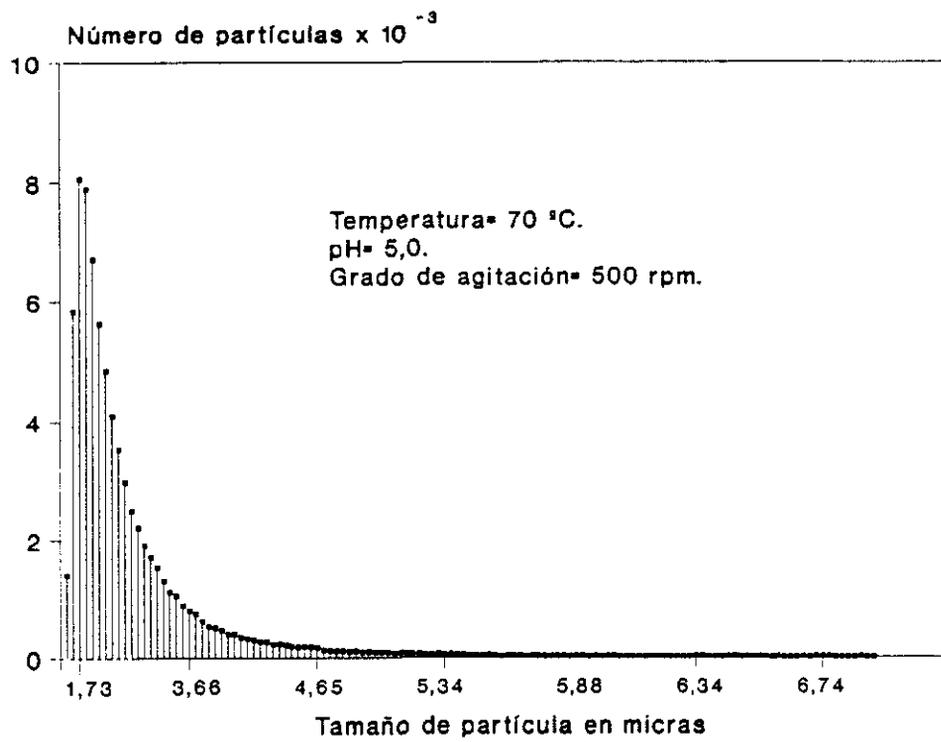


Figura III.35.- Distribución tamaño de partícula, experimento n° 25.

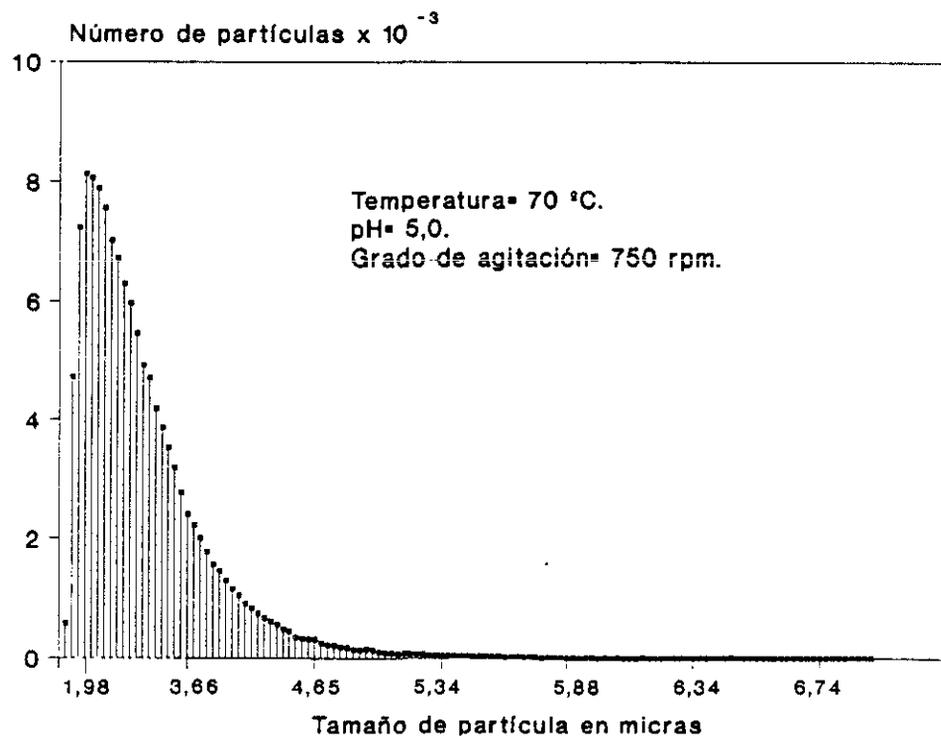


Figura III.36.- Distribución tamaño de partícula, experimento n° 26.

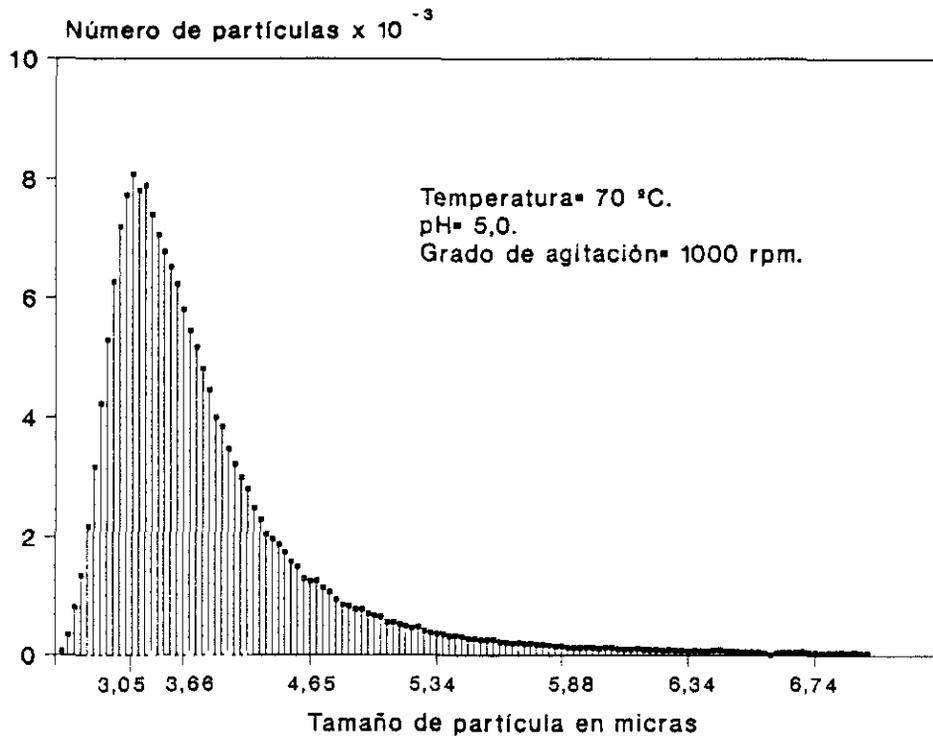


Figura III.37.- Distribución tamaño de partícula, experimento n° 27.

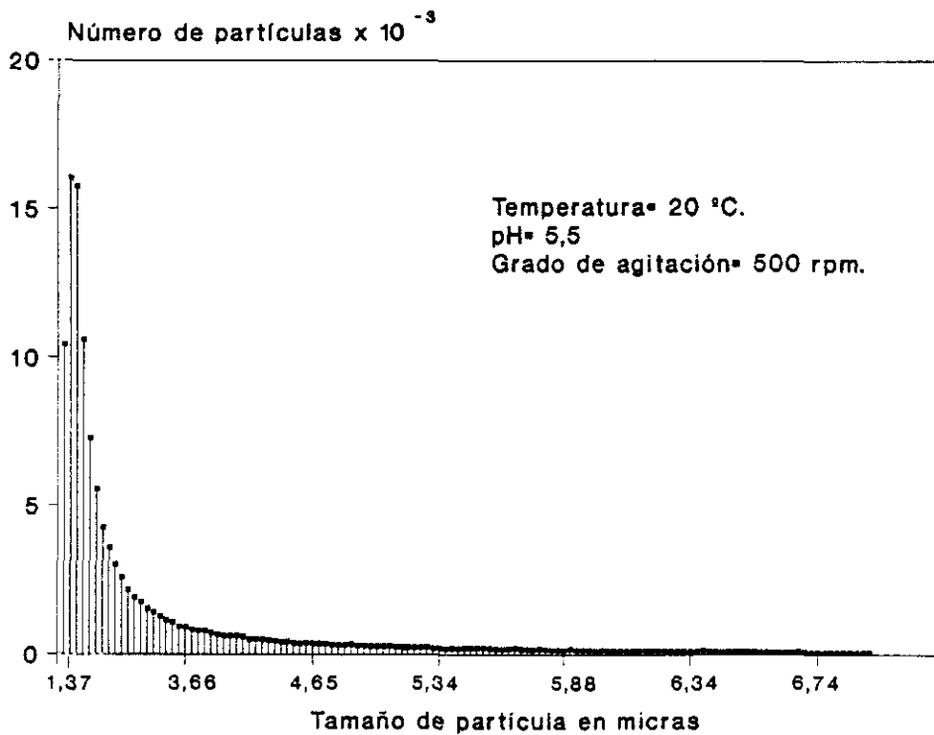


Figura III.38.- Distribución tamaño de partícula, experimento n° 28.

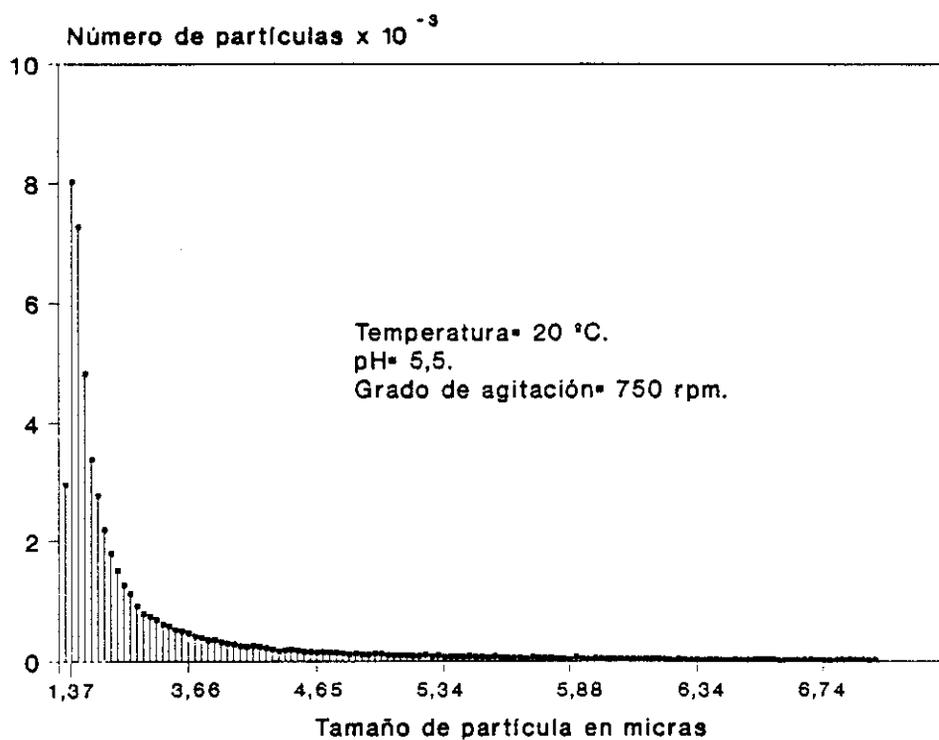


Figura III.39.- Distribución tamaño de partícula, experimento n° 29.

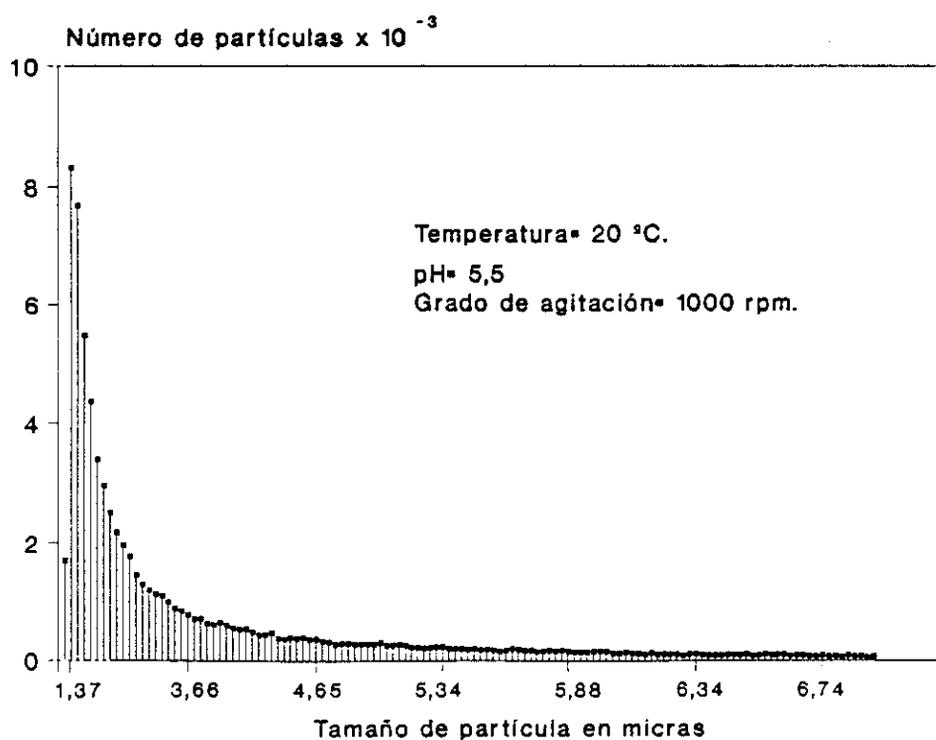


Figura III.40.- Distribución tamaño de partícula, experimento n° 30.

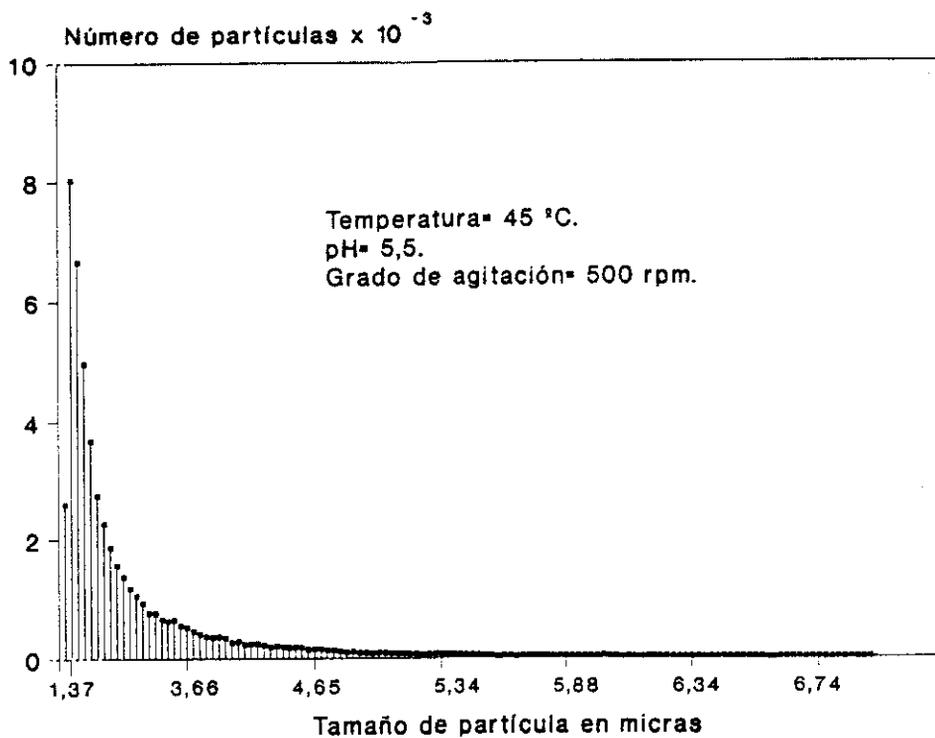


Figura III.41.- Distribución tamaño de partícula, experimento n° 31.

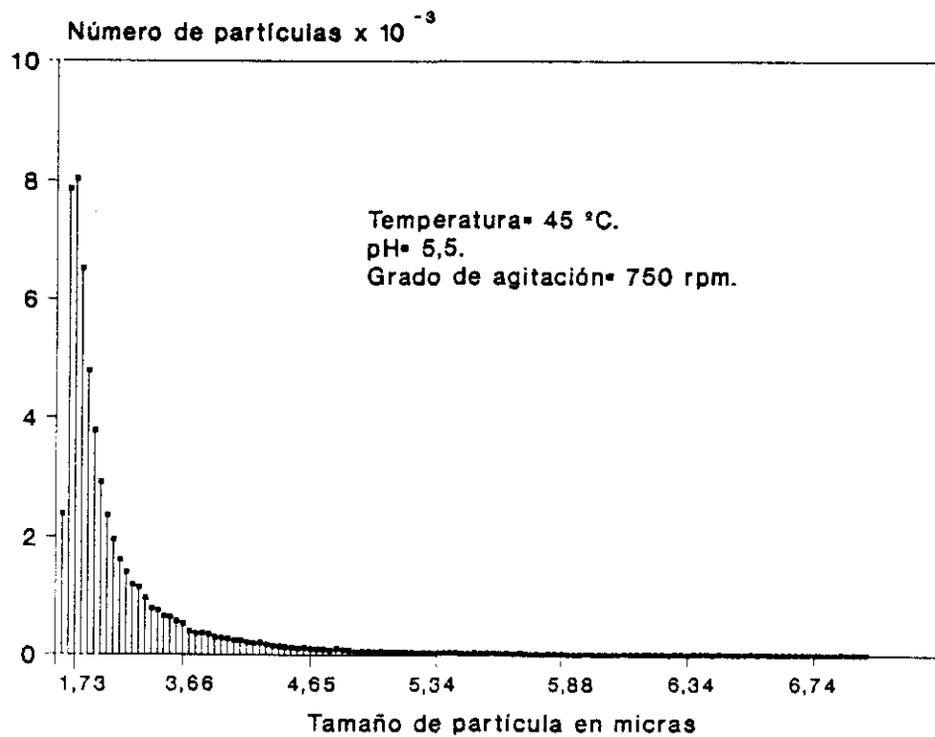


Figura III.42.- Distribución tamaño de partícula, experimento n° 32.

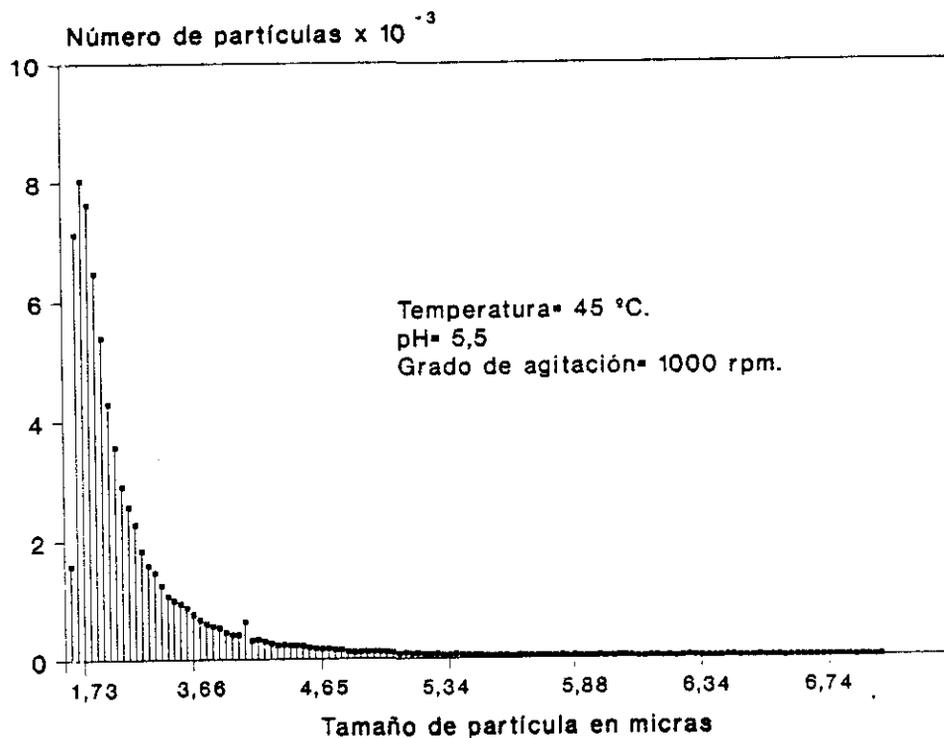


Figura III.43.- Distribución tamaño de partícula, experimento n° 33.

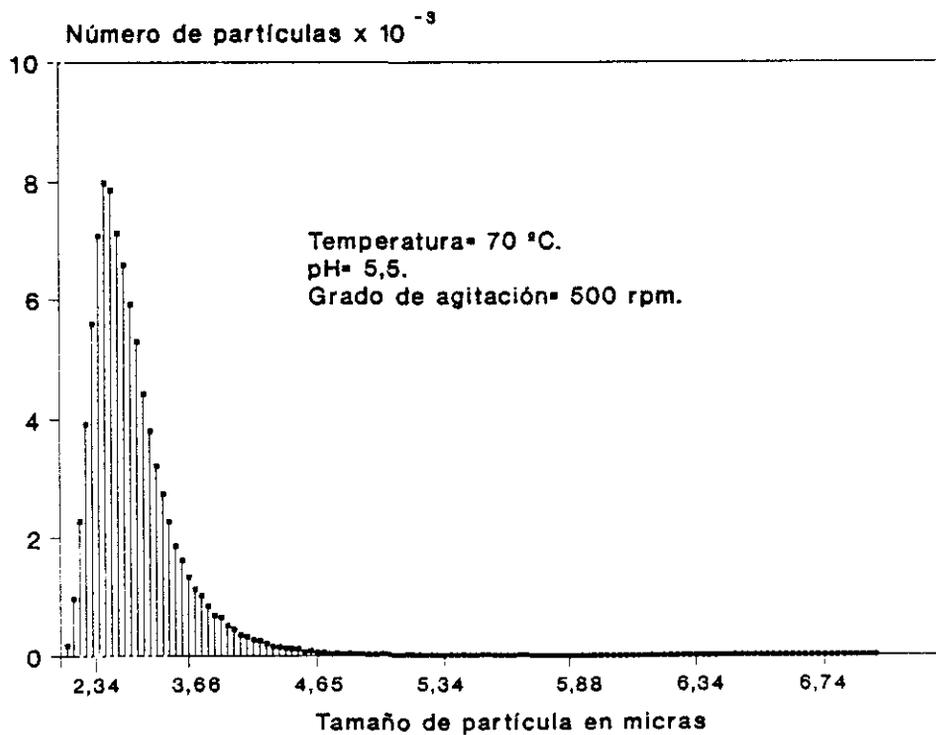


Figura III.44.- Distribución tamaño de partícula, experimento n° 34.

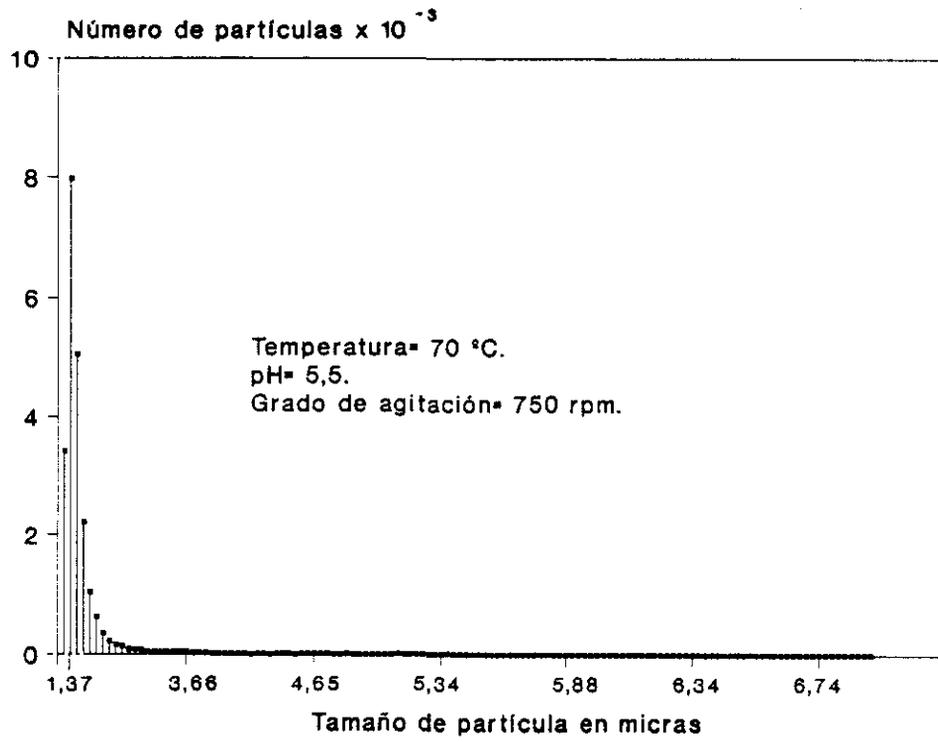


Figura III.45.- Distribución tamaño de partícula, experimento n° 35.

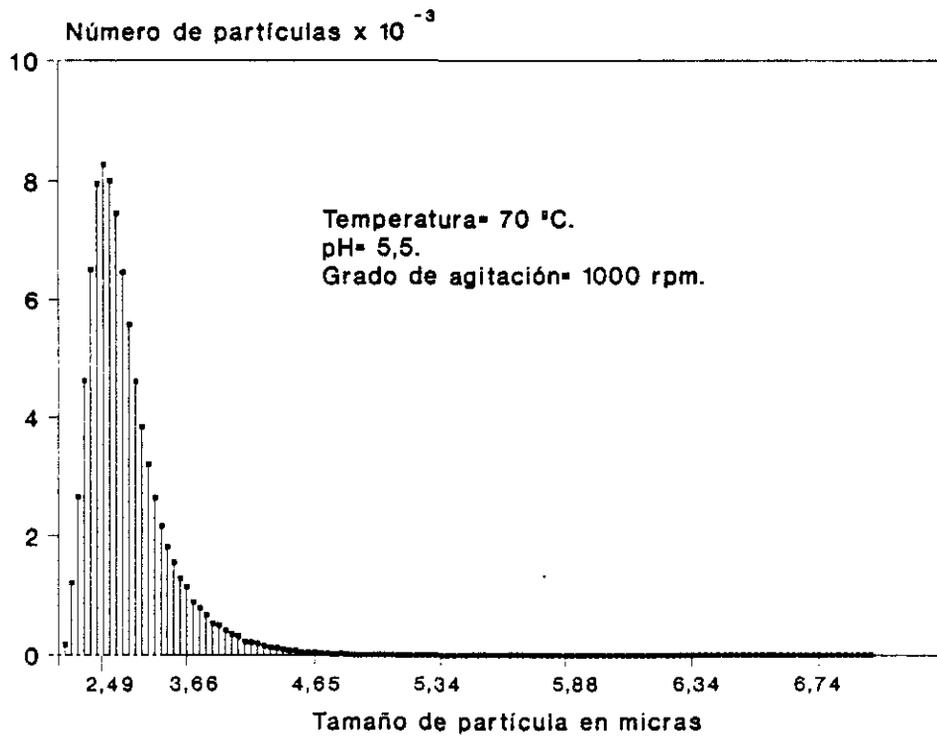


Figura III.46.- Distribución tamaño de partícula, experimento n° 36.

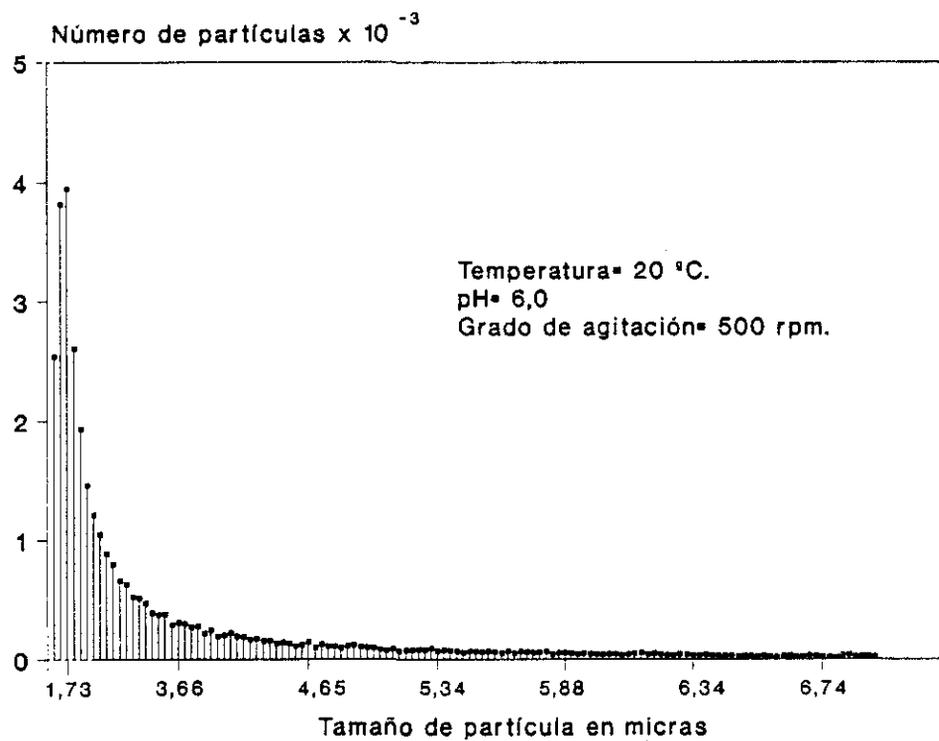


Figura III.47.- Distribución tamaño de partícula, experimento n° 37.

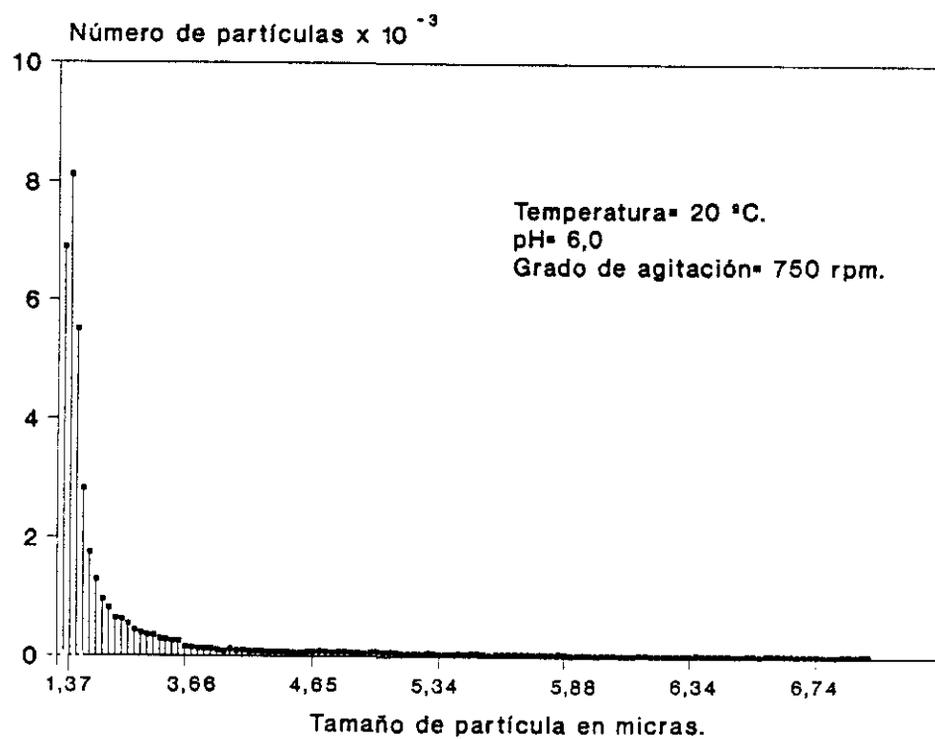


Figura III.48.- Distribución tamaño de partícula, experimento n° 38.

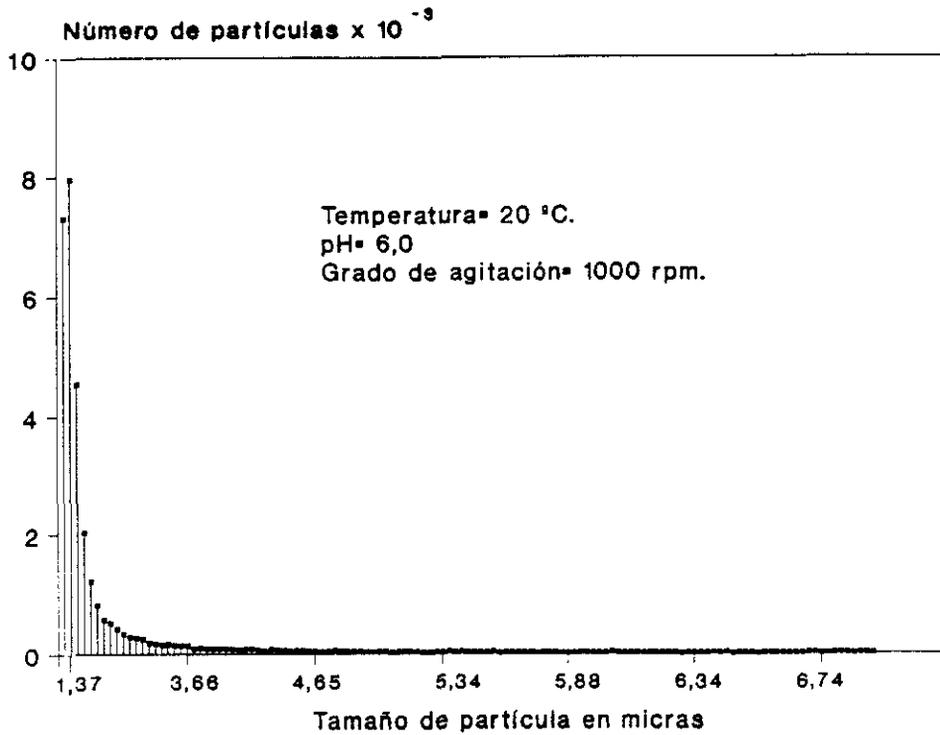


Figura III.49.- Distribución tamaño de partícula, experimento n° 39.

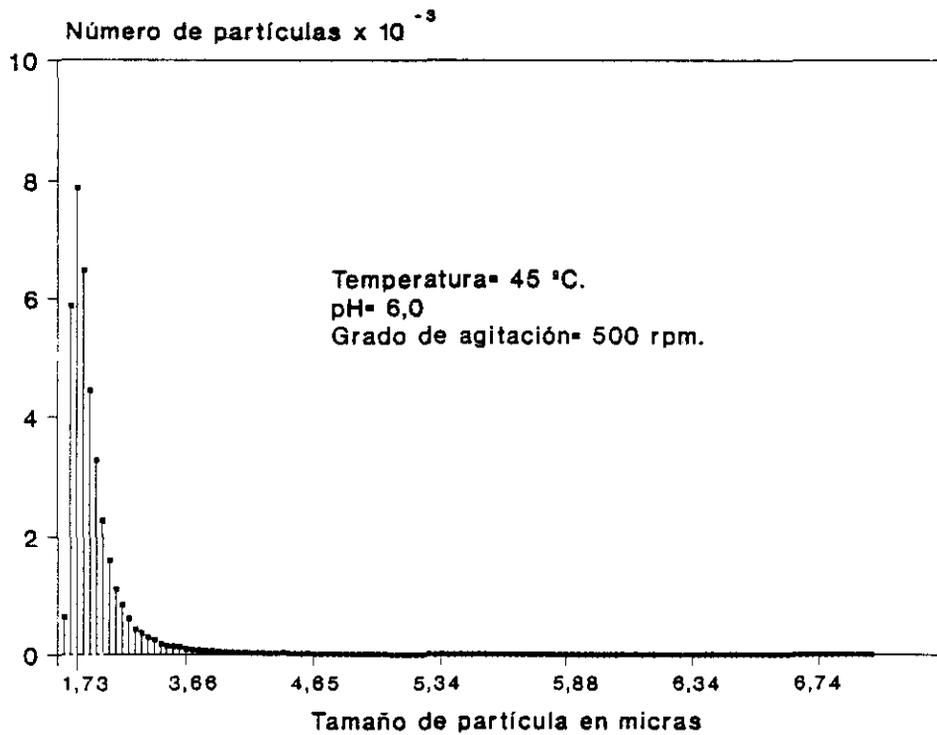


Figura III.50.- Distribución tamaño de partícula, experimento n° 40.

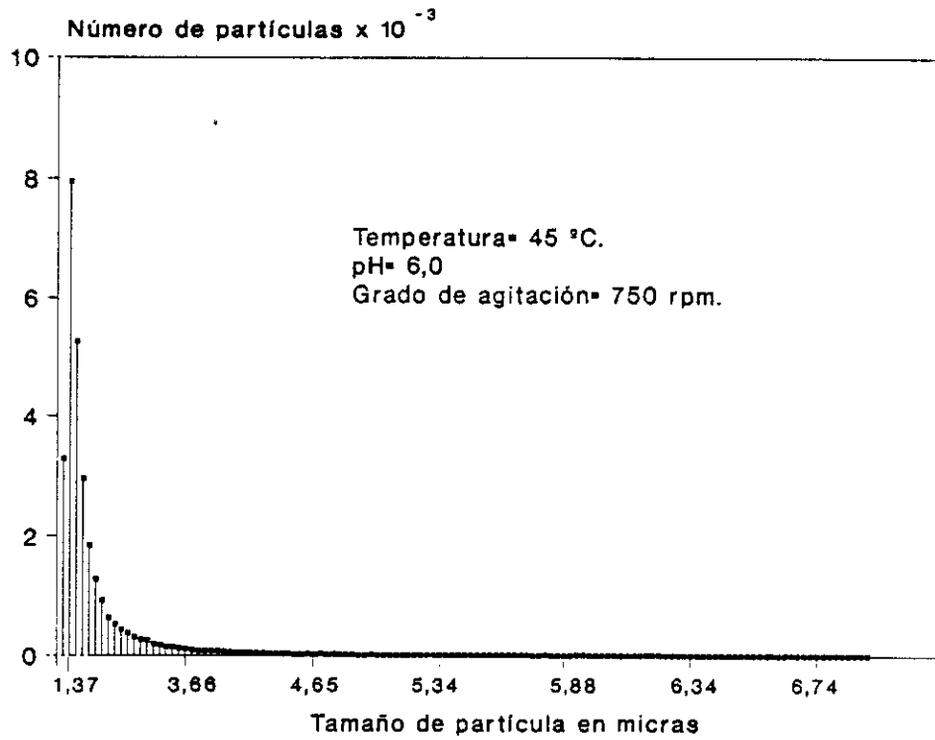


Figura III.51.- Distribución tamaño de partícula, experimento n° 41.

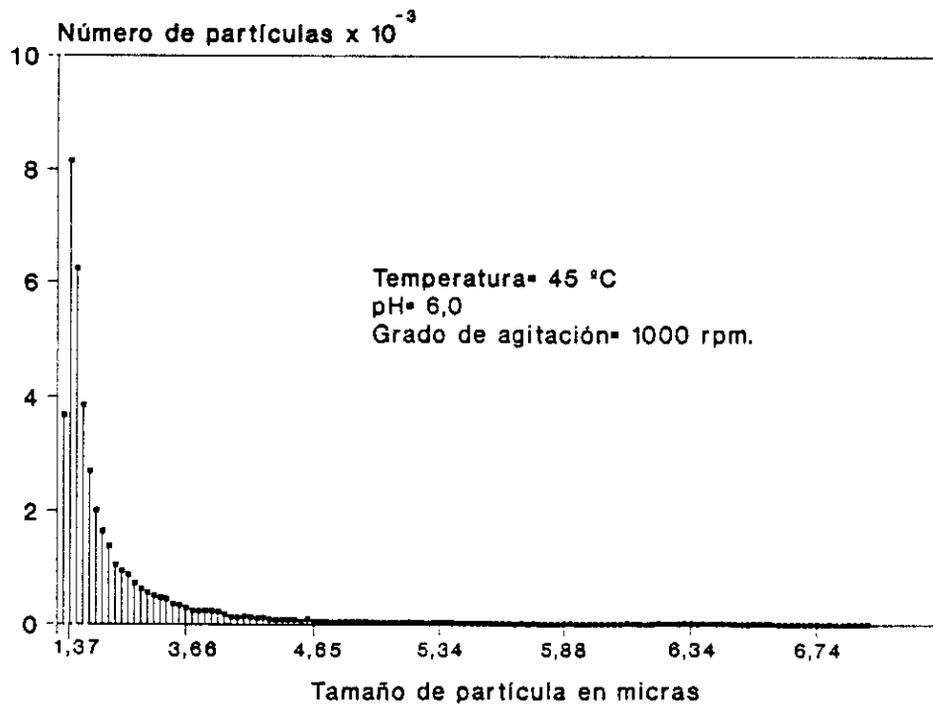


Figura III.52.- Distribución tamaño de partícula, experimento n° 42.

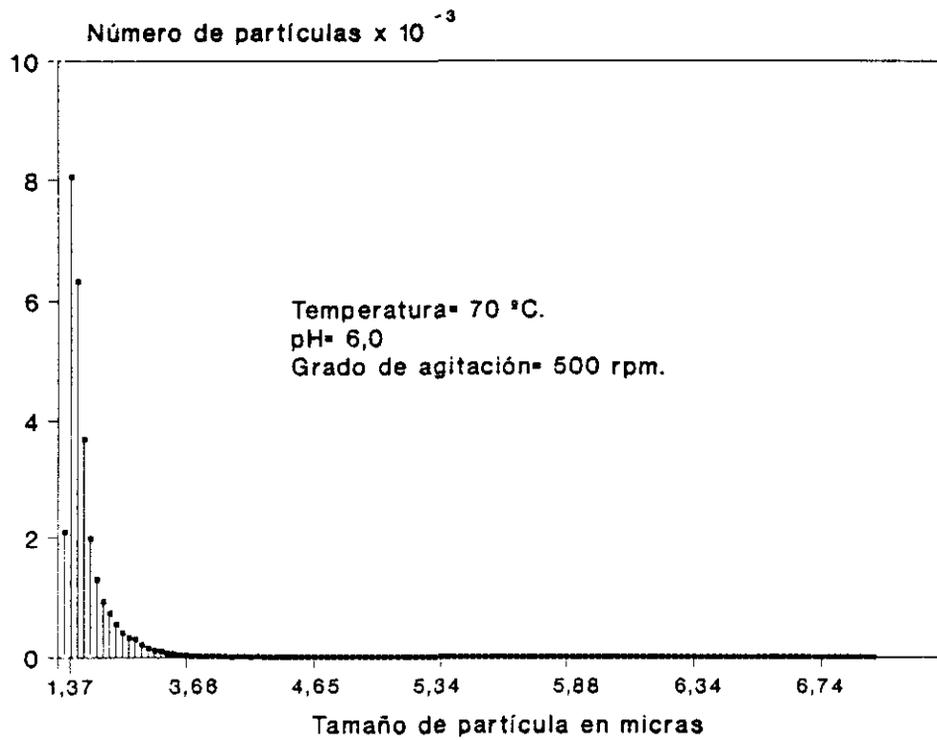


Figura III.53.- Distribución tamaño de partícula, experimento n° 43.

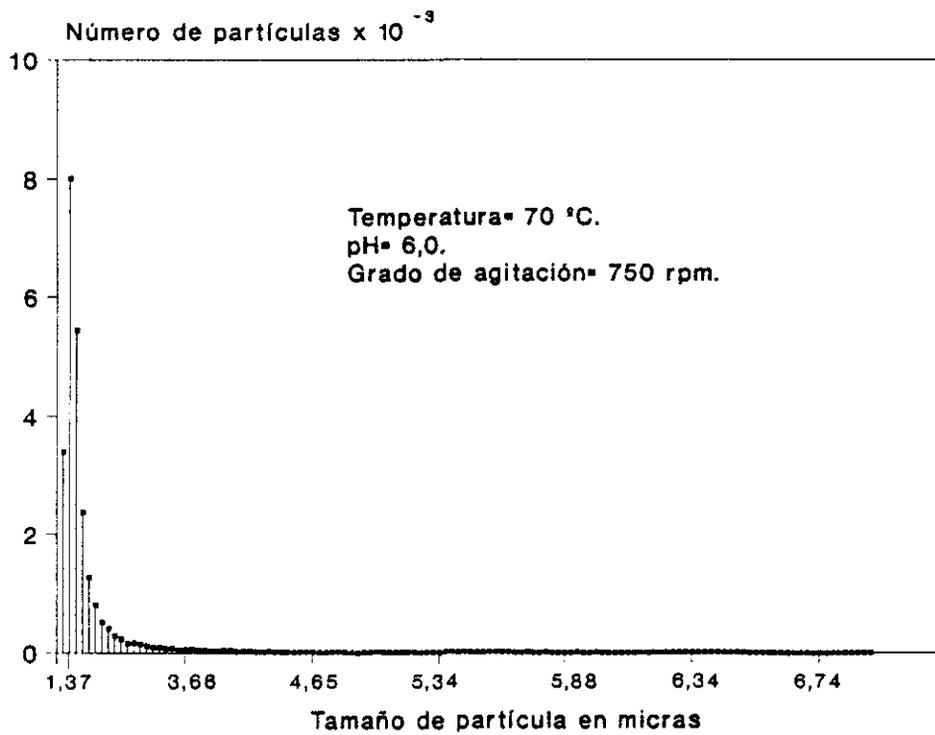


Figura III.54.- Distribución tamaño de partícula, experimento n° 44.

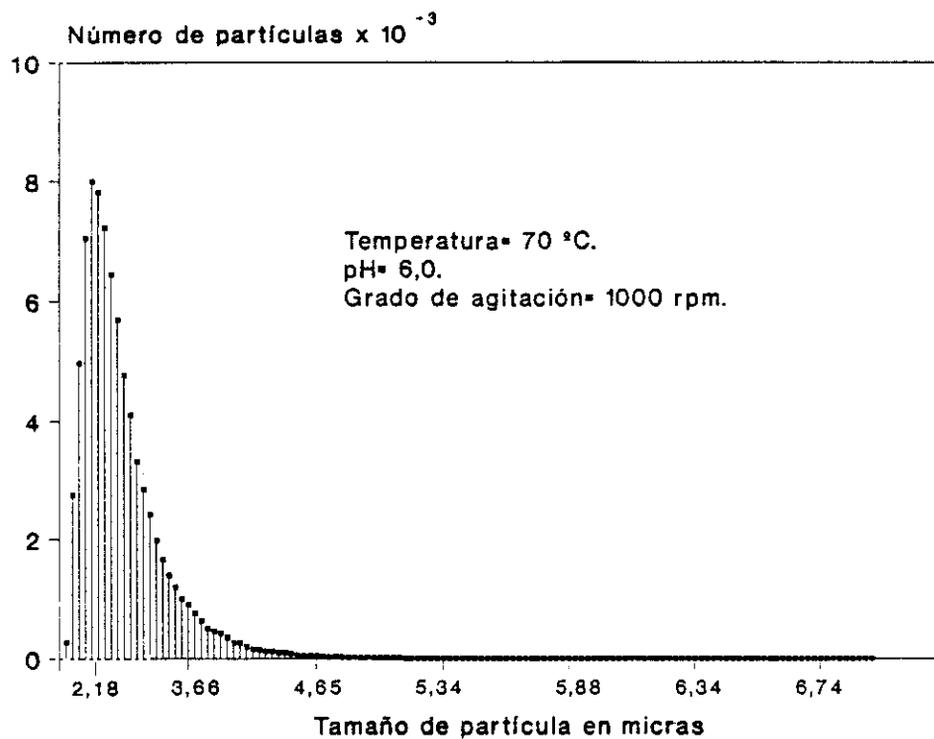


Figura III.55.- Distribución tamaño de partícula, experimento n° 45.

IV.- INTERPRETACION DE RESULTADOS.

En este capítulo se interpretan y justifican los resultados experimentales obtenidos. Se ha estructurado en cinco partes claramente diferenciadas:

- a) Estudio de la influencia de las variables de operación en la oxiprecipitación de lejías ferrosas cloruradas.
- b) Estudio cinético de la reacción de oxiprecipitación de disoluciones ferrosas cloruradas.
- c) Estudio de las características morfológicas de los productos de oxiprecipitación y su relación con las condiciones de obtención.
- d) Estudio de las características pigmentarias de los productos de oxiprecipitación y su relación con las condiciones de obtención.
- e) Mecanismo de la reacción de oxiprecipitación de disoluciones ferrosas cloruradas.

IV.1.- INFLUENCIA DE LAS VARIABLES DE OPERACION EN LA OXIPRECIPITACION DE DISOLUCIONES FERROSAS CLORURADAS.

En las figuras III.2 a III.10 se representan los datos obtenidos en los distintos ensayos en el diagrama % de Fe^{+2} eliminado de la disolución frente al tiempo, en minutos, para las tres variables objeto de estudio: pH, temperatura y grado de agitación.

Las curvas correspondientes a la oxiprecipitación son regulares, cumpliéndose la ley del rendimiento decreciente: en el primer tramo la velocidad del proceso es elevada disminuyendo sensiblemente cuando restan concentraciones próximas al agotamiento. En todos los casos los rendimientos de eliminación de Fe^{+2} de la disolución son superiores al 99 %, por lo que el proceso de tratamiento es adecuado si se considera únicamente la eliminación del hierro en disolución; solo a pH 4, temperatura 20 °C y cualquier grado de agitación la reacción transcurre tan lentamente que no serían aplicables estas condiciones para el tratamiento de las lejías de decapado objeto de este trabajo.

Para conocer la influencia de los factores citados sobre la velocidad del proceso es necesario observar las figuras en las que se relaciona el tiempo necesario para conseguir un porcentaje de eliminación del Fe^{+2} determinado frente al pH, temperatura y grado de agitación, manteniendo constante en cada figura una de las variables y utilizando las otras como parámetro.

IV.1.1.- ESTUDIO DE LA INFLUENCIA DEL pH.

Para interpretar la influencia que tiene el pH de la disolución sobre el proceso de oxiprecipitación se ha representado en las figuras IV.1 a IV.3, para cada grado de agitación, el tiempo, en minutos, necesario para alcanzar un rendimiento de eliminación de Fe^{+2} de la disolución del 90 % frente al pH, para las tres temperaturas de trabajo.

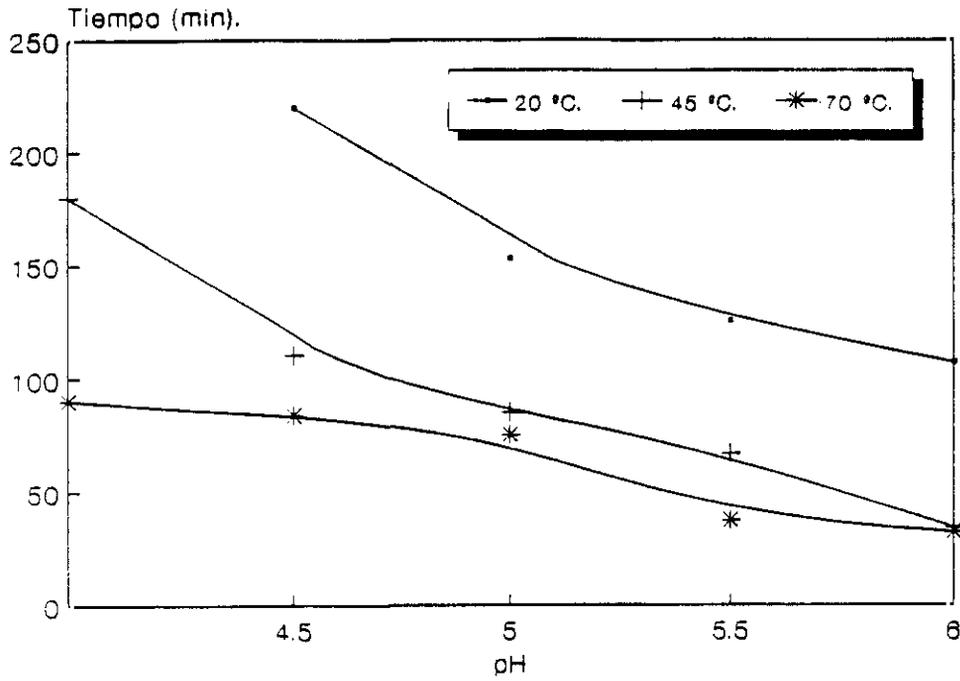


Figura IV.1.- Influencia del pH con relación a la temperatura para un rendimiento de eliminación de Fe^{+2} de la disolución del 90 % en la oxiprecipitación a 500 rpm.

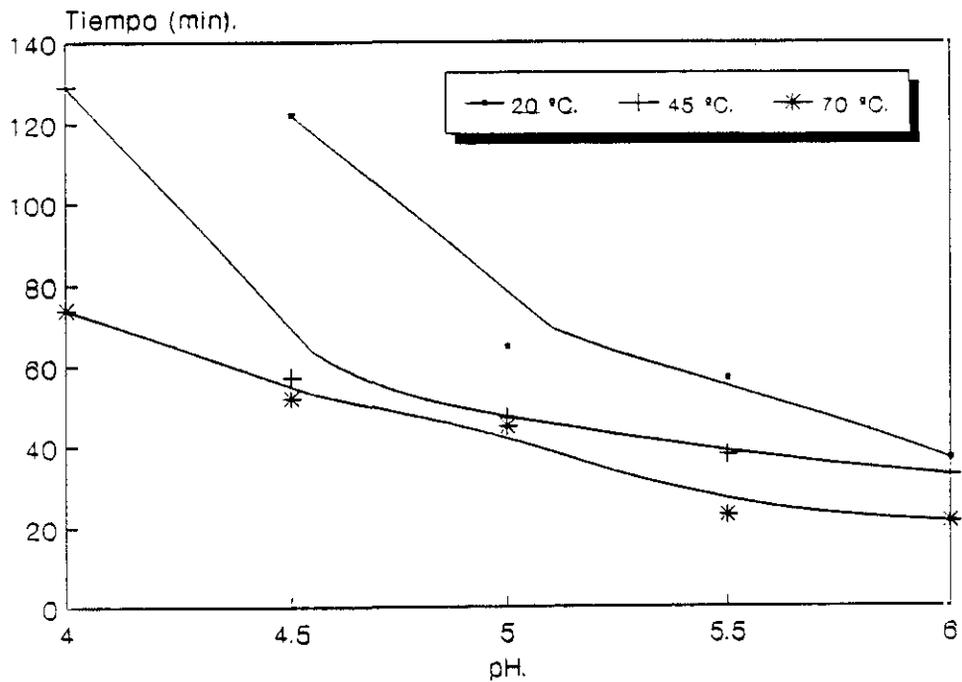


Figura IV.2.- Influencia del pH con relación a la temperatura para un rendimiento de eliminación de Fe^{+2} de la disolución del 90 % en la oxiprecipitación a 750 rpm.

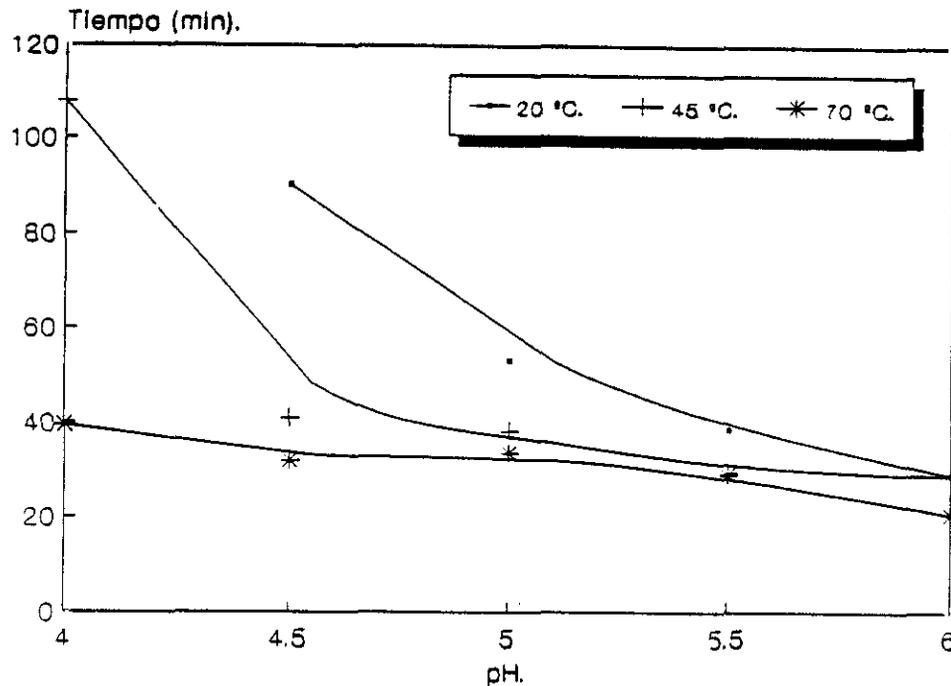


Figura IV.3.- Influencia del pH con relación a la temperatura para un rendimiento de eliminación de Fe^{+2} de la disolución del 90 % en la oxiprecipitación a 1000 rpm.

Observando estas figuras, se demuestra como al aumentar el pH, en todos los casos ensayados, el tiempo necesario para alcanzar un rendimiento del 90 % disminuye. Es decir, el incremento del pH favorece la velocidad del proceso. Además, se comprueba que a temperatura constante la variación de la velocidad es más acusada a pH bajos que en los casos de pH altos.

Las curvas tienen menor pendiente al aumentar la temperatura de trabajo, también se demuestra con estas curvas de influencia de pH, cómo el tiempo que se necesita para alcanzar el rendimiento de eliminación de Fe^{+2} del 90 % es mayor al disminuir la temperatura.

En todos los casos, para cada valor de la temperatura y velocidad de agitación, existe un valor del pH de la disolución donde el tiempo necesario para conseguir el rendimiento fijado cambia de manera brusca. Así se encuentran dos zonas, una de mayor pendiente y por tanto donde la influencia del pH es más importante, y otra donde es más suave y de menor pendiente.

Conocida la variación de la velocidad con que transcurre el proceso, medida en función del tiempo necesario para alcanzar un porcentaje de eliminación de Fe^{+2} del 90 %, para un valor de temperatura, se puede definir el proceso que se produce: en la primera zona, para valores de pH bajos predomina la etapa de oxidación del ión ferroso en disolución, para formar el ión férrico también disuelto; en la segunda, que ocurre para pH más altos, está favorecida la etapa de oxidación del ión ferroso en fase sólida para formar el ión férrico precipitado, pues estos valores de pH se encuentran próximos al de precipitación del hidróxido que es 6,5.

Así, se pueden explicar las dos zonas en la transformación. La primera de oxidación del Fe(II) , en disolución rápida, y la segunda de oxidación del Fe(II) sólido, proceso más lento que el anterior. En resumen, para pH bajos (4 y 4,5) el Fe(II) se oxida en la fase líquida, seguido de precipitación inmediata del ión resultante, Fe(III) . Para pH más altos (4,5 a 6) sucede la precipitación rápida del ión Fe(II) a hidróxido ferroso, y de forma más lenta éste se oxida a Fe(III) . Es posible, también, la precipitación del Fe(III) como consecuencia de la oxidación parcial del Fe(II) en disolución. Cuando la oxiprecipitación se realiza a 70°C , la influencia por variación del pH es mínima. Sin embargo a pH altos, al aumentar la temperatura se incrementa la velocidad de la etapa de oxidación en disolución del hidróxido ferroso a Fe(III) .

Al aumentar la temperatura en los procesos a pH altos aumenta la velocidad de la etapa de oxidación del hidróxido ferroso a Fe(III) . A partir de aquí se consigue que las dos etapas que constituyen el proceso se produzcan de forma simultánea: precipitación del Fe(II) a hidróxido ferroso y oxidación del mismo a Fe(III) con lo que desaparecen las dos zonas señaladas en los casos expuestos anteriormente; lo que concuerda con lo apuntado respecto a un proceso constituido por dos etapas que se desarrollan paralelamente.

IV.1.2.- ESTUDIO DE LA INFLUENCIA DE LA TEMPERATURA.

La influencia de la temperatura de trabajo en la oxiprecipitación se puede observar en las figuras IV.4 a IV.6 donde se representa, para cada valor del grado de agitación, el tiempo, en minutos, que se tarda en conseguir una eliminación del 90 % del Fe^{+2} de la disolución frente a la temperatura, para cada valor del pH de la disolución.

Se comprueba que el aumento de la temperatura favorece la velocidad de reacción, se encuentra que entre 20° y 45 °C la variación es mayor que entre 45° y 70 °C.

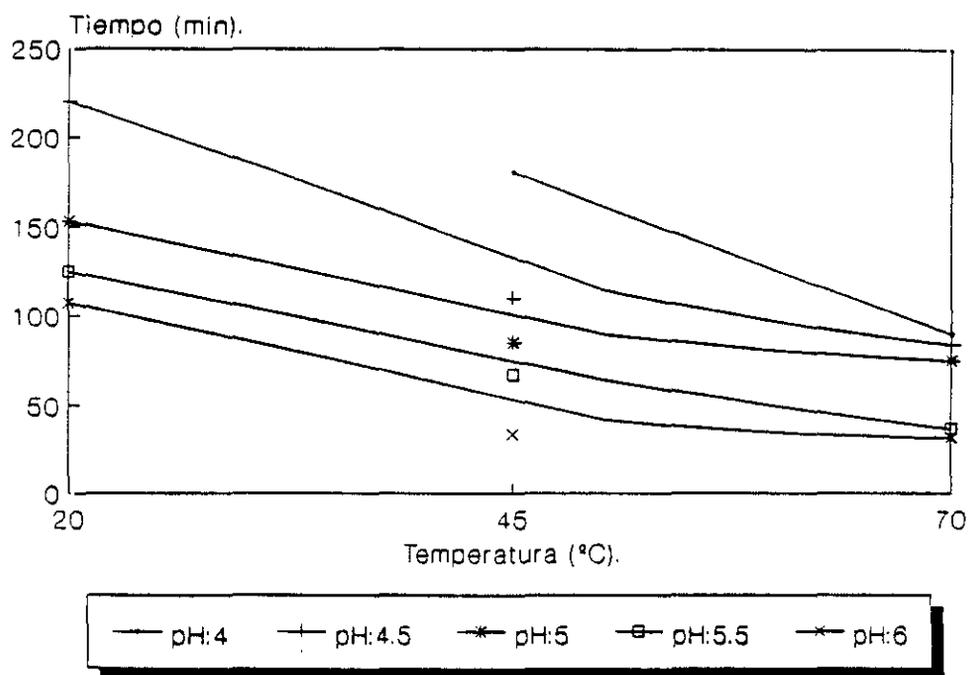


Figura IV.4.- Influencia de la temperatura con relación al pH para un rendimiento de eliminación de Fe^{+2} de la disolución del 90 % en la oxiprecipitación a 500 rpm.

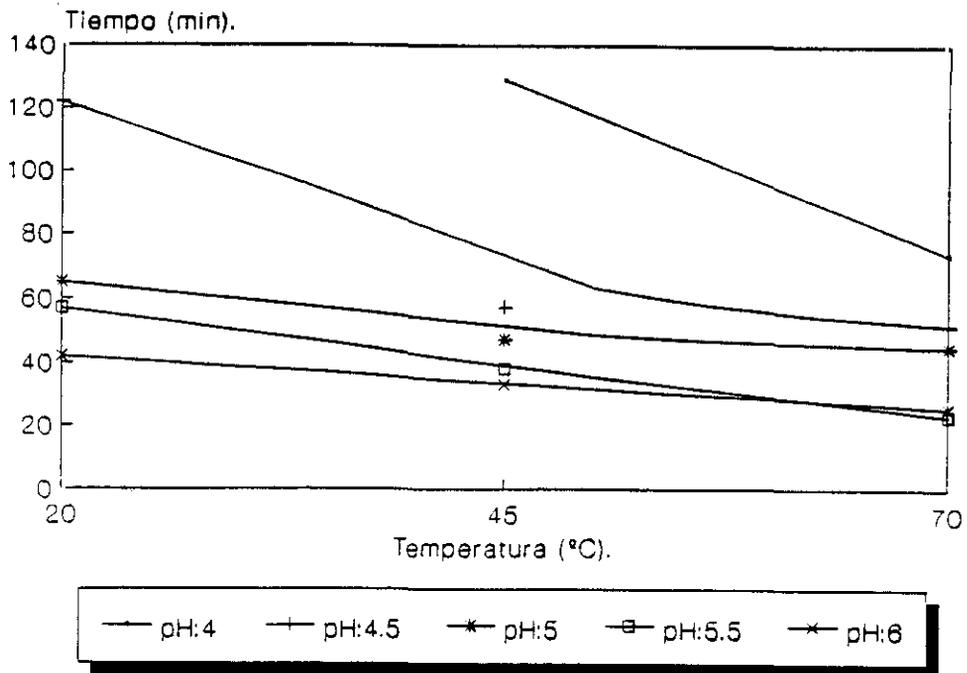


Figura IV.5.- Influencia de la temperatura con relación al pH para un rendimiento de eliminación de Fe²⁺ de la disolución del 90 % en la oxiprecipitación a 750 rpm.

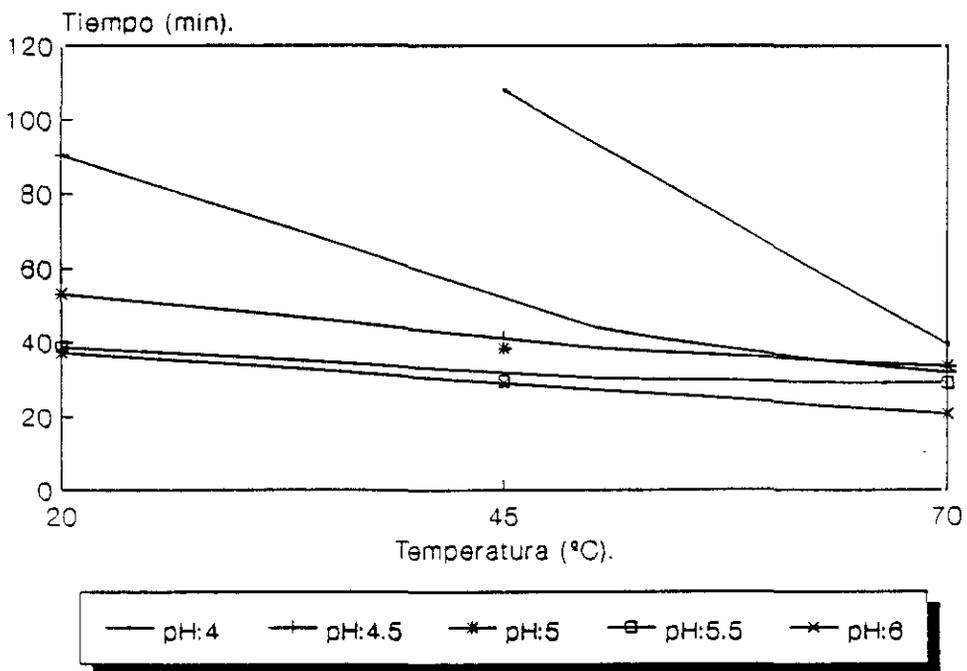


Figura IV.6.- Influencia de la temperatura con relación al pH para un rendimiento de eliminación de Fe²⁺ de la disolución del 90 % en la oxiprecipitación a 1000 rpm.

Además, para un valor del grado de agitación determinado, la pendiente de la curva de cada proceso se hace menor al aumentar el pH. Así, esta diferencia es más acusada para los procesos a pH 4 y 4,5 frente a los correspondientes a 5,5 y 6.

También cabe destacar que para procesos con velocidad de agitación de 1000 rpm la influencia de la temperatura es poco significativa, excepto en los casos de pH más bajos (4 y 4,5).

La temperatura no influye sobre el mecanismo de reacción que depende de cada intervalo de pH, según se ha estudiado en el punto anterior; pues el mecanismo está condicionado por el estado, tanto físico como iónico, en que se encuentre la especie reaccionante de partida, y este es función del pH.

Se observa en las figuras como a pH bajos (4 y 4,5) la pendiente de las curvas características en estos casos es elevada lo que supone que el efecto de la temperatura sobre la velocidad con que se produce el proceso es muy importante. En todos los casos esta influencia es favorable: el incremento de temperatura aumenta la velocidad del proceso. En estos ensayos la oxidación del Fe(II) a Fe(III) es rápida, de manera que la temperatura acelera la velocidad de la reacción.

Para los casos de pH altos (4,5 a 6) resulta también favorable el incremento de la temperatura sobre la velocidad del proceso, aunque con influencia menos significativa que en el intervalo anterior, dado el brevísimo tiempo de reacción. Así, la velocidad de la oxidación del hidróxido ferroso sólido a Fe(III) es pequeña.

El estudio de la velocidad de una reacción química en los sistemas heterogéneos, como el que se presenta en este trabajo, es complejo. Así, es importante el flujo de transporte de materia, fenómeno que se estudiará cuando se establezca el modelo cinético de la reacción, y tiene gran importancia sobre la velocidad de reacción la temperatura, cuantificado por la energía de activación y por el nivel de temperatura de trabajo. Las reacciones con energía de activación grande son muy sensibles a la temperatura; mientras que las reacciones con valores de energías de activación pequeños son muy poco sensibles. En

cuanto al nivel de temperatura, su efecto sobre una reacción es mucho mayor a temperatura baja que a temperatura alta. Ambos aspectos de acuerdo con la ecuación de Arrhenius.

En nuestra experimentación se ha visto que en los ensayos a baja temperatura (20° y 45 °C) la influencia de la temperatura sobre la velocidad con que se desarrolla el proceso es elevada, frente a los ensayos realizados a mayor temperatura (70 °C). En consecuencia los tiempos requeridos para alcanzar la conversión fijada es grande para los ensayos a 20° y 45°, mientras que para los ensayos a temperaturas altas el tiempo se reduce.

IV.1.3.- ESTUDIO DE LA INFLUENCIA DEL GRADO DE AGITACION.

Para estudiar la influencia que presenta el grado de agitación sobre la evolución del proceso de oxiprecipitación se ha representado en las figuras IV.7 a IV.9, para cada valor de la temperatura considerado, el tiempo, en minutos, necesario para alcanzar un porcentaje de eliminación del Fe^{+2} de la disolución del 90 % frente al grado de agitación, para cada valor de pH de la disolución.

Tampoco el grado de agitación influye sobre el mecanismo de la oxiprecipitación.

En todos los casos, el grado de agitación tiene una influencia favorable sobre la velocidad de oxiprecipitación. El aumento que experimenta la velocidad con el crecimiento del valor del grado de agitación es debido a la mejor difusión del agente oxidante en el medio de reacción, determinada por la velocidad de transporte de materia en la fase líquida. En los sistemas heterogéneos, es un factor crítico para determinar la velocidad del proceso.

Se observa como la influencia que tiene el grado de agitación sobre la velocidad de oxiprecipitación es más importante a pH menores (4 y 4,5), atenuándose para valores mayores (5,5 y 6).

A pH bajos la reacción de oxidación de Fe(II) a Fe(III) en disolución ocurre de forma prácticamente instantánea, de manera que la influencia de la agitación en estos casos es más notoria. A pH altos la reacción de oxidación del Fe(OH)_2 precipitado a Fe(III) es más lenta

que en los casos anteriores, con lo que la influencia de la agitación es menos importante. En estos casos (pH 5,5 y 6) se ve en las curvas correspondientes cómo todos los puntos prácticamente son coincidentes para una velocidad de agitación de 1000 rpm. lo que ratifica que la influencia de la velocidad de agitación para este valor sea nula.

La velocidad de la oxiprecipitación aumenta con el aumento del grado de agitación, pero este aumento es más acusado entre los valores de 500 y 750 rpm que al pasar 1000 rpm. Esta tendencia de la velocidad de reacción con la velocidad de agitación es análoga para todos los valores de pH estudiados.

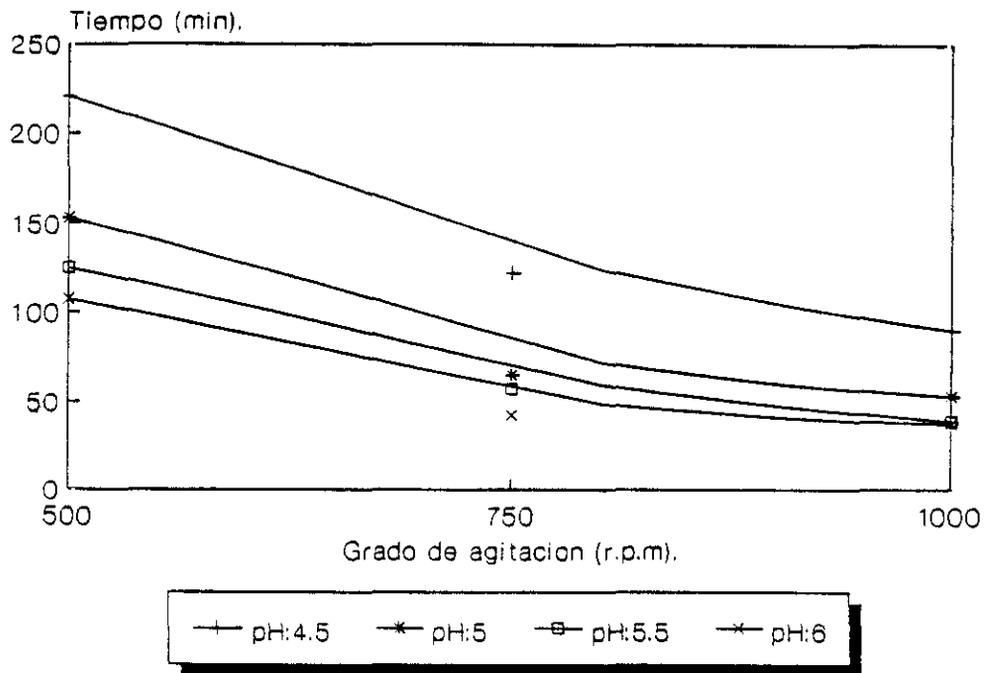


Figura IV.7.- Influencia del grado de agitación con relación al pH para un rendimiento de eliminación de Fe²⁺ de la disolución del 90 % en la oxiprecipitación a 20 °C.

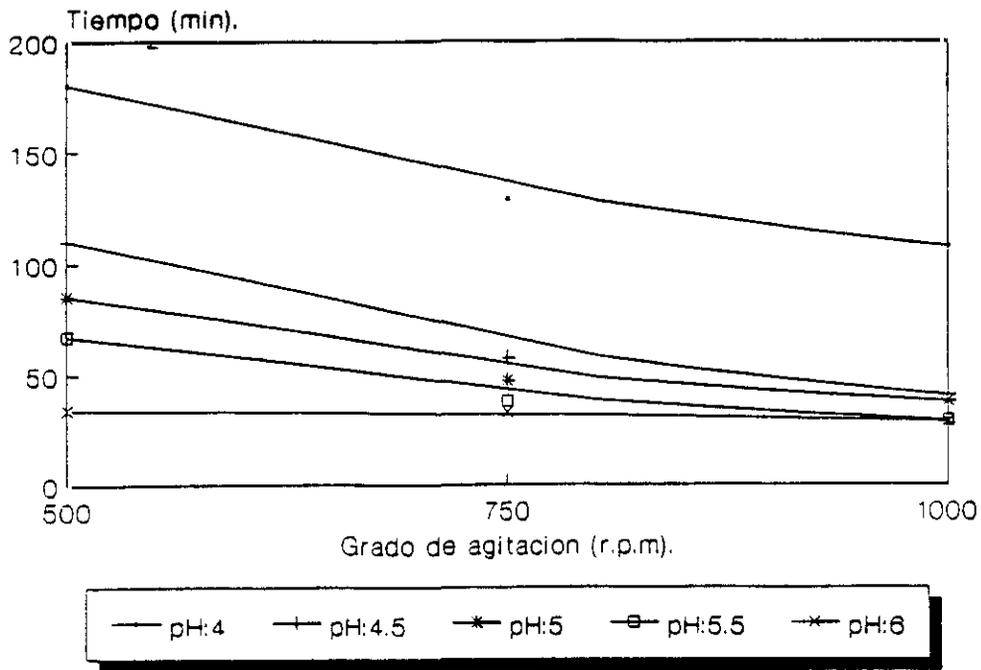


Figura IV.8.- Influencia del grado de agitación con relación al pH para un rendimiento de eliminación de Fe^{+2} de la disolución del 90 % en la oxiprecipitación a 45 °C.

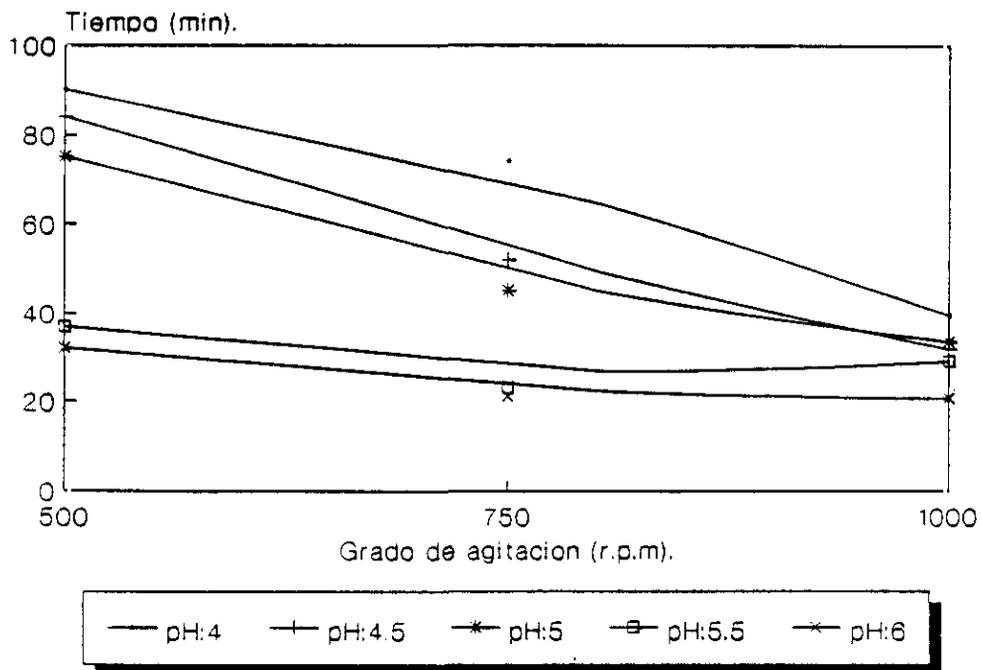


Figura IV.9.- Influencia del grado de agitación con relación al pH para un rendimiento de eliminación de Fe^{+2} de la disolución del 90 % en la oxiprecipitación a 70 °C.

IV.1.4.- MODELO MATEMATICO PARA PREDECIR EL TIEMPO DE REACCION.

En este apartado se cuantifica la influencia de las variables de operación sometidas a estudio (pH, temperatura y grado de agitación) en la oxiprecipitación de las lejías ferrosas cloruradas. Para ello se utiliza el diseño factorial que permite determinar el efecto de cada una de las variables, entendiendo como tal el cambio en la respuesta al variar los niveles y las interacciones entre ellas. La definición del diseño factorial, así como los cálculos efectuados para estimar los efectos, y todo el análisis estadístico se ha realizado utilizando el paquete de programación STATGRAPHICS, versión 2.6, de Statistical Graphis Corporation, 1987, para un entorno informático de ordenador personal.

En la tabla IV.1. se presenta el diseño 2^3 utilizado para la predicción del modelo matemático. Se indican los niveles en los que se ha trabajado para cada variable. La respuesta es el tiempo, en minutos, necesario para la eliminación de un 90 % del Fe^{+2} de la disolución. Se ha trabajado a dos niveles para cada una de las variables; el rango utilizado ha sido: temperatura 20° y 70 °C, pH 4,5 y 6 y grado de agitación 500 y 1000 rpm.

En la tabla IV.2. se muestran los valores estimados de la media, los efectos principales y las estimaciones de dos y tres factores para el diseño de la tabla IV.1.

Se observa que la influencia de las tres variables es significativa y que el aumento de cada una de ellas conduce a la disminución en el tiempo de reacción. También son significativas las interacciones entre cada dos variables; sin embargo, es prácticamente despreciable la interacción entre las tres variables sometidas a estudio.

Tabla IV.1.- Resultado del diseño factorial 2^3 para el estudio de la influencia de variables.

EXPERIMENTO	VARIABLE			RESPUESTA Tiempo (min).
	pH	T(°C)	grado de agitación (rpm).	
1	-1	-1	-1	220
2	+1	-1	-1	107
3	-1	+1	-1	84
4	+1	+1	-1	32
5	-1	-1	+1	90
6	+1	-1	+1	37
7	-1	+1	+1	31
8	+1	+1	+1	20

Tabla IV.2.- Estimación de los efectos principales y conjugados del diseño de la tabla IV.1.

VARIABLE	EFECTO
MEDIA	77.825
pH	-57.35
T	-71.45
G.A	-65.85
pH*T	25.75
pH*G.A	25.15
T*G.A	34.05
pH*T*G.A	-4.75

Se ha utilizado el programa de regresión múltiple del paquete STATGRAPHICS, ajustándose los resultados para un nivel de confianza del 95 % a la siguiente ecuación:

$$Y=77,825-28,675*X_1-35,725*X_2-32,925*X_3+ \\ +12,875*X_1*X_2+12,725*X_1*X_3+17,025*X_2*X_3$$

IV.1

donde:

Y: es la respuesta; tiempo, en minutos, necesario para alcanzar un rendimiento de eliminación de Fe^{+2} de la disolución del 90 %.

X_1 : es el pH

X_2 : temperatura

X_3 : grado de agitación

En la tabla IV.3. se presentan los valores ajustados al modelo matemático que describe el proceso de oxiprecipitación para los niveles de experimentación considerados.

Tabla IV.3.- Resultados del ajuste experimental al modelo de regresión múltiple.

Efectos Interacciones	Coficiente	Error standar	Valores de t	Grado de significación
Constante	77,825	2,375	32,7684	0,99
X_1	-28,675	2,375	-12,0737	0,95
X_2	-35,725	2,375	-15,0421	0,96
X_3	-32,925	2,375	-13,8632	0,96
X_1*X_2	12,875	2,375	5,4211	0,89
X_1*X_3	12,575	2,375	5,2947	0,89
X_2*X_3	17,025	2,375	7,1684	0,92
Coficiente de correlación múltiple				(R^2):0,989

La validez del modelo descrito por la ecuación IV.1 se verifica por métodos estadísticos. El análisis de la varianza esta representado en la tabla IV.4.

Tabla IV.4.- Análisis de la varianza. Correlación completa.

FUENTE	SUMA DE CUADRADOS	GRADOS DE LIBERTAD	CUADRADOS MEDIOS	COEFICIENTE F	GRADO DE SIGNIFICACION
MODELO	30370,7	6	5061,78	112,172	0.93
ERROR	45,1250	1	45,1250		
TOTAL	30415,8	7			

El valor de F_{95} es de 112,172 por lo que la ecuación IV.1 tiene un alto grado global de significación. La probabilidad de que la variación de los valores sea debida al azar es inferior al 7 %, lo que corrobora la anterior afirmación. El cuadrado de R es 0,989 por lo que el modelo presenta un buen ajuste global. El error standard de las estimaciones es de 2,375, inferior a la magnitud del error experimental.

Para la comprobación de este modelo se realiza un análisis de los residuos (diferencia entre el valor experimental y el predicho por el modelo) que deben variar aleatoriamente; si, por el contrario, se encuentra que los residuos presentan tendencias sistemáticas inexplicadas el modelo no debe ser aceptado. En la figura IV.10 se han representado los residuos frente a los valores predichos, observándose una distribución aleatoria, lo que indica que no están relacionados con ninguna variable. En la figura IV.11 se representan los valores experimentales obtenidos frente a los predichos por el modelo matemático propuesto, lo que permite comprobar la validez del modelo propuesto.

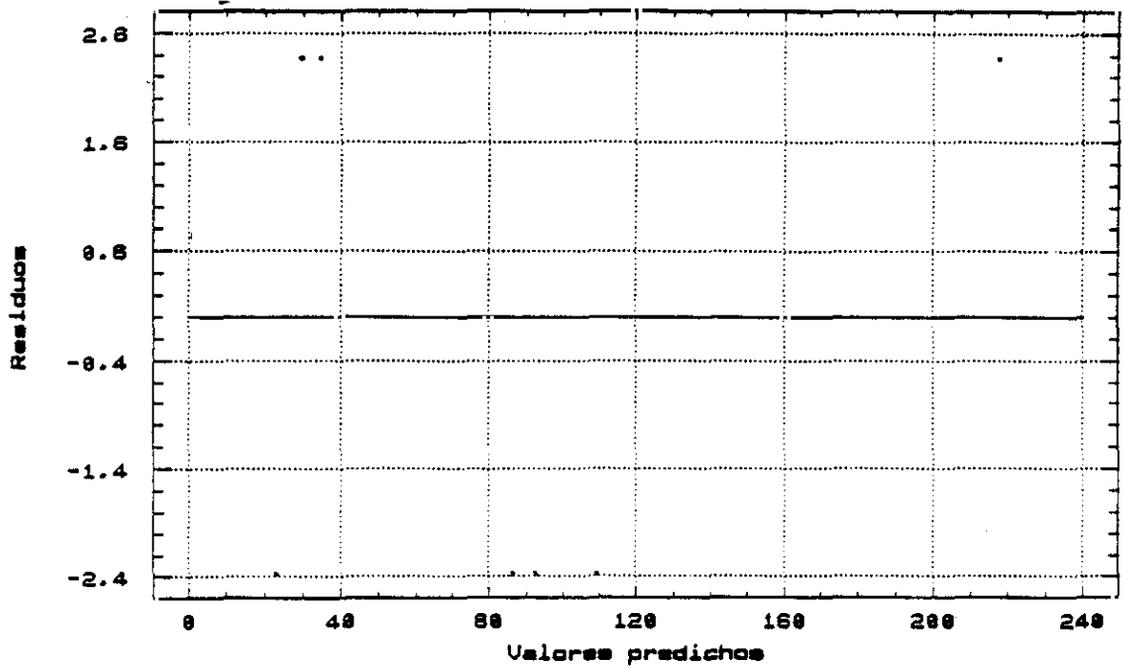


Figura IV.10.- Tendencia de los errores para el modelo de oxiprecipitación propuesto.

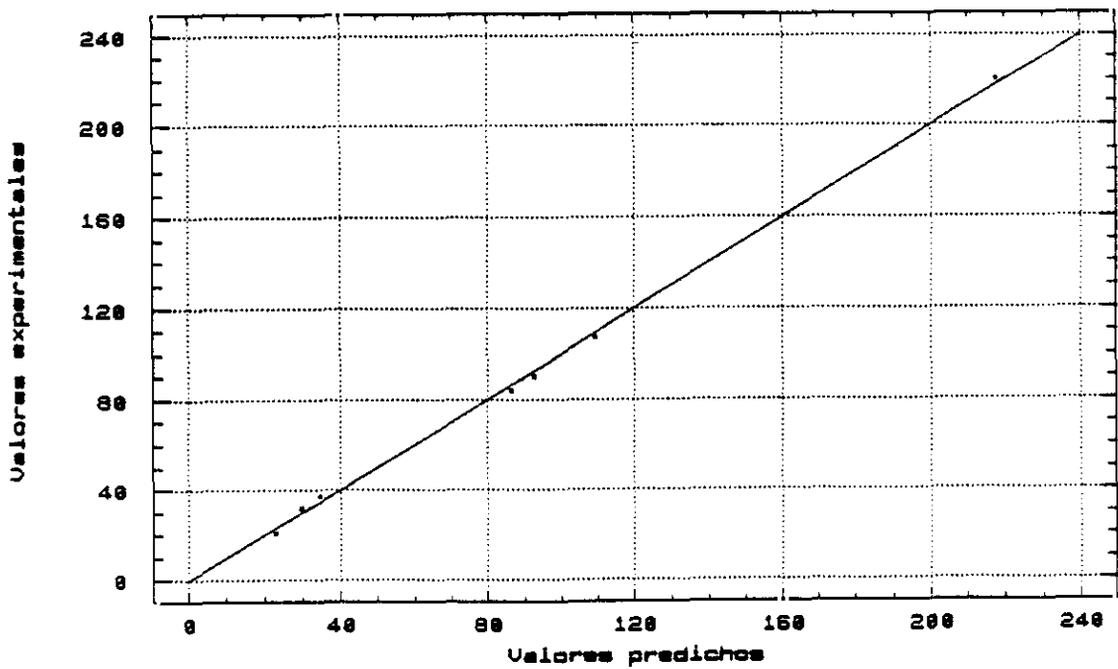


Figura IV.11.- Representación de los resultados experimentales frente a los predichos por el modelo de oxiprecipitación propuesto.

En las figuras IV.12 y IV.13 se representan las superficies de respuesta para el estudio de la influencia del pH y de la temperatura para los dos grados de agitación (500 y 1000 rpm) sobre la velocidad de reacción. Se observa que tanto a 500 como a 1000 rpm la velocidad de reacción aumenta con el incremento del pH y de la temperatura; a medida que aumenta la temperatura la influencia del pH cada vez se hace menos significativa como lo demuestra la curvatura, siendo este efecto más acusado a medida que aumenta el grado de agitación.

En las figuras IV.14 y IV.15 se representa la influencia del grado de agitación y del pH para 20° y 70 °C sobre la velocidad de reacción. Se observa que el grado de agitación presenta una influencia favorable debido a que favorece la difusión del agente oxidante en el medio de reacción, determinada por la velocidad de transporte de materia del mismo en la fase líquida. El efecto de la transferencia de materia tiene mayor importancia a medida que aumenta la temperatura.

En las figuras IV.16 y IV.17 se muestra la influencia de la temperatura y del grado de agitación para los dos pH extremos de la experimentación (4,5 y 6). Se observa como la curvatura presenta un aumento notable a pH altos (6) influyendo más la temperatura que la velocidad de agitación.

En el apartado siguiente se discute en detalle la cinética de la reacción de oxiprecipitación de lejías ferrosas cloruradas residuales. En primera aproximación sobre el estudio realizado, resulta que en condiciones de oxidación suaves el proceso se desarrolla por la oxidación del Fe(II) a Fe(III) en disolución favorecido por elevación de la temperatura (efecto sobre la cinética $\text{Fe}^{+2} \longrightarrow \text{Fe}^{+3}$), el pH (efecto sobre la precipitación del Fe^{+3} y, consiguientemente, sobre el potencial de oxidación) y el grado de agitación (mejor dispersión del agente oxidante); en cambio, en condiciones de oxidación drásticas, la forma Fe(II) precipita inicialmente y posteriormente se oxida en fase sólida, no influye el pH (prácticamente precipita todo el Fe^{+2} al mismo tiempo) ni la temperatura (su efecto sobre una oxidación en fase sólida debe ser mínimo al nivel estudiado) y si la agitación (mejor contacto entre partículas sólidas).

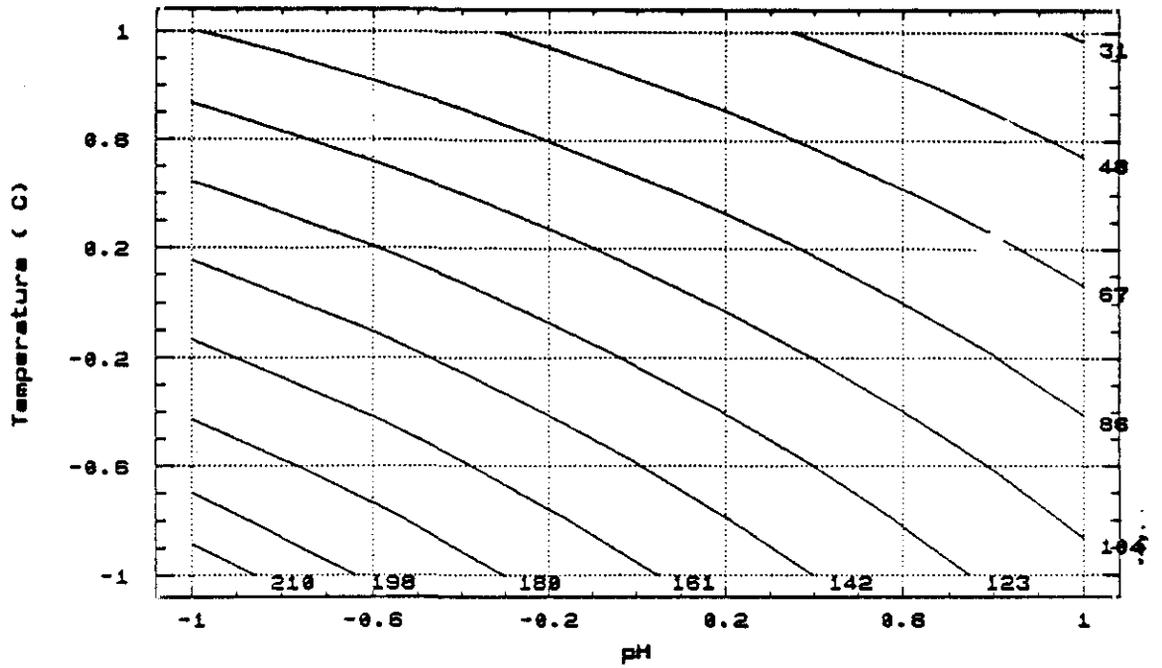


Figura IV.12.- Influencia del pH y de la temperatura para un grado de agitación de 500 rpm en la oxiprecipitación de lejjás ferrosas cloruradas.

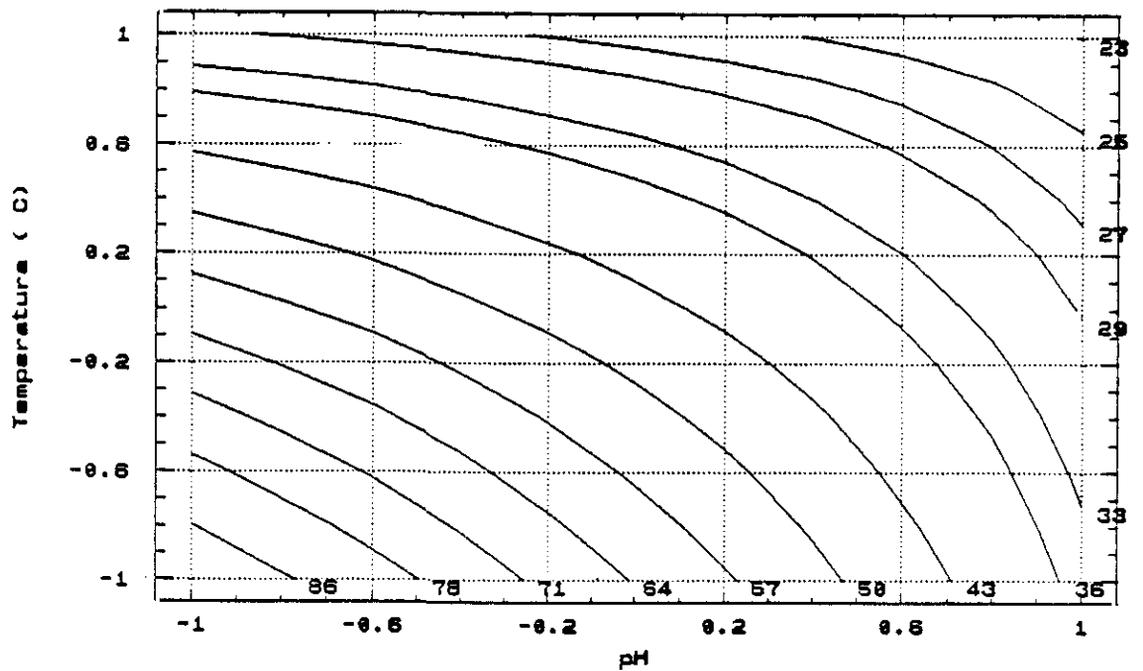


Figura IV.13.- Influencia del pH y de la temperatura para un grado de agitación de 1000 rpm en la oxiprecipitación de lejjás ferrosas cloruradas.

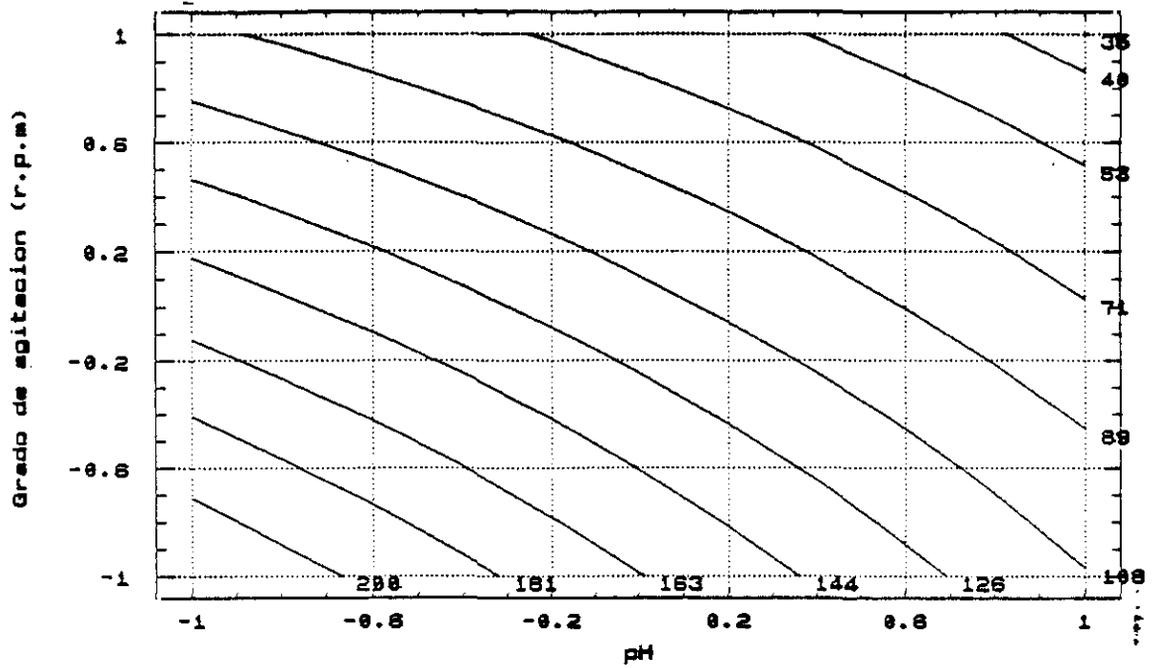


Figura IV.14.- Influencia del pH y del grado de agitación para una temperatura de 20 °C en la oxiprecipitación de lejías ferrosas cloruradas.

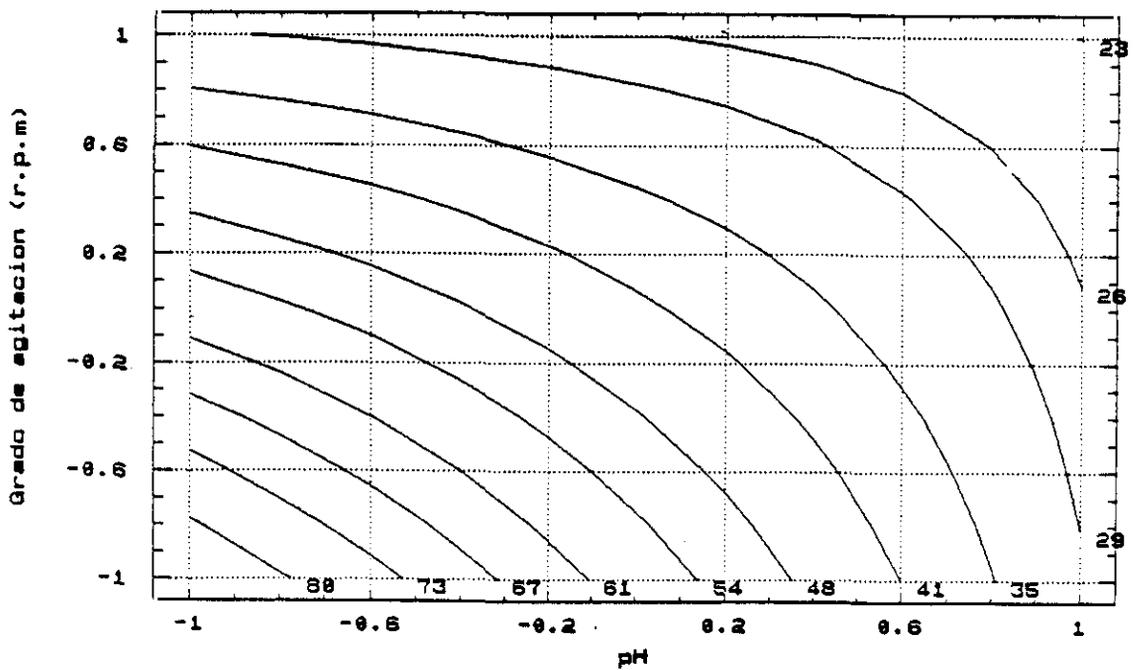


Figura IV.15.- Influencia del pH y del grado de agitación para una temperatura de 70 °C en la oxiprecipitación de lejías ferrosas cloruradas.

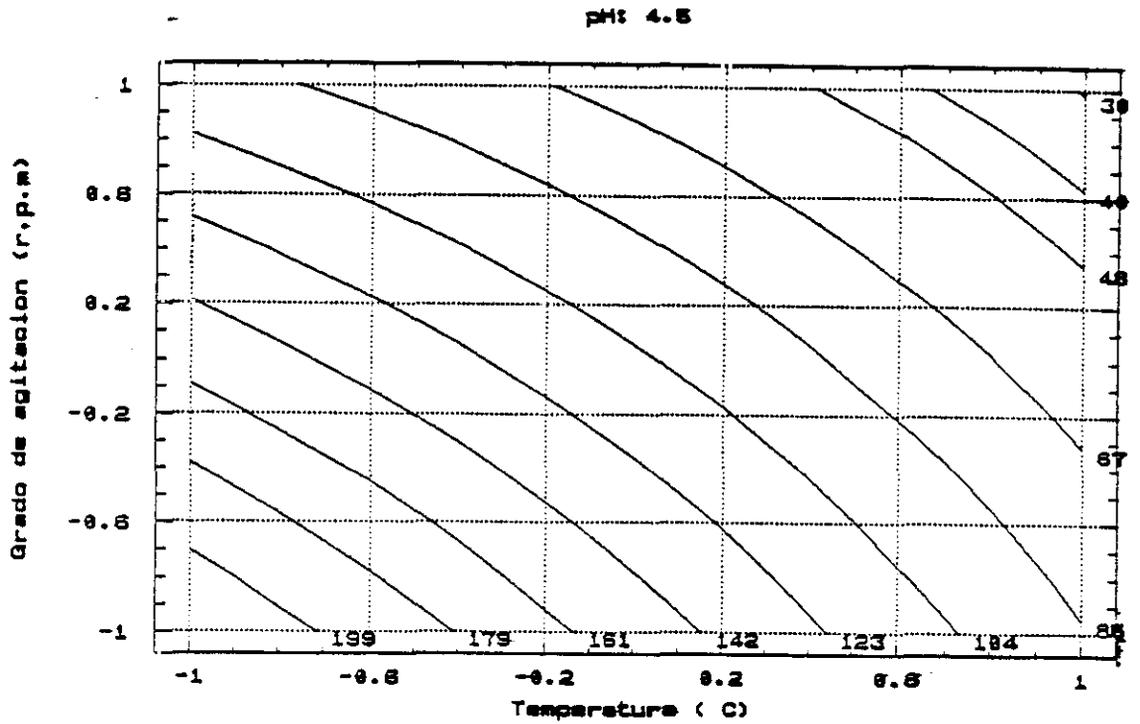


Figura IV.16.- Influencia de la temperatura y del grado de agitación para un pH de 4.5 en la oxiprecipitación de lejías ferrosas cloruradas.

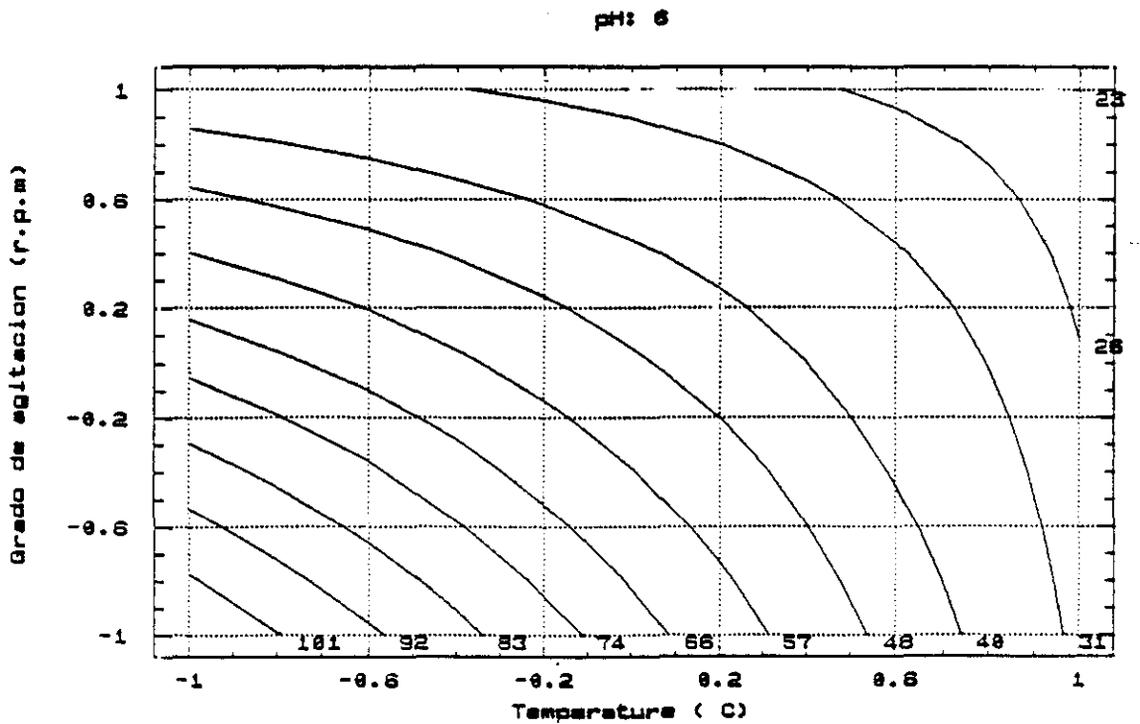


Figura IV.17.- Influencia de la temperatura y del grado de agitación para un pH de 6 en la oxiprecipitación de lejías ferrosas cloruradas.

IV.2.-CINETICA DE LA OXIPRECIPITACION DE LEJIAS FERROSAS ACIDAS RESIDUALES.

En el estudio del mecanismo de las reacciones es fundamental conocer su modelo cinético para predecir su comportamiento. Con este fin se estudian las reacciones considerando los cambios físicos y energéticos que tienen lugar y la velocidad con que se forman los productos.

El primer paso para establecer un modelo cinético consiste en conocer que tipo de sistema reaccionante constituye el proceso. En el caso de la oxiprecipitación de lejías se trata de un sistema heterogéneo trifásico gas-líquido-sólido. Como es lógico en este tipo de sistemas, el conocimiento de las variables que afectan a la velocidad de reacción es un problema complejo. Otra complicación adicional consiste en la necesidad de tener en cuenta la transferencia de materia que se produce entre las distintas fases, especialmente en las reacciones a velocidad elevada.

Para simplificar este problema se acude al concepto de etapa controlante, entendiéndose como tal a la etapa más lenta y que, por lo tanto, ejerce la mayor influencia sobre la reacción global. Para determinarla es importante conocer cuales son las variables que afectan a cada una de las etapas de reacción y en qué grado. Únicamente cuando se conoce la magnitud de cada factor se puede estudiar el efecto de estas variables sobre la velocidad global.

IV.2.1.-MECANISMO GLOBAL DE LA REACCION DE OXIPRECIPITACION.

En las condiciones de operación experimentadas se pueden dar dos tipos de mecanismos:

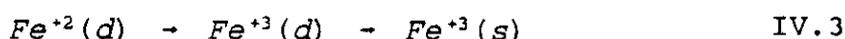
Mecanismo 1: Se produce en el intervalo de pH estudiado y para temperaturas de trabajo entre 20° y 45 °C.

En estas condiciones el $\text{Fe}(\text{OH})_2$ disuelto se encuentra totalmente disociado en sus

iones:

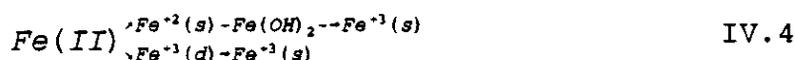


La reacción tiene lugar de forma que el Fe(II) se oxida en la fase líquida, seguido de precipitación rápida del oxihidróxido de Fe(III), demostrándose la inexistencia de Fe(II) en los precipitados. Dicha reacción se puede representar según el siguiente esquema:



A los pH inferiores, la velocidad de los procesos de oxidación y precipitación es lenta, aumentando conforme aumenta el pH.

Mecanismo 2: Se basa en que parte del Fe(II) de la disolución se elimina por oxidación seguida de precipitación, de la misma forma que la descrita para el primer mecanismo. El resto del Fe(II) precipita casi instantáneamente para formar el Fe(OH)₂ sólido, y éste sufre la oxidación para obtener la mezcla de compuestos Fe(OH)₃-FeOOH sólidos, según la ecuación:



La elevada velocidad de la reacción de precipitación del Fe(II) a Fe(OH)₂ hace que la oxidación del Fe(II) disuelto a Fe(III) resulte controlante del proceso global. Por tanto, el estudio del proceso de oxiprecipitación queda reducido al estudio de la etapa de oxidación del Fe(II) a Fe(III), ambos en fase disuelta, que constituye un sistema bifásico gas-líquido.

En realidad, ambos mecanismos pueden quedar reducidos al segundo tipo explicado. De manera que, a medida que las condiciones de pH y temperatura se hacen más altas, la cantidad de Fe(II) disuelto eliminado por precipitación, según la primera reacción, es mayor, frente al eliminado por oxidación directa mediante la segunda reacción. En consecuencia, en las condiciones más suaves de trabajo, correspondientes al primer mecanismo explicado, la cantidad de Fe(II) eliminado de la disolución por precipitación es despreciable, por lo que

únicamente se da la segunda reacción: oxidación del Fe(II) disuelto y posterior precipitación. Cuando las condiciones de trabajo son suficientemente enérgicas, al comienzo de la reacción el Fe(II) en disolución se elimina rápidamente, en su mayor parte precipitado como Fe(OH)₂, y en menor proporción por precipitación del Fe(III) formado como consecuencia de la oxidación de parte del Fe(II) disuelto. A medida que aumenta el tiempo, el Fe(II), tanto en fase sólida como en fase líquida, se oxida a Fe(III).

La etapa final consiste en la oxidación del Fe(II) en ambas fases hasta su agotamiento, con velocidad más lenta que las anteriores.

En este momento se puede explicar el aumento que experimenta la velocidad de reacción de oxiprecipitación con el pH. En los valores más altos de pH la velocidad es superior, debido a que el Fe(II) de la disolución desaparece por dos vías: oxidación y precipitación, frente a los casos de pH bajos donde sólo se elimina por oxidación.

Al aumentar la temperatura de trabajo se favorece la velocidad del proceso de oxidación y del proceso de precipitación del Fe(II).

IV.2.2.- MODELO CINETICO.

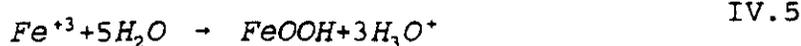
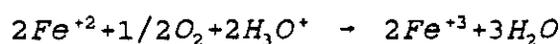
En los casos de sistemas heterogéneos el cálculo de la ecuación cinética es complejo debido a los factores siguientes:

- Es necesario tener en cuenta el transporte de materia producido entre las fases. Por consiguiente, deben incluirse los términos correspondientes a dicha transferencia, además de los cinético-químicos usuales de las reacciones homogéneas. Estos términos son diferentes para los distintos sistemas heterogéneos; en consecuencia, no tiene aplicación general ninguna expresión individual de la velocidad.
- En los sistemas heterogéneos son posibles muchas combinaciones de modelos de contacto. Además, cada uno está asociado con una forma específica de la ecuación de diseño, la cual debe desarrollarse para ese modelo en particular.

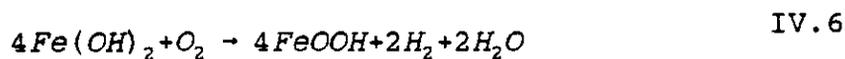
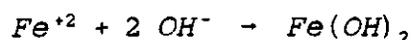
Como las velocidades de una reacción química varían mucho de unas reacciones a otras y también varían con la temperatura, se encuentra frecuentemente que o bien la etapa de reacción o bien la etapa de transporte presenta la mayor contribución a la resistencia global. En este caso se dice que la etapa más lenta es la controlante de la velocidad y se puede considerar que es la única que influye sobre el mecanismo.

Las reacciones que tienen lugar en la oxiprecipitación de sales ferrosas para la formación de precipitados pueden implicar cualquiera de los procesos siguientes, dependiendo de las condiciones de operación:

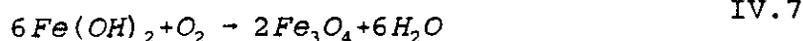
a.- Oxidación en disolución de alta acidez de los iones ferrosos y posterior precipitación de los iones Fe(III) para dar oxihidróxidos férricos:



b.- Precipitación de hidróxido ferroso en disolución débilmente ácida y oxidación del mismo para producir oxihidróxidos férricos:



c.- Oxidación del hidróxido ferroso para dar óxido ferroso-férrico:



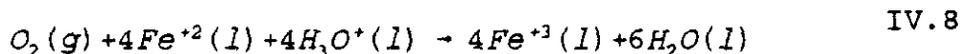
A la vista de estas ecuaciones de reacción puede asegurarse que en todo proceso que se realice dentro de la gama de pH, entre los valores 4 y 6, se han de implicar reacciones de oxidación en las que intervengan:

- dos fases: gas oxidante-iones en disolución líquida.
- tres fases: gas oxidante-iones en disolución líquida-sólido precipitado.

En el rango de trabajo estudiado, el Fe^{2+} , materia de partida, sufre únicamente una oxidación a Fe^{3+} y, posteriormente, este precipita para dar lugar a los oxihidróxidos férricos, productos del proceso, que permanecen insolubles. Por tanto, el Fe^{2+} siempre se encuentra en fase líquida y, por lo tanto, la reacción se desarrolla en un proceso bifásico gas-líquido, tal como ya se había comentado.

IV.2.2.1.-Estudio del sistema bifásico.

El estudio del proceso de oxiprecipitación queda reducido al estudio de la etapa de oxidación del Fe(II) al Fe(III), ambos en disolución acuosa; sistema bifásico gas-líquido, donde el oxígeno actúa como agente oxidante y la disolución de Fe(II) de la sal ferrosa lo hace como líquido oxidable. La reacción de oxidación viene dada por la siguiente expresión:



Para este tipo de sistema es necesario realizar un estudio comparativo entre la velocidad de reacción química y la velocidad difusional o de transferencia física de oxígeno para determinar el tipo de control del proceso. El valor relativo de la velocidad de reacción frente a la transferencia física de oxígeno será determinante del tipo de control del proceso. Según ejerza el control una u otra etapa se llega a las siguientes ecuaciones cinéticas:

- Control químico. Cuando el proceso se encuentra controlado por la etapa de reacción química:

$$(-r_{O_2}) = \frac{(-r_{Fe(II)})}{4} = K \cdot P_{O_2}^n \cdot C_{Fe(II)}^m \quad \text{IV.9}$$

- Control difusional. Cuando la etapa de transferencia de oxígeno es la controlante:

$$(-r_{O_2}) = \frac{-r_{Fe(II)}}{4} = S \cdot \frac{\frac{D_{Fe(II)} \cdot C_{Fe(II)}}{D_{O_2}} \cdot \frac{p_{O_2}}{H_{O_2}}}{\frac{1}{H_{O_2} \cdot k_{O_2g}} + \frac{1}{k_{O_2l}}} \quad \text{IV.10}$$

En ella aparecen las contribuciones a la resistencia total de la película de gas, película de líquido y de la reacción, supuesto que la velocidad depende de las concentraciones de ambas especies.

Cada término de las anteriores expresiones representa:

$(-r_{O_2})$, $(-r_{Fe(II)})$: velocidades de desaparición en moles/unidad de tiempo.

S : superficie interfacial.

D_{O_2l} , $D_{Fe(II)l}$: coeficientes de difusión de O_2 y $Fe(II)$ en el líquido.

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

p_{O_2} : presión parcial de oxígeno.

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.

k : constante de velocidad de reacción.

En todos los casos tratados se ha supuesto que la reacción es de primer orden con respecto al oxígeno, $n=1$. También, como se trabaja a presión atmosférica y tomando un valor del 21% para la composición de oxígeno en el aire, $p_{O_2} = 0,21 \text{ atm}$.

IV.2.2.1.1.- Modelo cinético para control químico.

Tomando la expresión IV.9 y expresando la velocidad de desaparición de reaccionantes como la variación en el cambio de la concentración por unidad de tiempo, se tiene:

$$(-I_{O_2}) = \frac{(-r_{Fe(II)})}{4} = -\frac{1}{4} \cdot \frac{dC_{Fe(II)}}{dt} \quad \text{IV. 11}$$

Integrando la ecuación entre los límites siguientes:

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

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

para $m \neq 1$, se obtiene finalmente:

$$C_{Fe(II)}^{(1-m)} - C_{Fe(II)_0}^{(1-m)} = (m-1) \cdot 4 \cdot K \cdot p_{O_2} \cdot t \quad \text{IV. 12}$$

Si $m = 1$ se tiene la siguiente expresión:

$$\ln C_{Fe(II)} = \ln C_{Fe(II)_0} - 4 \cdot K \cdot p_{O_2} \cdot t \quad \text{IV. 13}$$

Haciendo un análisis de regresión lineal para los dos valores de m con los resultados experimentales $\ln C_{Fe(II)} - t$ de cada ensayo, se obtienen los datos que se presentan en la tabla IV.5. En todos los casos estudiados los puntos experimentales se ajustan más a una recta cuando $m=1$, reacción de primer orden.

Tabla IV.5.- Ajuste al modelo cinético con control químico.

pH	Velocidad de agitación (r.p.m)	Temperatura (°C)	Coefficiente de correlación m=1	Coefficiente de correlación m=2	K (l/atm.min) m=1
4	500	45	0.974	0.880	1.46 10 ⁻²
4	500	70	0.959	0.790	3.198 10 ⁻²
4	750	45	0.975	0.852	2.24 10 ⁻²
4	750	70	0.973	0.680	3.71 10 ⁻²
4	1000	45	0.988	0.915	2.55 10 ⁻²
4	1000	70	0.984	0.721	6.36 10 ⁻²
4,5	500	20	0.973	0.860	1.29 10 ⁻²
4,5	500	45	0.958	0.709	2.38 10 ⁻²
4,5	500	70	0.918	0.538	3.21 10 ⁻²
4,5	750	20	0.944	0.775	2.42 10 ⁻²
4,5	750	45	0.883	0.519	4.83 10 ⁻²
4,5	750	70	0.927	0.563	5.25 10 ⁻²
4,5	1000	20	0.937	0.755	2.83 10 ⁻²
4,5	1000	45	0.944	0.739	6.45 10 ⁻²
4,5	1000	70	0.937	0.571	8.94 10 ⁻²
5	500	20	0.977	0.864	1.92 10 ⁻²
5	500	45	0.933	0.738	3.20 10 ⁻²
5	500	70	0.952	0.764	3.51 10 ⁻²
5	750	20	0.910	0.593	3.93 10 ⁻²
5	750	45	0.926	0.560	5.56 10 ⁻²
5	750	70	0.956	0.750	5.23 10 ⁻²
5	1000	20	0.939	0.593	4.70 10 ⁻²
5	1000	45	0.946	0.790	7.02 10 ⁻²
5	1000	70	0.987	0.758	7.29 10 ⁻²
5,5	500	20	0.960	0.561	1.90 10 ⁻²
5,5	500	45	0.924	0.522	3.94 10 ⁻²
5,5	500	70	0.972	0.639	5.56 10 ⁻²
5,5	750	20	0.927	0.604	4.83 10 ⁻²
5,5	750	45	0.924	0.735	7.06 10 ⁻²
5,5	750	70	0.956	0.710	1.25 10 ⁻¹

Tabla IV.5.- Continuación.

pH	velocidad de agitación (r.p.m)	Temperatura (°C)	Coefficiente de correlación m=1	Coefficiente de correlación m=2	k (l/atm.min) m=1
5,5	1000	20	0.941	0.628	6.69 10 ⁻²
5,5	1000	45	0.930	0.692	7.75 10 ⁻²
5,5	1000	70	0.936	0.596	8.46 10 ⁻²
6	500	20	0.944	0.665	2.27 10 ⁻²
6	500	45	0.898	0.552	7.05 10 ⁻²
6	500	70	0.891	0.717	6.33 10 ⁻²
6	750	20	0.945	0.674	5.65 10 ⁻²
6	750	45	0.866	0.568	6.80 10 ⁻²
6	750	70	0.994	0.794	1.36 10 ⁻¹
6	1000	20	0.976	0.731	4.70 10 ⁻²
6	1000	45	0.906	0.601	7.79 10 ⁻²
6	1000	70	0.975	0.730	8.35 10 ⁻²

IV.2.2.1.2.- Modelo cinético para control difusional.

En el caso en que la reacción es más rápida la etapa difusional adquiere el carácter de controlante.

Como, además, la concentración de Fe(II) en fase líquida no es demasiado alta, la velocidad de desaparición de Fe(II) y oxígeno viene representada por la siguiente expresión:

$$(-r_{O_2}) = \frac{(-r_{Fe(II)})}{4} = S \cdot \frac{\frac{D_{Fe(II)}}{D_{O_2}} \cdot \frac{C_{Fe(II)}}{4} \cdot \frac{P_{O_2}}{H_{O_2}}}{\frac{1}{H_{O_2} \cdot K_{O_2g}} + \frac{1}{K_{O_2l}}} \quad \text{IV. 14}$$

Se ha introducido el valor de S (superficie interfacial) para referir la velocidad a este factor.

Como la solubilidad del oxígeno en el agua o en disoluciones es relativamente baja y, además, la presión parcial de oxígeno en el aire puede considerarse elevada, no es aventurado postular que la resistencia en la fase gaseosa puede ser despreciable. Entonces: $k_{O_2g} = \infty$, quedando la última ecuación de la forma:

$$(-r_{O_2}) = \frac{(-r_{Fe(II)})}{4} = K_{O_2l} \cdot S \cdot \left(\frac{p_{O_2}}{H_{O_2}} + \frac{D_{Fe(II)l} \cdot C_{Fe(II)}}{4 \cdot D_{O_2l}} \right) \quad \text{IV.15}$$

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

$$K_{O_2l} \cdot S \cdot \left(\frac{p_{O_2}}{H_{O_2}} + \frac{D_{Fe(II)l} \cdot C_{Fe(II)}}{4 \cdot D_{O_2l}} \right) = -\frac{1}{4} \cdot \left(\frac{dC_{Fe(II)}}{dt} \right) \quad \text{IV.16}$$

que, reordenando e integrando entre los límites:

$$t = 0 \quad C_{Fe(II)} = C_{Fe(II)0}$$

$$t = t \quad C_{Fe(II)} = C_{Fe(II)}$$

resulta:

$$-K_{O_2l} \cdot S \cdot t = \frac{D_{O_2l}}{D_{Fe(II)l}} \cdot \ln \frac{\frac{D_{Fe(II)l} \cdot C_{Fe(II)} + \frac{p_{O_2}}{H_{O_2}}}{4 \cdot D_{O_2l}}}{\frac{D_{Fe(II)l} \cdot C_{Fe(II)0} + \frac{p_{O_2}}{H_{O_2}}}{4 \cdot D_{O_2l}}} \quad \text{IV.17}$$

Expresión que relaciona la concentración de Fe(II) con el tiempo, y permite la estimación de los factores de transferencia de materia del oxígeno en la fase líquida (k_{O_2} .S) en las distintas condiciones experimentales, determinadas por los coeficientes de difusión de ambas especies.

Si se representa T y Q mediante las expresiones:

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

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

y distribuyendo términos se obtiene:

$$\ln(T \cdot C_{Fe(II)} + Q) = \ln(T \cdot C_{Fe(II)_0} + Q) - \left(\frac{D_{Fe(II)}}{D_{O_2}} \right) \cdot K_{O_2} \cdot S \cdot t \quad \text{IV. 18}$$

Para el ajuste de los datos experimentales a la ecuación anterior son necesarios los siguientes valores, calculados a partir de la correlación de Wilke y Chang para las distintas temperaturas de trabajo (E. Costa, 1984):

$D_{Fe(II)}$	20 °C	:	$5,42 \cdot 10^{-6} \text{ cm}^2/\text{s}$.
	45 °C	:	$11,62 \cdot 10^{-6} \text{ cm}^2/\text{s}$.
	70 °C	:	$17,96 \cdot 10^{-6} \text{ cm}^2/\text{s}$.
D_{O_2}	20 °C	:	$1,99 \cdot 10^{-4} \text{ cm}^2/\text{s}$.
	45 °C	:	$2,30 \cdot 10^{-4} \text{ cm}^2/\text{s}$.
	70 °C	:	$2,63 \cdot 10^{-4} \text{ cm}^2/\text{s}$.
H_{O_2}	20 °C	:	901,67 atm.l/mol.g.
	45 °C	:	1254,53 atm.l/mol.g.
	70 °C	:	1443,39 atm.l/mol.g.

Estos valores han sido calculados para las condiciones de trabajo dadas en la experimentación de este trabajo.

De esta manera se encuentran los siguientes valores para T y Q a las tres temperaturas de trabajo:

$$\begin{aligned} 20 \text{ }^\circ\text{C} : T &= 6,809 \cdot 10^{-3} \\ Q &= 2,329 \cdot 10^{-4} \text{ mol.g/l.} \\ 45 \text{ }^\circ\text{C} : T &= 1,263 \cdot 10^{-2} \\ Q &= 1,674 \cdot 10^{-4} \text{ mol.g/l.} \\ 70 \text{ }^\circ\text{C} : T &= 1,707 \cdot 10^{-2} \\ Q &= 1,455 \cdot 10^{-4} \text{ mol.g/l.} \end{aligned}$$

Haciendo un análisis de regresión lineal, según la ecuación IV.18 para todos los resultados obtenidos se tienen los valores que se recogen en la tabla IV.6.

Tabla IV.6. Ajuste al modelo por control difusional.

pH	Velocidad de agitación (r.p.m)	Temperatura (°C)	Coefficiente de correlación	$K_{O_2} \cdot S$ (l/min)
4	500	45	0.974	0,2423
4	500	70	0.919	0,4979
4	750	45	0.975	0,3761
4	750	70	0.944	0,5648
4	1000	45	0.988	0,4230
4	1000	70	0.948	1,0983
4,5	500	20	0.973	0,3965
4,5	500	45	0.946	0,5146
4,5	500	70	0.864	0,5550
4,5	750	20	0.949	0,8077
4,5	750	45	0.829	1,0787
4,5	750	70	0.881	0,8449
4,5	1000	20	0.943	1,0170
4,5	1000	45	0.920	1,6369
4,5	1000	70	0.871	1,6547
5	500	20	0.977	0,5875
5	500	45	0.808	1,8021
5	500	70	0.949	0,5184
5	750	20	0.885	1,5898
5	750	45	0.855	1,3182
5	750	70	0.888	1,4468
5	1000	20	0.852	2,5040
5	1000	45	0.796	2,1179
5	1000	70	0.877	2,3430
5,5	500	20	0.895	0,9473
5,5	500	45	0.866	0,8966
5,5	500	70	0.906	1,1773
5,5	750	20	0.897	1,8542
5,5	750	45	0.791	2,1377
5,5	750	70	0.939	2,0355

Tabla IV.6.- Continuación.

pH	velocidad de agitación (r.p.m)	Temperatura (°C)	Coefficiente de correlación	$k_{O_2} \cdot S$ (l/min)
5,5	1000	20	0.897	2,8969
5,5	1000	45	0.909	1,7755
5,5	1000	70	0.862	1,6840
6	500	20	0.922	0,8408
6	500	45	0.818	1,9912
6	500	70	0.921	1,2301
6	750	20	0.879	3,2016
6	750	45	0.825	1,8012
6	750	70	0.943	3,0459
6	1000	20	0.868	3,4550
6	1000	45	0.836	2,3356
6	1000	70	0.935	2,0355

IV.2.2.1.3.- Comparación entre modelos.

Comparando los valores de la constante cinética dados en la tabla IV.5, se comprueba que el aumento de la temperatura, en la mayoría de los casos estudiados, produce un aumento en el valor de la constante y, por tanto, en la velocidad de la reacción química, de manera que al aumentar la temperatura la etapa de reacción química pierde capacidad controlante, frente a la etapa difusional que es más lenta que la primera.

Se puede observar en la tabla IV.6 que al aumentar el valor del grado de agitación, para el resto de las condiciones de operación fijas, aumenta el valor del parámetro $K_{O_2} \cdot S$. K_{O_2} es el coeficiente de transferencia de materia del oxígeno en la fase líquida, de manera que su inversa constituye la resistencia a la fase líquida, determinante de la velocidad de difusión. Así, si el parámetro $K_{O_2} \cdot S$ aumenta, la resistencia a la fase líquida disminuye y,

por tanto, la velocidad de difusión aumenta, con lo que se favorece la etapa de reacción química como controlante del proceso.

En la tabla IV.7 se recogen los coeficientes de correlación para los ajustes correspondientes a control de reacción química de primer orden y control difusional en función de las condiciones de operación.

Se puede observar que existe cierta tendencia hacia el control químico. Pese a todo, la diferencia entre los diferentes coeficientes es relativamente pequeña, siendo en algunos casos mejores para el control difusional. Esto hace pensar que en el intervalo de experimentación estudiado existe un control mixto de ambas etapas.

Asímismo, la falta de continuidad en algunos datos permite establecer que el mecanismo correspondiente para el proceso de oxiprecipitación realizado en este trabajo es un mecanismo compartido entre reacción química y proceso difusional. Sólo en los casos más extremos se produce una mayor tendencia hacia una de las dos etapas, a valores bajos de pH, control químico; y a valores altos control difusional.

Tabla IV.7.- Comparación entre el modelo cinético por control de la reacción química y por control difusional.

pH	Velocidad de agitación (r.p.m)	Temperatura (°C)	Coefficiente de correlación Control químico	Coefficiente de correlación Control difusional
4	500	45	0.974	0,974
4	500	70	0.959	0,919
4	750	45	0.975	0,975
4	750	70	0.973	0,944
4	1000	45	0.988	0,988
4	1000	70	0.984	0,948
4,5	500	20	0.973	0,973
4,5	500	45	0.958	0,946
4,5	500	70	0.918	0,864
4,5	750	20	0.944	0,949
4,5	750	45	0.883	0,829
4,5	750	70	0.927	0,881
4,5	1000	20	0.937	0,943
4,5	1000	45	0.944	0,920
4,5	1000	70	0.937	0,871
5	500	20	0.977	0,977
5	500	45	0.933	0,808
5	500	70	0.952	0,949
5	750	20	0.910	0,885
5	750	45	0.926	0,855
5	750	70	0.956	0,888
5	1000	20	0.939	0,852
5	1000	45	0.946	0,796
5	1000	70	0.987	0,877
5,5	500	20	0.960	0,895
5,5	500	45	0.924	0,866
5,5	500	70	0.972	0,906
5,5	750	20	0.927	0,897
5,5	750	45	0.924	0,791
5,5	750	70	0.956	0,939

Tabla IV.7.- Continuación.

pH	velocidad de agitación (r.p.m)	Temperatura (°C)	Coefficiente de correlación Control químico	Coefficiente de correlación Control difusional
5,5	1000	20	0.941	0,897
5,5	1000	45	0.930	0,909
5,5	1000	70	0.936	0,862
6	500	20	0.944	0,922
6	500	45	0.898	0,818
6	500	70	0.891	0,921
6	750	20	0.945	0,879
6	750	45	0.866	0,825
6	750	70	0.994	0,943
6	1000	20	0.976	0,868
6	1000	45	0.906	0,836
6	1000	70	0.975	0,935

IV.3.-CARACTERISTICAS MORFOLOGICAS DE LOS PRODUCTOS DE OXIPRECIPITACION.

En este apartado se analizan los resultados obtenidos por microscopía electrónica, difracción de rayos X y el contador de partículas con el fin de definir las características morfológicas de los productos finales de la oxiprecipitación. Este estudio es indispensable para obtener datos que permitan elaborar el mecanismo de la reacción de oxiprecipitación de lejías ferrosas cloruradas. Asimismo, se dispondrá de parámetros básicos para diagnosticar sobre la calidad de los productos para su posible empleo como pigmentos en la industria de pinturas.

Se realiza el análisis de la cristalinidad, el análisis cualitativo y cuantitativo de las fases cristalinas presentes en los productos de oxiprecipitación, el tamaño de partícula y de agregado cristalino, así como la relación de todas estas características con las condiciones de obtención.

IV.3.1.- CRISTALINIDAD DE LOS PRODUCTOS DE OXIPRECIPITACION.

El análisis del grado de cristalinidad de los precipitados se realiza por difracción de rayos X. Para calcular las intensidades se ha elaborado un programa de cálculo que integra directamente, por el método de los trapecios, los datos recogidos en los difractogramas. De esta forma se calcula la intensidad total, que es suma de la intensidad cristalina más la intensidad de fondo amorfa. El listado del programa utilizado, en GWBasic, se adjunta en el anexo 2.

Es más sencillo y exacto calcular la intensidad amorfa que la cristalina, ya que la geometría es menos compleja. Escogiendo distintos puntos a lo largo del difractograma de intensidad amorfa se puede realizar una regresión por mínimos cuadrados e integrar la línea obtenida.

Restando el valor de la intensidad amorfa a la intensidad total se obtiene la intensidad cristalina. Los resultados así obtenidos se muestran en la tabla IV.8. En el anexo 3 se presentan los datos obtenidos para los pigmentos comerciales cuyos valores están comprendidos entre el 60 y el 80 %. Comparándolos con los nuestros resulta que en la mayoría de las condiciones de obtención de oxiprecipitados se obtienen productos con valores de cristalinidad análogos a los de los productos comerciales.

Se observa que los valores máximos de cristalinidad corresponden a los productos obtenidos a pH 5,5 y 6 y altas temperaturas 45° y 70 °C. Para los grados de agitación intermedios, 750 rpm, se obtienen, por lo general, los productos más cristalinos.

Hay que distinguir los productos obtenidos en condiciones de oxidación drásticas en donde desaparece rápidamente el Fe^{+2} por precipitación del $\text{Fe}(\text{OH})_2$ que se oxida en fase sólida, de forma que el tiempo de residencia del sólido en la suspensión se invierte, prácticamente en su totalidad, en la evolución del precipitado a formas cristalinas adoptando una u otra, en función de la temperatura. Sin embargo, en condiciones de oxidación suaves el proceso está controlado por la etapa de oxidación del Fe^{+2} a Fe^{+3} , ya que la precipitación de los oxihidróxidos es muy rápida y por lo tanto serán productos con menor cristalinidad.

Si se realiza el análisis de cristalinidad tomando como referencia las fases más frecuentes en los precipitados se observa lo siguiente:

Condiciones de obtención de $\gamma\text{-FeOOH}$. Como puede verse en la tabla IV.8 la cristalinidad tiende a aumentar levemente al incrementarse el grado de agitación desde 500 a 750 rpm y disminuye al llegar a 1000 rpm, debido al compromiso entre el reposo de la disolución para favorecer el ordenamiento cristalino y la agitación necesaria para favorecer la reacción.

El incremento de la temperatura y del pH aumenta el grado de cristalinidad. Evidentemente, cuanto menor es el grado de cristalinidad mayor es la proporción de fase amorfa, con lo que es posible que la fase amorfa esté relacionada con la formación de

γ -FeOOH, ya que son estas condiciones donde se obtiene una cristalinidad menor; por lo tanto, se conjuga una oxidación en disolución con la oxidación en estado sólido.

Condiciones de obtención de mezclas γ -FeOOH y α -FeOOH. Ocurre lo mismo que en el caso anterior, obteniendo los valores más bajos a menores temperaturas. El análisis cuantitativo de la mezcla cristalina, que se detalla más adelante, indica que no existe variación apreciable del porcentaje de cristalinidad total respecto a la composición del precipitado. La formación de cada fase se produce de forma indistinta o, lo que es lo mismo, por caminos diferentes; ya que si se dieran por el mismo camino habría una relación clara en la disminución de una fase para favorecer la otra. La mayor proporción de producto amorfo hace pensar que se está produciendo por otros caminos: como son la formación o la descomposición de las formas γ y/o α .

Condiciones de obtención de mezclas Fe_3O_4 y $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot 1,2\text{H}_2\text{O}$. Existe una reacción favorecida por la oxidación que produce la fase amorfa. Por tanto, en todas las condiciones se va a producir la fase amorfa, estando menos favorecida en condiciones de oxidación elevadas. Como puede observarse, la proporción de amorfos disminuye y, además, aparecen las formas γ -FeOOH y α -FeOOH asociadas a estas mezclas en otras condiciones afines.

Tabla IV.8.- Cristalinidad de los productos de oxiprecipitación.

pH \ T	20°C			45°C			70°C		
pH 4	-----	-----	-----	47,90% γ-FeOOH	62,82% γ-FeOOH	57,10% γ-FeOOH	48,09% α-FeOOH Fe ₂ O ₄	70,30% γ-FeOOH α-FeOOH	55,30% Fe ₂ O ₄ , 1,2H ₂ O γ-Fe ₂ O ₄
pH 4,5	5,20% γ-FeOOH	26,66% γ-FeOOH	34,18% γ-FeOOH	46,19% γ-FeOOH α-FeOOH	68,69% γ-FeOOH α-FeOOH	64,70% γ-FeOOH α-FeOOH	67,42% γ-FeOOH α-FeOOH	60,12% γ-FeOOH Fe ₂ O ₄	49,94% Fe ₂ O ₄ , 1,2H ₂ O Fe ₂ O ₄
pH 5	14,42% γ-FeOOH α-FeOOH	24,31% γ-FeOOH	18,72% γ-FeOOH	34,30% γ-FeOOH α-FeOOH	45,44% γ-FeOOH α-FeOOH	57,38% γ-FeOOH α-FeOOH	41,30% Fe ₂ O ₄ , 1,2H ₂ O Fe ₂ O ₄	60,67% Fe ₂ O ₄ , 1,2H ₂ O Fe ₂ O ₄	58,83% γ-FeOOH Fe ₂ O ₄
pH 5,5	13,42% γ-FeOOH	17,27% γ-FeOOH α-FeOOH	23,41% γ-FeOOH	32,66% α-FeOOH Fe ₂ O ₄	68,22% γ-FeOOH Fe ₂ O ₄	49,24% γ-FeOOH Fe ₂ O ₄	53,13% Fe ₂ O ₄	54,24% Fe ₂ O ₄ , 1,2H ₂ O γ-Fe ₂ O ₄	62,32% Fe ₂ O ₄
pH 6	7,64% γ-FeOOH α-FeOOH	63,71% Fe ₂ O ₄	67,04% Fe ₂ O ₄	46,44% Fe ₂ O ₄ , 1,2H ₂ O Fe ₂ O ₄	63,62% Fe ₂ O ₄ , 1,2H ₂ O Fe ₂ O ₄	47,14% Fe ₂ O ₄ , 1,2H ₂ O Fe ₂ O ₄	65,18% Fe ₂ O ₄	61,90% Fe ₂ O ₄	66,90% Fe ₂ O ₄ , 1,2H ₂ O Fe ₂ O ₄
rpm	500 rpm	750 rpm	1000 rpm	500 rpm	750 rpm	1000 rpm	500 rpm	750 rpm	1000 rpm

IV.3.2.- ANALISIS CUALITATIVO DE LAS FASES CRISTALINAS EN LOS PRODUCTOS DE OXIPRECIPITACION.

El análisis cualitativo de las fases cristalinas de los productos obtenidos se realizó por difracción de rayos X. Se determinaron los picos más intensos de los difractogramas y se identificaron los valores de las reflexiones con los recogidos en las fichas ASTM, para localizar los diversos componentes.

En la tabla IV.9 se presentan las condiciones de obtención de los precipitados (pH, temperatura y grado de agitación) y las especies cristalinas detectadas por difracción de rayos X, que son distintas mezclas de los óxidos y oxihidróxidos de hierro: γ -FeOOH, α -FeOOH, Fe_3O_4 , $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot 1,2\text{H}_2\text{O}$ y γ - Fe_2O_3 .

Se puede decir que en las condiciones de oxidación suaves -pH, temperaturas bajas y agitación reducida- se obtiene como especie mayoritaria la γ -FeOOH, en condiciones de oxidación intermedias mezclas de γ -FeOOH y α -FeOOH y en condiciones de oxidación drásticas se obtiene Fe_3O_4 y $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot 1,2\text{H}_2\text{O}$.

La lepidocrocita (γ -FeOOH) se obtiene en mayor proporción a 20 °C, la goetita (α -FeOOH) a 45 °C y los óxidos Fe_3O_4 , $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot 1,2\text{H}_2\text{O}$ y γ - Fe_2O_3 a 70 °C. A pH altos se forman preferentemente óxidos de hierro, mientras que a pH bajos se obtienen oxihidróxidos.

A bajas temperaturas y velocidad de agitación lenta no se producen cambios en las estructuras de los productos obtenidos, con lo que la temperatura, en el rango estudiado, no va a influir en las características de las sustancias presentes. Así se puede afirmar que el mecanismo de la reacción será el mismo, su medida de progreso lo proporciona el análisis cuantitativo.

Tabla IV.9.- Análisis cualitativo de las fases cristalinas presentes en los productos de oxiprecipitación

pH	T	20°C			45°C			70°C		
pH 4		-----	-----	-----	γ -FeOOH	γ -FeOOH	γ -FeOOH	α -FeOOH Fe_3O_4	γ -FeOOH α -FeOOH	$Fe_2O_3 \cdot 1,2H_2O$ γ - Fe_2O_3
pH 4,5		γ -FeOOH	γ -FeOOH	γ -FeOOH	γ -FeOOH α -FeOOH	γ -FeOOH α -FeOOH	γ -FeOOH α -FeOOH	γ -FeOOH α -FeOOH	γ -FeOOH Fe_3O_4	$Fe_2O_3 \cdot 1,2H_2O$ Fe_3O_4
pH 5		γ -FeOOH α -FeOOH	γ -FeOOH	γ -FeOOH	γ -FeOOH α -FeOOH	γ -FeOOH α -FeOOH	γ -FeOOH α -FeOOH	$Fe_2O_3 \cdot 1,2H_2O$ Fe_3O_4	$Fe_2O_3 \cdot 1,2H_2O$ Fe_3O_4	γ -FeOOH Fe_3O_4
pH 5,5		γ -FeOOH	γ -FeOOH α -FeOOH	γ -FeOOH	α -FeOOH Fe_3O_4	γ -FeOOH Fe_3O_4	γ -FeOOH Fe_3O_4	Fe_3O_4	$Fe_2O_3 \cdot 1,2H_2O$ γ - Fe_2O_3	Fe_3O_4
pH 6		γ -FeOOH α -FeOOH	Fe_3O_4	Fe_3O_4	$Fe_2O_3 \cdot 1,2H_2O$ Fe_3O_4	$Fe_2O_3 \cdot 1,2H_2O$ Fe_3O_4	$Fe_2O_3 \cdot 1,2H_2O$ Fe_3O_4	Fe_3O_4	Fe_3O_4	$Fe_2O_3 \cdot 1,2H_2O$ Fe_3O_4
rpm		500 rpm	750 rpm	1000 rpm	500 rpm	750 rpm	1000 rpm	500 rpm	750 rpm	1000 rpm

Por otra parte, el incremento de temperatura, además de favorecer la homogeneización por la agitación térmica y al aumento de reactividad, retrae la solubilidad del aire oxidante. Por esto se reduce la producción de productos finales de hierro (III) en las condiciones más drásticas.

La influencia del pH es la más acusada, sobre todo a la temperatura más elevada, hasta que se alcanzan las estructuras finales, que son $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot 1,2\text{H}_2\text{O}$ y $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$. También su influencia es mayor a mayores velocidades de agitación. Se debe principalmente a la estabilidad del hierro (III) en la disolución, por lo que los productos obtenidos a pH bajo no presentan compuestos cristalinos de hierro (III) únicamente, siendo posible que se formen compuestos férricos no detectables por rayos X.

En consecuencia, parece que el sistema evoluciona en función de las condiciones de oxidación de forma que:



al aumentar la temperatura y el pH, sin que influya aparentemente el grado de agitación.

IV.3.3.- ANALISIS CUANTITATIVO DE LAS FASES CRISTALINAS EN LOS PRODUCTOS DE OXIPRECIPITACION.

Para realizar el análisis cuantitativo se utilizan los resultados obtenidos con las técnicas de difracción de rayos X y microscopía electrónica de barrido.

IV.3.3.1.- Análisis cuantitativo por difracción de rayos X.

Como puede verse en la tabla IV.9 todos los precipitados están constituidos por distintas mezclas de óxidos y oxihidróxidos de hierro, encontrándose con dos casos generales:

- * Mezcla de componentes con el mismo coeficiente de absorción de rayos X (α -FeOOH- γ -FeOOH), y
- * Mezcla de componentes con distinto coeficiente de absorción de rayos X (Fe_3O_4 - $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot 1,2\text{H}_2\text{O}$).

En el primer caso se puede calcular la composición del precipitado de forma casi exacta, por distintos medios matemáticos; en el segundo, se plantean las cuestiones que se exponen más adelante.

Para abordar el primer caso (coeficientes de absorción iguales) la relación entre la intensidad y la composición es lineal, y sólo se necesita conocer el valor del coeficiente de absorción de la sustancia para la radiación empleada.

En un haz de radiación colimado y monocromático, la variación en la intensidad es la siguiente:

$$\frac{dI}{I} = -\mu dx \quad \text{IV. 19}$$

donde μ es el coeficiente de absorción lineal, que es una constante de proporcionalidad, y x el espesor. En una sustancia constituida por diferentes átomos, el coeficiente de absorción

másico de rayos X (μ/ρ) es igual a la suma de los coeficientes de cada átomo por sus respectivas proporciones en peso; de esta forma se puede calcular el coeficiente de absorción de las distintas sustancias. La tabla IV.10 recoge estos datos.

Tabla IV.10.- Coeficientes de absorción másicos con el filtro de radiación CuK_{α} . (Mirkin, 1964).

Fe	324 cm ² /g
O	12,7 cm ² /g
H	0,46 cm ² /g
α -FeOOH	208,21 cm ² /g
γ -FeOOH	208,21 cm ² /g
Fe ₃ O ₄	237,96 cm ² /g
γ -Fe ₂ O ₃	230,42 cm ² /g
Fe ₂ O ₃ 1,2H ₂ O	204,30 cm ² /g

Se conoce que la relación es lineal, pero no se conoce la constante de proporcionalidad. El cálculo de esta se realiza de la siguiente forma: se puede obtener un patrón de α -FeOOH pero no de γ -FeOOH; por lo tanto, como patrón de esta sustancia se escoge la que se considera más cristalina, esto es la obtenida a T= 45° C; pH= 4,0; agitación= 750 rpm, de esta forma, resolviendo el sistema de ecuaciones tomando como referencia el pico más intenso que no contiene suma de picos de ambas sustancias resulta (Saura J and Dejoz R):

$$\% \gamma + \% \alpha = 100$$

$$= \frac{\text{Intensidad pico } \alpha \text{ muestra}}{\text{Intensidad pico } \alpha \text{ patrón}} \cdot \gamma -$$

$$= \frac{\text{Intensidad pico } \gamma \text{ muestra}}{\text{Intensidad pico } \gamma \text{ patrón}} \cdot \alpha$$

IV. 21

Resolviendo el sistema anterior se obtienen las mezclas en las que es posible disponer del patrón, con las composiciones que se expresan en la tabla IV.11. Como es lógico, siempre se utiliza el mismo pico para el patrón y para la muestra.

Es probable, en consecuencia, por la cantidades presentes de las formas γ y α , que coexistan dos reacciones en competencia para la obtención de α -FeOOH y γ -FeOOH que constituyen distintos precipitados trabajando en diferentes condiciones de operación.

Tabla IV.11.- Composición de las mezclas α -FeOOH y γ -FeOOH.

Condiciones de obtención T(°C);pH;agitación(r.p.m)	% γ -FeOOH	% α -FeOOH
20; 5,0; 500	87,77	12,23
20; 5,5; 750	94,20	5,80
20; 6,0; 500	82,41	17,59
45; 4,5; 500	94,33	5,67
45; 4,5; 750	82,90	17,10
45; 4,5; 1000	76,80	23,20
45; 5,0; 500	91,65	8,35
45; 5,0; 750	57,88	42,12
45; 5,0; 1000	96,12	3,88
70; 4,0; 750	90,52	9,48
70; 4,5; 500	73,26	26,74

La relación entre la intensidad de pico de ambas formas cristalinas es proporcional a su concentración. Los resultados expuestos en la tabla IV.11 se ajustan a una línea recta, que no pasa por el origen de coordenadas, como en teoría debería ocurrir (Figura IV.18). Esto puede ser debido a la elección del patrón de γ -FeOOH y a la simplificación que significa considerar el precipitado como una sustancia totalmente cristalina; pese a ello, la desviación en los valores obtenidos es de, aproximadamente, el 5% respecto a los teóricos - desviación de la ordenada en el origen de la recta de calibrado.

El principal problema que se ha presentado en el análisis cuantitativo deriva de no disponer de patrones para las todas las sustancias puras, a excepción de Fe_3O_4 y α -FeOOH, lo que no permite conocer las intensidades de pico de las sustancias de referencia, con lo que no es posible preparar muestras como indica el método del patrón interno. El problema se ha resuelto por medio de la microscopía electrónica de barrido. (Watson, 1948).

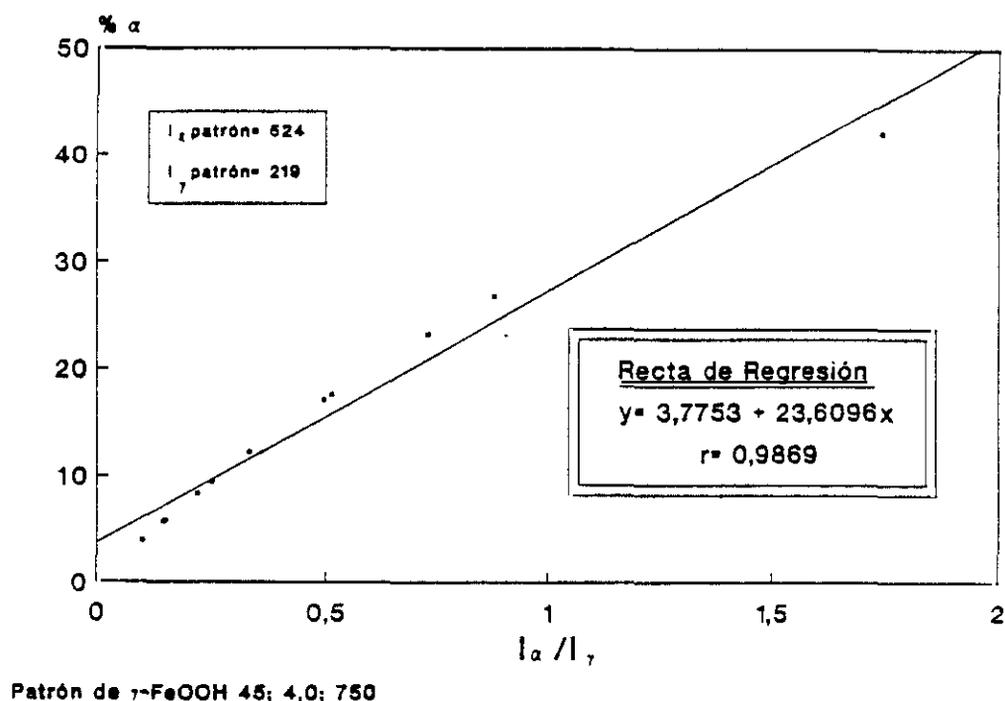


Figura IV.18.- Recta de calibrado de la mezcla γ -FeOOH y α -FeOOH.

IV.3.3.2.-Análisis semicuantitativo por microscopía electrónica de barrido (SEM).

Con esta técnica las fases que componen las muestras deben ser identificadas con claridad en las fotografías. El análisis se basa en la superficie que cubre cada una de las fases. El modo de operación es el siguiente: se seleccionan las fotografías en las que se distingan las fases y los cristales estén ubicados en el mismo plano, de forma que la medida sea lo más exacta posible y no afecten las orientaciones de los cristales. La distribución de las partículas debe ser al azar y representativa del total de la muestra. La forma de cuantificar la superficie que ocupa cada una de las fases se realiza por medio de una falsilla confeccionada por rectángulos iguales de 0,3 por 0,4 cm. La superficie total de la fotografía constituye 1855 rectángulos.

La sustancia amorfa que existe en la muestra no es apreciable en la fotografía, ya que es un centro de nucleación de los distintos cristales, con lo que queda recubierta de los mismos.

Los resultados obtenidos se muestran en la tabla IV.12. Como el método se basa en la superficie recubierta por cada fase, no se sabe el contenido en profundidad, ya que una fase puede recubrir a otra.

Se ha utilizado este método cuando no ha sido posible emplear la difracción de rayos X, debido a la ausencia de patrones para trazar las rectas de calibrado de las mezclas. Existen fases que solo son detectadas por rayos X debido a su pequeña concentración.

Tabla IV.12.- Análisis cuantitativo por SEM.

Condiciones de obtención T(°C);pH;agitación(r.p.m)	Análisis cuantitativo
20; 6,0; 750	Fe ₃ O ₄ = 100% Fe ₂ O ₃ 1,2H ₂ O = No detectable
20; 6,0; 1000	Fe ₃ O ₄ = 100% Fe ₂ O ₃ 1,2H ₂ O = No detectable
45; 5,5; 500	Fe ₃ O ₄ = 15,24% γ-FeOOH = 84,76%
45; 5,5; 750	Fe ₃ O ₄ = 16,32% γ-FeOOH = 83,68%
45; 5,5; 1000	Fe ₃ O ₄ = 10,33% γ-FeOOH = 89,67%
45; 6,0; 500	Fe ₃ O ₄ = 94,04% Fe ₂ O ₃ 1,2H ₂ O = 5,96%
45; 6,0; 750	Fe ₃ O ₄ = 81,63% Fe ₂ O ₃ 1,2H ₂ O = 18,37%
45; 6,0; 1000	Fe ₃ O ₄ = 89,11% Fe ₂ O ₃ 1,2H ₂ O = 10,89% α-FeOOH = No detectable
70; 4,0; 500	Fe ₃ O ₄ = 66,21% α-FeOOH = 33,79%
70; 4,0; 1000	γ-Fe ₂ O ₃ = 52,29% Fe ₂ O ₃ 1,2H ₂ O = 47,71%
70; 4,5; 750	Fe ₃ O ₄ = 6,22% α-FeOOH = 93,78%
70; 4,5; 1000	Fe ₃ O ₄ = 72,77% Fe ₂ O ₃ 1,2H ₂ O = 27,23%
70; 5,0; 500	Fe ₃ O ₄ = 30,55% Fe ₂ O ₃ 1,2H ₂ O = 69,45%
70; 5,0; 750	Fe ₃ O ₄ = 28,29% Fe ₂ O ₃ 1,2H ₂ O = 71,71%
70; 5,0; 1000	Fe ₃ O ₄ = 69,31% γ-FeOOH = 30,69%
70; 5,5; 500	Fe ₃ O ₄ = 100% Fe ₂ O ₃ 1,2H ₂ O = no detectable
70; 5,5; 750	γ-Fe ₂ O ₃ = 2,48% Fe ₂ O ₃ 1,2H ₂ O = 97,52%

Tabla IV.12.- Continuación.

Condiciones de obtención T(°C);pH;agitación(r.p.m)	Análisis cuantitativo
70; 5,5; 1000	Fe ₃ O ₄ = 100% Fe ₂ O ₃ 1,2H ₂ O = No detectable
70; 6,0; 500	Fe ₃ O ₄ = 100% Fe ₂ O ₃ 1,2H ₂ O = No detectable
70; 6,0; 750	Fe ₃ O ₄ = 100% Fe ₂ O ₃ 1,2H ₂ O = No detectable
70; 6,0; 1000	Fe ₃ O ₄ = 90,40% Fe ₂ O ₃ 1,2H ₂ O = 9,60%

En la tabla IV.13 se presenta el análisis cuantitativo completo de las fases cristalinas que aparecen en los productos de oxiprecipitación de lejías ferrosas en función de las condiciones de obtención.

Tabla IV.13.- Análisis cuantitativo de las fases cristalinas en los productos de oxiprecipitación.

pH	T	20°C			45°C			70°C		
pH 4		-----	-----	-----	γ -FeOOH acicular	γ -FeOOH acicular	γ -FeOOH acicular	α -FeOOH 33,8% acicular Fe_2O_3 66,2% racimos	γ -FeOOH 84,4% acicular α -FeOOH 15,6% racimos	$\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot 1,2\text{H}_2\text{O}$ 47,7% acicular γ - Fe_2O_3 52,3% racimos
pH 4,5		γ -FeOOH acicular	γ -FeOOH acicular	γ -FeOOH acicular	γ -FeOOH 90,4% acicular α -FeOOH 9,6% racimos	γ -FeOOH 73,3% acicular α -FeOOH 26,7% racimos	γ -FeOOH 61,9% acicular α -FeOOH 38,1% acicular	γ -FeOOH 60,8% placas α -FeOOH 39,2% racimos	γ -FeOOH 93,8% acicular Fe_2O_3 6,2% racimos	$\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot 1,2\text{H}_2\text{O}$ 27,2% acicular Fe_2O_3 72,8% placas
pH 5		γ -FeOOH 80,2% placas α -FeOOH 19,8% acicular	γ -FeOOH acicular	γ -FeOOH acicular	γ -FeOOH 86,1% acicular α -FeOOH 13,9% racimos	γ -FeOOH 56,3% prismas α -FeOOH 43,7% racimos	γ -FeOOH 92,4% acicular α -FeOOH 7,6% racimos	$\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot 1,2\text{H}_2\text{O}$ 69,5% acicular Fe_2O_3 30,5% racimos	$\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot 1,2\text{H}_2\text{O}$ 71,7% acicular Fe_2O_3 28,3% racimos	γ -FeOOH 30,7% acicular Fe_2O_3 69,3% racimos
pH 5,5		γ -FeOOH acicular	γ -FeOOH 90,2% racimos α -FeOOH 9,8% acicular	γ -FeOOH acicular	α -FeOOH 84,8% acicular Fe_2O_3 15,2% racimos	γ -FeOOH 83,7% acicular Fe_2O_3 16,3% racimos	γ -FeOOH 89,7% acicular Fe_2O_3 10,3% racimos	Fe_2O_3 racimos	$\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot 1,2\text{H}_2\text{O}$ 97,5% racimos γ - Fe_2O_3 2,5% acicular	Fe_2O_3 racimos
pH 6		γ -FeOOH 72,6% placas α -FeOOH 27,4% acicular	Fe_2O_3 racimos	Fe_2O_3 racimos	$\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot 1,2\text{H}_2\text{O}$ 6,0% acicular Fe_2O_3 94,0% racimos	$\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot 1,2\text{H}_2\text{O}$ 18,4% acicular Fe_2O_3 81,6% racimos	$\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot 1,2\text{H}_2\text{O}$ 10,9% acicular Fe_2O_3 89,1% racimos	Fe_2O_3 racimos	Fe_2O_3 racimos	$\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot 1,2\text{H}_2\text{O}$ 9,6% placas Fe_2O_3 90,4% racimos
rpm		500 rpm	750 rpm	1000 rpm	500 rpm	750 rpm	1000 rpm	500 rpm	750 rpm	1000 rpm

IV.3.4.- DISTRIBUCION DE TAMAÑOS DE PARTICULAS EN LOS PRODUCTOS DE OXIPRECIPITACION.

Se dispone de los resultados obtenidos con el contador de partículas y de la microscopía electrónica. A continuación se realiza el estudio comparativo de los resultados obtenidos por los dos caminos, según las condiciones de obtención de los precipitados.

IV.3.4.1.- Análisis del tamaño de partícula por SEM.

Se han medido los parámetros representativos de distintos cristales -más de treinta en cada fase- de forma que se pueden obtener los tamaños más probables de los cristales y compararlos con los que se presentan en la bibliografía. Las medidas se han realizado con un escalímetro en distintas micrografías, para obtener los valores más representativos de cada precipitado. (Parker D.H., 1965).

La técnica no es muy exacta debido a la formación de aglomerados y por la orientación de los cristales: en especial, los de forma acicular que forman maclas de dos o más cristales que le dan un tamaño mayor del que realmente tienen. La identificación de la macla sólo se detecta a aumentos mayores, del orden de 20.000. Nosotros hemos tratado de medir los cristales individuales, deshaciendo en la medida de lo posible las maclas que se forman. Los resultados obtenidos se comparan con los resultados bibliográficos encontrados para las distintas sustancias en la tabla IV.14.

En las micrografías se distinguen dos tipos de cristales; unos de forma acicular y otros en crecimiento, en forma de racimos, de menor tamaño y aspecto esférico; además, existen otros en forma de placas.

Tabla IV.14.- Tamaño más probable de las partículas por SEM y bibliográfico en μ .

pH	T	20°C			45°C			70°C		
					Tamaño SEM: 0,1-0,2acicular Bibliográfico 0,1-1,5acicular	Tamaño SEM: 0,1-0,2acicular Bibliográfico 0,1-1,5acicular	Tamaño SEM: 0,1-0,2acicular Bibliográfico 0,1-1,5acicular	Tamaño SEM: 0,4-0,6acicular 0,06-0,16racimos Bibliográfico 0,1-1,5acicular 01-0,8racimos	Tamaño SEM: 0,8-1,0acicular 0,06-0,1racimos Bibliográfico 0,1-1,5acicular 0,1-1,0racimos	Tamaño SEM: 0,45-0,81acicular 0,06-0,13racimos Bibliográfico 0,1-1,5acicular ---
pH 4		-----	-----	-----						
pH 4,5		Tamaño SEM: 0,1-0,2acicular Bibliográfico 0,1-1,5acicular	Tamaño SEM: 0,1-0,2acicular Bibliográfico 0,1-1,5acicular	Tamaño SEM: 0,1-0,2acicular Bibliográfico 0,1-1,5acicular	Tamaño SEM: 0,4-0,6acicular no med.racimos Bibliográfico 0,1-1,5acicular 0,1-1,5racimos	Tamaño SEM: 1,0-1,2acicular 0,01-0,06racimos Bibliográfico 0,1-1,5acicular 0,1-1,5racimos	Tamaño SEM: 0,9-1,1acicular Bibliográfico 0,1-1,5acicular	Tamaño SEM: 0,5-0,7acicular 0,09-0,15racimos Bibliográfico 0,1-1,5acicular 0,1-1,5racimos	Tamaño SEM: 0,4-0,6acicular 0,04-0,07racimos Bibliográfico 0,1-1,5acicular 0,1-1,5racimos	Tamaño SEM: 0,2-0,4acicular 0,5-0,8placas Bibliográfico ----- 0,1-0,8placas
pH 5		Tamaño SEM: 0,1-0,2placas 0,2-0,4acicular Bibliográfico 0,1-1,5placas 0,1-0,15acicular	Tamaño SEM: 0,1-0,2acicular Bibliográfico 0,1-1,5acicular	Tamaño SEM: 0,3-0,4acicular Bibliográfico 0,1-1,5	Tamaño SEM: 0,5-0,8acicular 0,03-0,05racimos Bibliográfico 0,1-1,5acicular 0,1-1,5racimos	Tamaño SEM: 1,1-1,5acicular 0,04-0,13racimos Bibliográfico 0,1-1,5acicular 0,1-1,5racimos	Tamaño SEM: 1,1-1,5acicular n.med.racimos Bibliográfico 0,1-1,5acicular 0,1-1,5racimos	Tamaño SEM: 0,42-0,56acicular 0,05-0,08racimos Bibliográfico ----- 0,1-0,8racimos	Tamaño SEM: 0,5-0,6acicular 0,05-0,09racimos Bibliográfico ----- 0,1-0,8racimos	Tamaño SEM: 0,4-0,6acicular 0,08-0,15racimos Bibliográfico 0,1-1,5acicular 0,1-0,8racimos
pH 5,5		Tamaño SEM: 0,9-1,0acicular Bibliográfico 0,1-1,5acicular	Tamaño SEM: 0,01-0,1racimos 0,5-1,0acicular Bibliográfico 0,1-1,5racimos 0,1-1,5acicular	Tamaño SEM: 0,4-0,6acicular Bibliográfico 0,1-1,5acicular	Tamaño SEM: 0,5-0,9acicular 0,06-0,1racimos Bibliográfico 0,1-1,5acicular 0,1-0,8racimos	Tamaño SEM: 0,5-0,9acicular 0,06-0,1racimos Bibliográfico 0,1-1,5acicular 0,1-0,8racimos	Tamaño SEM: 0,8-1,2acicular 0,07-0,13racimos Bibliográfico 0,1-1,5acicular 0,1-0,8racimos	Tamaño SEM: 0,06-0,1racimos Bibliográfico 0,1-0,8racimos ----- 0,1-1,5acicular	Tamaño SEM: 0,1-0,2racimos 0,4-0,5acicular Bibliográfico ----- 0,1-1,5acicular	Tamaño SEM: 0,1-0,2racimos Bibliográfico 0,1-0,8racimos ----- 0,1-1,5acicular
pH 6		Tamaño SEM: 0,9-1,2placas 0,5-1,0acicular Bibliográfico 0,1-1,5placas 0,1-1,5acicular	Tamaño SEM: 0,06-0,09racimos Bibliográfico 0,1-0,8racimos	Tamaño SEM: 0,07-0,14racimos Bibliográfico 0,1-0,8racimos	Tamaño SEM: 0,4-0,6acicular 0,15-0,2racimos Bibliográfico ----- 0,1-0,8racimos	Tamaño SEM: 0,2-0,4acicular 0,09-0,13racimos Bibliográfico ----- 0,1-1,0racimos	Tamaño SEM: 0,35-0,5acicular 0,06-0,13racimos Bibliográfico ----- 0,1-1,0racimos	Tamaño SEM: 0,1-0,2racimos Bibliográfico 0,1-0,8racimos	Tamaño SEM: 0,03-0,09racimos Bibliográfico 0,1-0,8racimos	Tamaño SEM: 0,45-0,6placas 0,1-0,2racimos Bibliográfico ----- 0,1-0,8racimos
rpm		500 rpm	750 rpm	1000 rpm	500 rpm	750 rpm	1000 rpm	500 rpm	750 rpm	1000 rpm

Las partículas que constituyen los precipitados son, por lo general, de tamaños menores que los descritos en la bibliografía, aunque se encuentran en el límite inferior del rango. En las partículas más pequeñas el tamaño es menor del previsto según la bibliografía, debido al proceso de formación, distinto al descrito en bibliografía que corresponde a los precipitados que se han obtenido con lejías sulfúricas, con lo que, en comparación con este proceso, podemos decir que nuestras partículas son menores.

Se observa una estrecha relación entre el tamaño de partícula y la estructura cristalina de los precipitados. La interpretación de la variación en el tamaño de partícula se basa en el mecanismo de cristalización. Para las partículas aciculares el tamaño es mayor que en caso de partículas en racimos: al principio de la reacción el sistema se sobresatura y se inicia la precipitación cuando hay suficiente cantidad de Fe^{+3} procedente de la oxidación de la sal ferrosa; la sobresaturación del sistema químico crece con el pH de precipitación que al aumentar la velocidad de crecimiento los cristales ya existentes se desarrollan a la vez que se forman otros nuevos al comenzar la nucleación, desplazando así el tamaño de partícula a valores más altos. Cuando el pH es elevado la velocidad de crecimiento de los cristales disminuye y sigue aumentando el número de gérmenes en la disolución, con lo cual el conjunto de los cristales es más homogéneo y de tamaños menores.

En cuanto a la influencia del grado de agitación, se comprende que cuanto más elevado sea mayor será la dificultad para que las moléculas de soluto se incorporen y ordenen en los cristales, por lo que se obtendrán mayor número de cristales y más pequeños.

La evolución de los sólidos puede quedar representada por el siguiente esquema:



La figura IV.19 representa la variación del tamaño de γ -FeOOH respecto a las condiciones de operación. Como puede observarse los tamaños mayores se producen a 45 °C, y dentro de esta temperatura a 750 rpm; en estas condiciones, la vibración térmica hace que la difusión de las partículas sea más rápida con lo que los cristales serán más grandes; si la agitación es elevada no es posible la ordenación cristalina, con lo que para una agitación moderada se ve favorecida la difusión y se permite el ordenamiento cristalino.

En determinadas condiciones como $T=70$ °C; $\text{pH}=4,0$ y grado de agitación = 1000 rpm, es posible que la disolución de la fase γ reduzca el tamaño de la partícula o cambie su morfología de forma acicular a racimos e incluso placas, en función de la solubilidad y el grado de crecimiento de los cristales. La forma normal es acicular pero, en condiciones de solubilidad favorables, es posible que su morfología se transforme a racimos, que pueden ser cristales aciculares de poco crecimiento; esto se pone de manifiesto en la forma de cristalizar en racimos ya que se presentan encima de los cristales aciculares, aprovechándolos como centro de nucleación. Se puede asegurar que si no estuviera esta fase presente no cristalizaría, y si lo hiciera no sería con esta morfología. La aparición de placas puede ser debida a la formación de maclas, aunque no se puede asegurar, ya que la resolución de las micrografías no es suficientemente elevada para distinguir cristales en las placas.

Profundizando en el estudio de la especie γ -FeOOH, parece que la presencia de otra fase afecta al tamaño de los cristales. También es probable que la morfología varíe según las condiciones de operación o el mecanismo de la reacción ya que el γ -FeOOH varía su morfología (Shuichi, H., Kenshi, K. 1976). Según esto, se puede concluir que los cristales mayores se forman a temperaturas moderadas, en nuestro caso a 45° C, y a velocidades de agitación que favorezcan la difusión en la solución y el ordenamiento cristalino en nuestros precipitados, los obtenidos a 750 rpm.

La dispersión de los cristales se observa directamente por microscopía electrónica de barrido y no depende del agente dispersante; además, la formación de maclas o la agrupación

en racimos de los cristales es directamente proporcional al tamaño de los mismos. Sin embargo, no existe una relación directa entre la dispersión de los cristales y las condiciones de obtención, pero se puede decir que a temperaturas bajas y menor grado de agitación los cristales forman grandes conglomerados, posiblemente en crecimiento sobre fases amorfas.

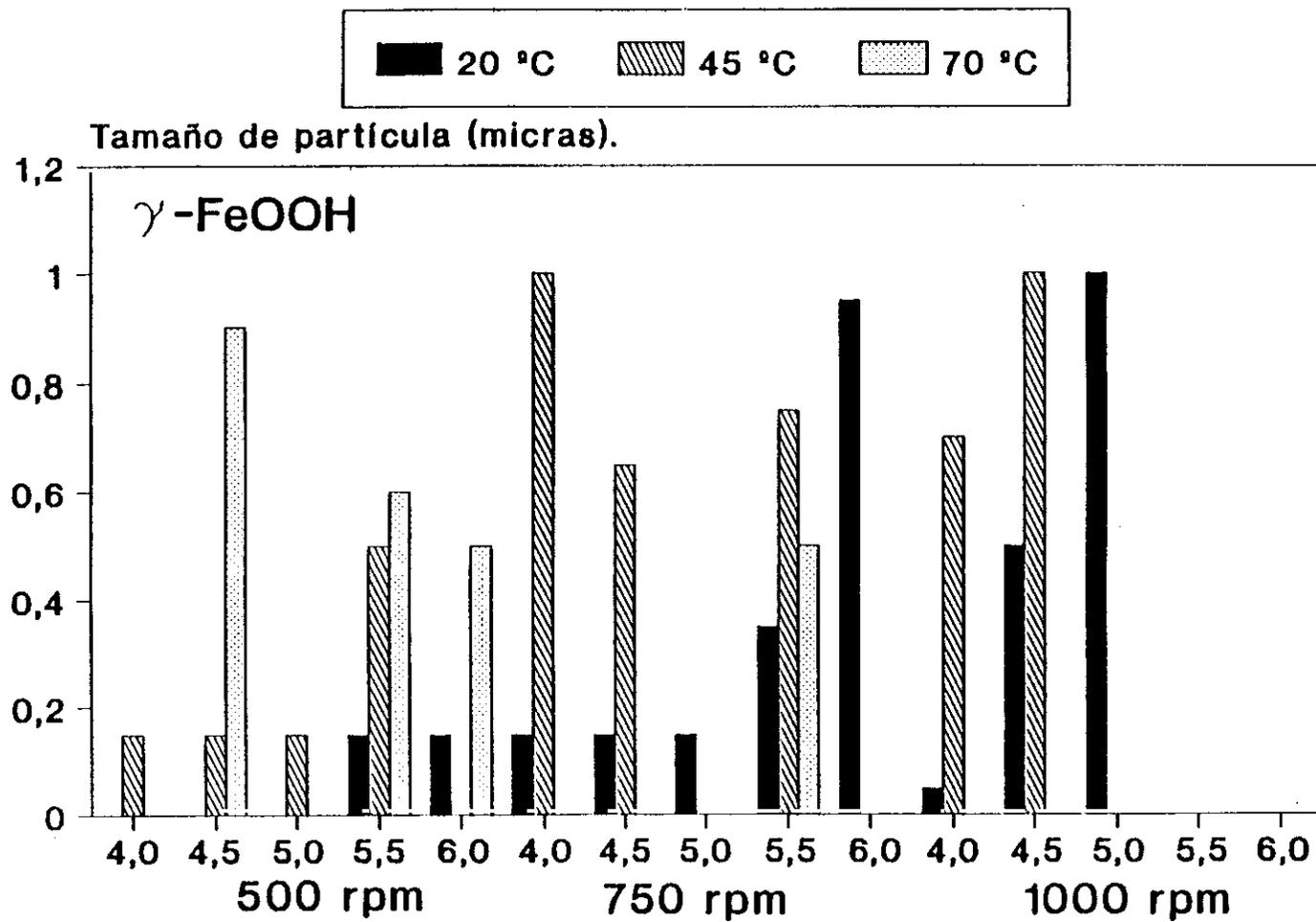


Figura IV. 19.- Tamaño de partícula de γ -FeOOH por SEM según las condiciones de obtención.

IV.3.4.2.- Distribución del tamaño de partículas mediante el contador de partículas.

Por medio del Coulter Counter se obtienen los valores de distribución del tamaño de partículas que se recogen en la tabla IV.15.

Se puede ver que el tamaño de las partículas de Fe_3O_4 tiende a aumentar al incrementar la temperatura de obtención, como predice Kiyama, 1974.

Los resultados no son comparables con los obtenidos en microscopía electrónica ya que las medidas realizadas en microscopía se basan en el tamaño de las unidades que componen un determinado cristal, y con el Coulter se analizan los aglomerados de pequeños cristales que se distinguen en las micrografías. Además, el modo de preparar la suspensión es distinto en cada una de las técnicas, lo que hace pensar que la dispersión de los cristales va a ser distinta. Se puede asegurar, sin embargo, que las fases amorfas se hallan recubiertas de fase cristalina.

La distribución del tamaño de partícula en los canales no hace posible distinguir entre las fases, ya que los tamaños más probables de las sustancias presentes se hallan contenidos en el mismo canal, de ahí que la microscopía electrónica sea una técnica más adecuada para este tipo de estudios.

Como resumen del estudio morfológico de los productos de oxiprecipitación estudiados, en la tabla IV.16 se muestran los valores de la cristalinidad, análisis cualitativo y cuantitativo de las fases cristalinas y la forma de las partículas en función de las condiciones de obtención pH, temperatura y grado de agitación.

Tabla IV.15.- Tamaño de partícula en micras medido por Coulter.

pH T	20°C			45°C			70°C		
	500 rpm	750 rpm	1000 rpm	500 rpm	750 rpm	1000 rpm	500 rpm	750 rpm	1000 rpm
pH 4	-----	-----	-----	1,73-1,98	1,98-2,18	1,73-1,98	1,98-2,74	1,37-1,73	1,73-1,98
pH 4,5	1,37-1,73	1,37-1,98	1,37-1,98	1,73-1,98	1,73-1,98	1,37-1,73	1,37-1,73	1,73-1,98	1,98-2,18
pH 5	1,37-1,98	1,73-1,98	1,73-2,18	1,37-1,73	1,37-1,73	1,37-1,73	1,73-2,18	1,73-2,18	3,05-3,30
pH 5,5	1,37-1,98	1,37-1,73	1,37-1,73	1,37-1,73	1,73-1,98	1,73-1,98	2,49-2,62	1,37-1,73	2,34-2,74
pH 6	1,37-1,98	<1,73	<1,73	1,73-1,98	1,37-1,73	1,37-1,73	1,37-1,73	1,37-1,73	1,98-2,18
rpm	500 rpm	750 rpm	1000 rpm	500 rpm	750 rpm	1000 rpm	500 rpm	750 rpm	1000 rpm

Tabla IV.16.- Estudio morfológico de los productos de oxiprecipitación.

pH	T	20°C			45°C			70°C		
pH 4	-----	-----	-----	cristalinidad 47,90% γ -FeOOH acicular	cristalinidad 62,82% γ -FeOOH acicular	cristalinidad 57,10% γ -FeOOH acicular	cristalinidad 48,09% α -FeOOH 33,8% acicular Fe_3O_4 66,2% racimos	cristalinidad 70,30% γ -FeOOH 84,4% acicular α -FeOOH 15,6% racimos	cristalinidad 55,30% $Fe_2O_3 \cdot 1,2H_2O$ 47,7% acicular γ - Fe_2O_3 52,3% racimos	
pH 4,5	cristalinidad 5,20% γ -FeOOH acicular	cristalinidad 26,66% γ -FeOOH acicular	cristalinidad 34,18% γ -FeOOH acicular	cristalinidad 46,19% γ -FeOOH 90,4% acicular α -FeOOH 9,6% racimos	cristalinidad 68,69% γ -FeOOH 73,3% acicular α -FeOOH 26,7% racimos	cristalinidad 64,70% γ -FeOOH 61,9% acicular α -FeOOH 38,1% acicular	cristalinidad 67,42% γ -FeOOH 60,8% placas α -FeOOH 39,2% racimos	cristalinidad 60,12% γ -FeOOH 93,8% acicular Fe_3O_4 6,2% racimos	cristalinidad 49,94% $Fe_2O_3 \cdot 1,2H_2O$ 27,2% acicular Fe_3O_4 72,8% placas	
pH 5	cristalinidad 14,42% γ -FeOOH 80,2% placas α -FeOOH 19,8% acicular	cristalinidad 24,31% γ -FeOOH acicular	cristalinidad 18,72% γ -FeOOH acicular	cristalinidad 34,30% γ -FeOOH 86,1% acicular α -FeOOH 13,9% racimos	cristalinidad 45,44% γ -FeOOH 56,3% prismas α -FeOOH 43,7% racimos	cristalinidad 57,38% γ -FeOOH 92,4% acicular α -FeOOH 7,6% racimos	cristalinidad 41,30% $Fe_2O_3 \cdot 1,2H_2O$ 69,5% acicular Fe_3O_4 30,5% racimos	cristalinidad 60,67% $Fe_2O_3 \cdot 1,2H_2O$ 71,7% acicular Fe_3O_4 28,3% racimos	cristalinidad 58,83% γ -FeOOH 30,7% acicular Fe_3O_4 69,3% racimos	
pH 5,5	cristalinidad 13,42% γ -FeOOH acicular	cristalinidad 17,27% γ -FeOOH 90,2% racimos α -FeOOH 9,8% acicular	cristalinidad 23,41% γ -FeOOH acicular	cristalinidad 32,66% α -FeOOH 84,8% acicular Fe_3O_4 15,2% racimos	cristalinidad 68,22% γ -FeOOH 83,7% acicular Fe_3O_4 16,3% racimos	cristalinidad 49,24% γ -FeOOH 89,7% acicular Fe_3O_4 10,3% racimos	cristalinidad 53,13% Fe_3O_4 racimos	cristalinidad 54,24% $Fe_2O_3 \cdot 1,2H_2O$ 97,5% racimos γ - Fe_2O_3 2,5% acicular	cristalinidad 62,32% Fe_3O_4 racimos	
pH 6	cristalinidad 7,64% γ -FeOOH 72,6% placas α -FeOOH 27,4% acicular	cristalinidad 63,71% Fe_3O_4 racimos	cristalinidad 67,04% Fe_3O_4 racimos	cristalinidad 46,44% $Fe_2O_3 \cdot 1,2H_2O$ 6,0% acicular Fe_3O_4 94,0% racimos	cristalinidad 63,62% $Fe_2O_3 \cdot 1,2H_2O$ 18,4% acicular Fe_3O_4 81,6% racimos	cristalinidad 47,14% $Fe_2O_3 \cdot 1,2H_2O$ 10,9% acicular Fe_3O_4 89,1% racimos	cristalinidad 65,18% Fe_3O_4 racimos	cristalinidad 61,90% Fe_3O_4 racimos	cristalinidad 66,90% $Fe_2O_3 \cdot 1,2H_2O$ 9,6% placas Fe_3O_4 90,4% racimos	
rpm	500 rpm	750 rpm	1000 rpm	500 rpm	750 rpm	1000 rpm	500 rpm	750 rpm	1000 rpm	

IV.4.- CARACTERISTICAS PIGMENTARIAS DE LOS PRODUCTOS DE OXIPRECIPITACION.

IV.4.1.-CARACTERISTICAS QUIMICAS.

IV.4.1.1.- Contenido en Fe⁺² y en Fe⁺³.

En la figura IV.20 se representa la variación del contenido en Fe⁺² en los precipitados frente al pH, para cada grado de agitación y las temperaturas de 20°, 45° y 70 °C. Estas representaciones muestran que el contenido en Fe⁺² se incrementa al elevarse la temperatura, y se mantiene practicamente constante para 20° y 45 °C, alcanzándose valores máximos a pH 6.

El contenido en Fe⁺³ de los precipitados se representa en la figura IV.21 observándose que disminuye al hacerlo la temperatura, con valores muy próximos entre sí en los precipitados obtenidos a 20 ° y 45 °C, aumentando la concentración al disminuir el pH.

Evidentemente, las variaciones de concentración están relacionadas con el compuesto que se obtiene; así la mayor concentración de oxihidróxidos provoca el aumento del porcentaje de Fe⁺³, y la de Fe₃O₄, justifica el aumento del Fe⁺².

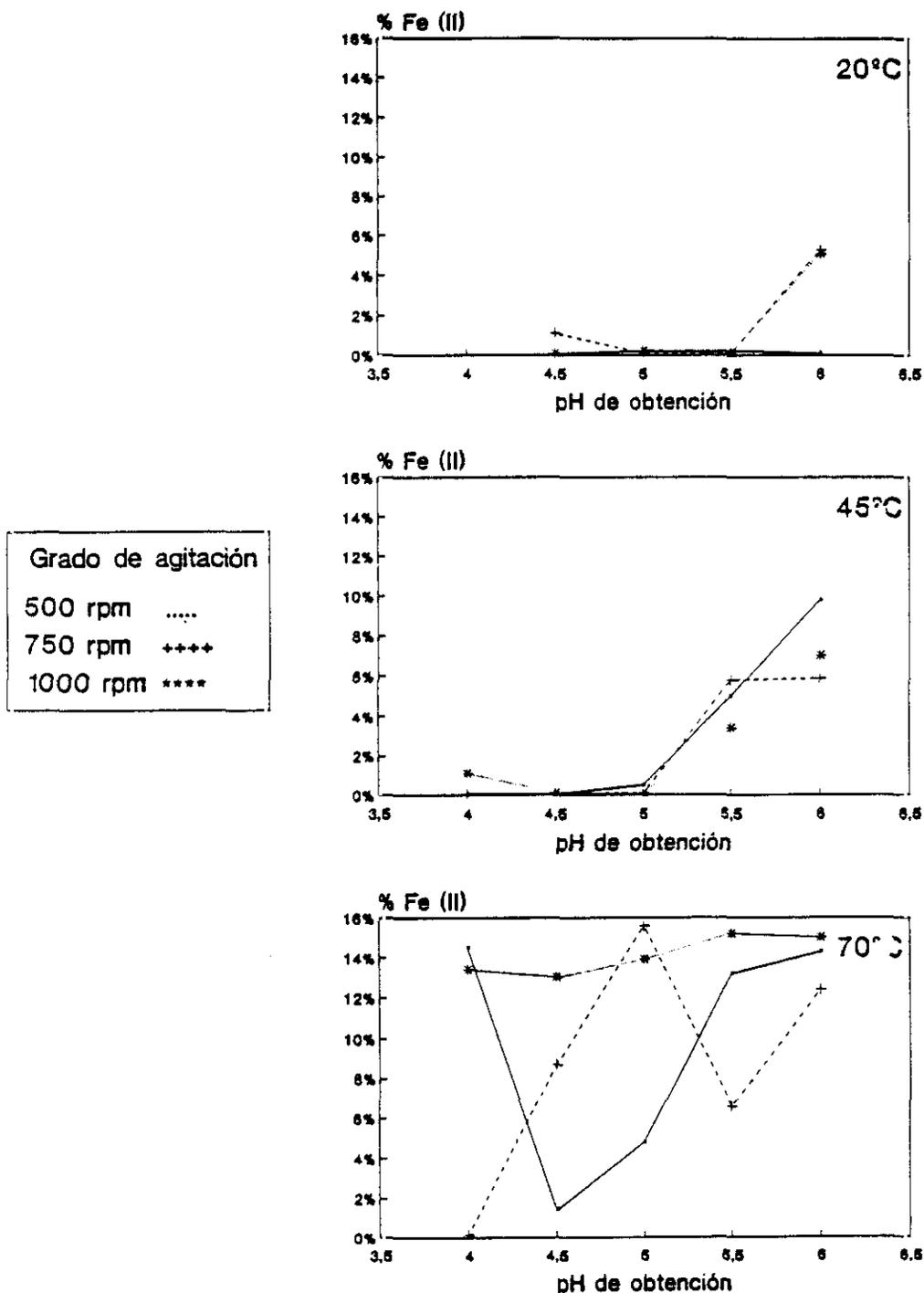


Figura IV.20.- Concentración de Fe⁺² en los productos de oxiprecipitación.

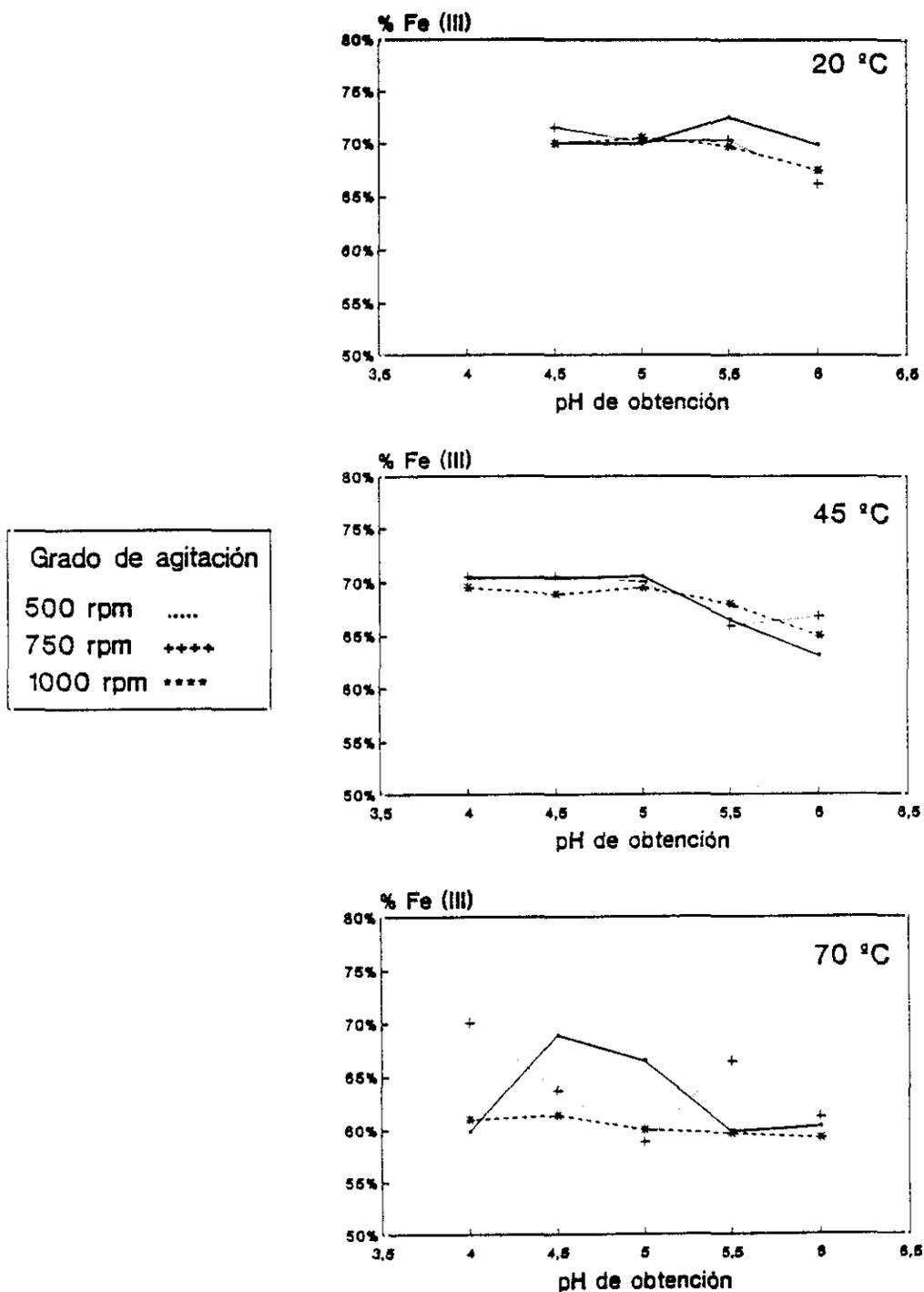


Figura IV.21.- Concentración de Fe³⁺ en los productos de oxiprecipitación.

IV.4.1.2. - Contenido en humedad.

Las variaciones de humedad en los productos de oxiprecipitación se deben a fenómenos de adsorción, que son consecuencia de su superficie específica. Respecto a la influencia de las variables de obtención se representa en la figura IV.22 observándose que el contenido de H₂O aumenta al disminuir el pH, y crece con la temperatura de precipitación. Así resulta que cuando se trabaja a 20°C el contenido en humedad es siempre menor del 5%, es menor de un 3% en los productos obtenidos a 45°C y menores de un 1% para los obtenidos a 70°C.

La estructura cristalina influye en el comportamiento del óxido obtenido, disminuyendo la humedad retenida al pasar de composiciones de la forma γ -FeOOH a la α -FeOOH, y de esta a los productos con Fe₃O₄; es decir, en la misma secuencia en que disminuye la superficie específica.

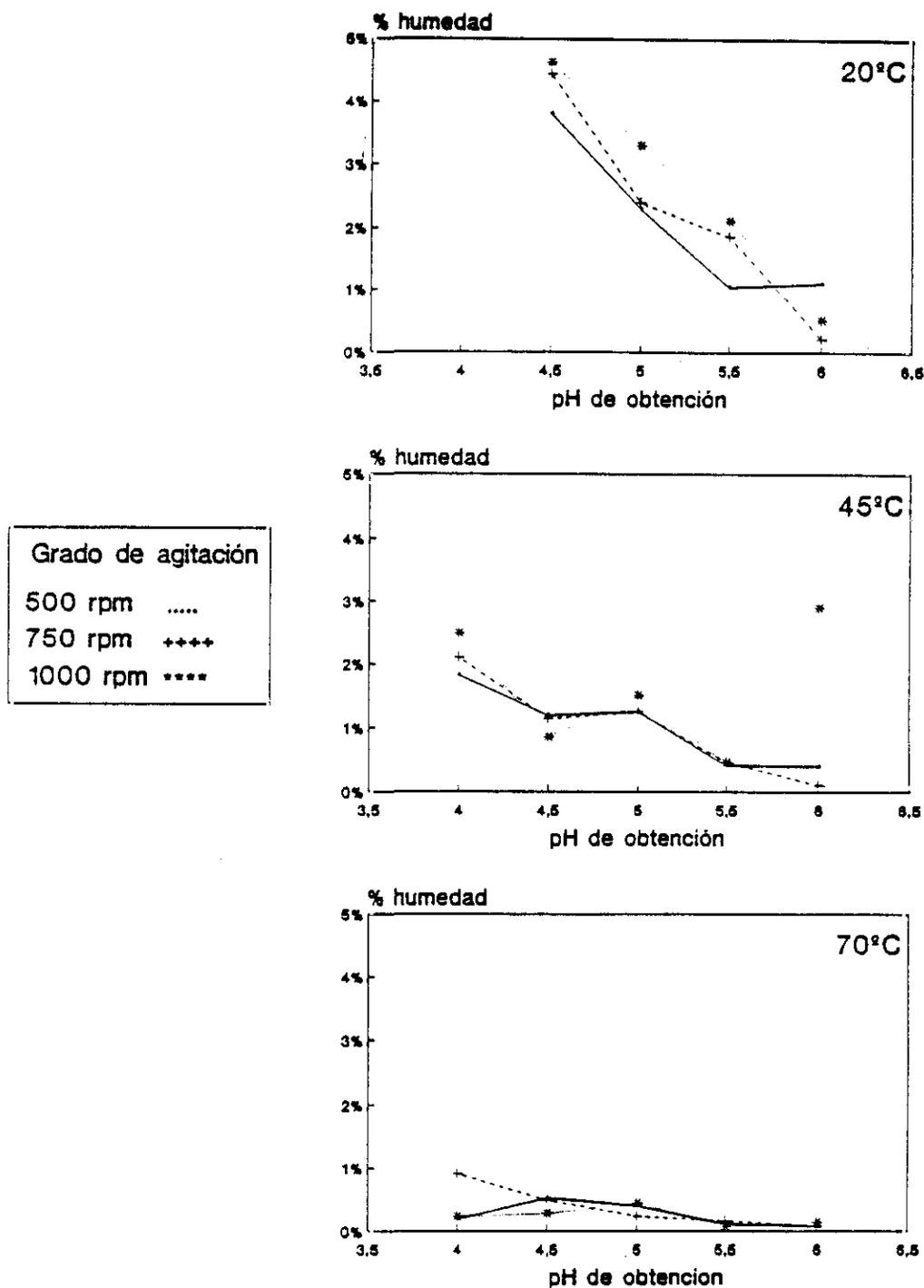


Figura IV.22.- Contenido en humedad de los productos de oxiprecipitación.

IV.4.1.3.- Pérdidas por ignición.

Las pérdidas por ignición se representan en la figura IV.23 observándose que, en general, disminuyen al aumentar el pH y la temperatura de obtención, siendo este efecto notable a pH 6.

La explicación de estas variaciones para condiciones de obtención a igual temperatura, se debe al contenido de oxihidróxidos que se transforman en Fe_2O_3 , y dentro de ellos la forma γ de una manera más apreciable que la α . Así, para los productos obtenidos a 20°C y pH 6 las diferencias entre los obtenidos a 500 rpm respecto a los de 750 y 1000 rpm (así como de la tendencia de las curvas hasta ese punto) se deben a la presencia de oxihidróxido en el primero y óxidos de hierro en el segundo. Algo similar se observa en los productos precipitados a 70°C , donde los valores más altos se obtienen con los productos que únicamente presentan oxihidróxidos en su composición (pH 4 y 750 rpm y pH 4,5 y 500 rpm).

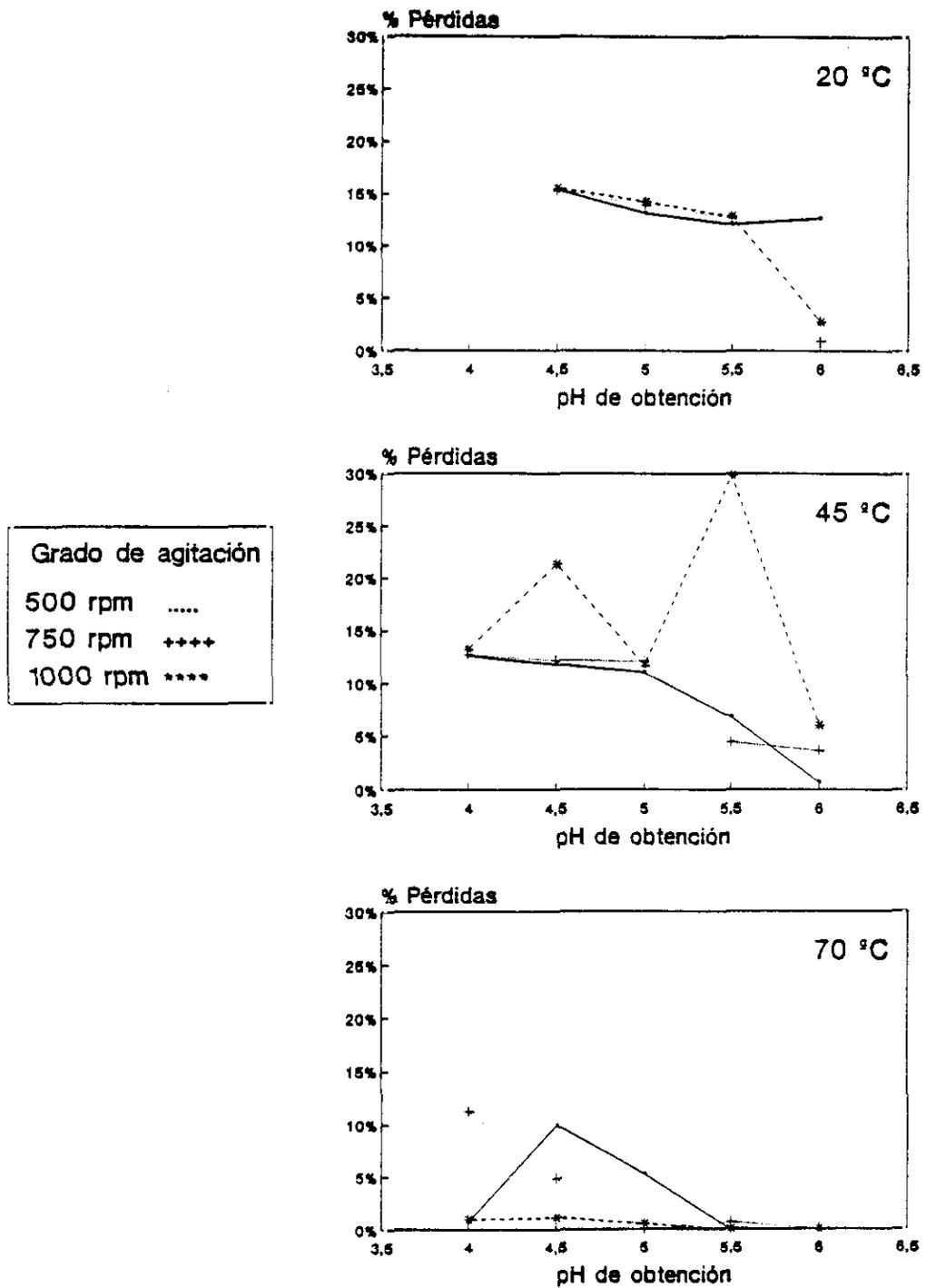


Figura IV.23.- Pérdidas por ignición de los productos de oxiprecipitación.

IV.4.2.- CARACTERISTICAS FISICAS.

IV.4.2.1.- Indice de absorción de aceite y fluidez.

En la figura IV.24 se representa el índice de absorción de aceite (I.A.A), expresado en g de aceite por cada 100 g de pigmento (g/100 g), frente al pH de obtención de los precipitados para los distintos grados de agitación utilizados y las distintas temperaturas. Se observa que la disminución de la temperatura y del pH incrementan el valor del I.A.A. A temperatura de 20 °C es notable la existencia de un máximo alrededor de pH 5, las curvas de variación presentan hábitos muy parecidos para los tres grados de agitación; para 45° y 70 °C éste máximo desaparece, disminuyendo el I.A.A. a medida que aumenta el pH: este efecto es más acusado a 45 °C.

A 70 °C las variaciones del I.A.A son muy pequeñas, lo que indica la homogeneidad de los productos obtenidos en estas condiciones tanto en lo que respecta a la forma, estructura cristalina y tamaño; mientras que a temperaturas bajas, 20 °C, se presentan las mayores variaciones en el I.A.A, debido a que es donde los productos obtenidos presentan más diferencia por el grado de cristalinidad, la forma, el tamaño y la estructura cristalina en función del pH y del grado de agitación.

Se observa que los hábitos en la variación del I.A.A son análogos a los descritos en el análisis de los contenidos en humedad; es decir, disminuye al pasar de composiciones de la forma FeOOH a los productos con Fe₃O₄: por tanto, en la misma secuencia en que disminuye la superficie específica.

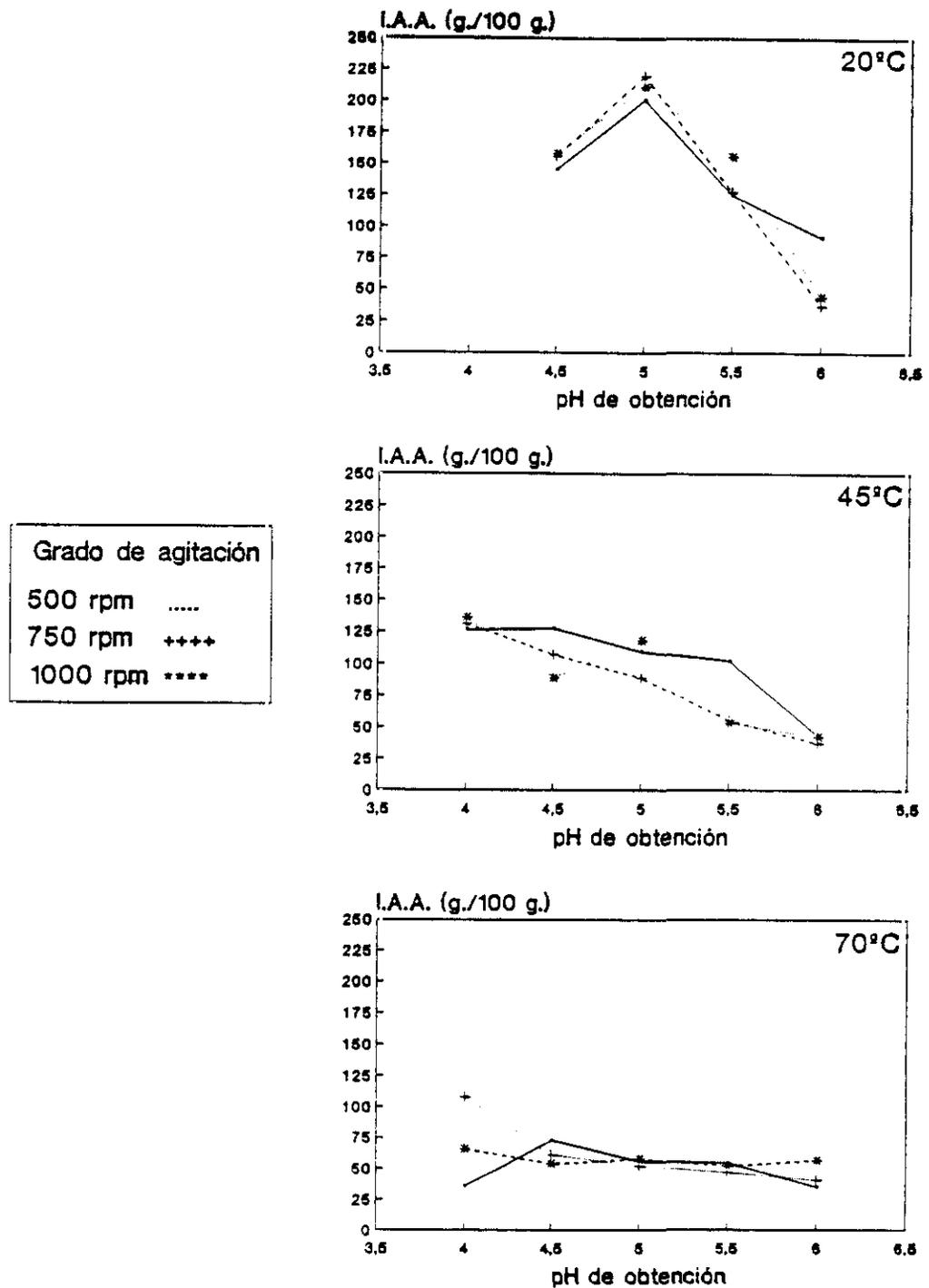


Figura IV.24.- Índice de absorción de aceite de los productos de oxiprecipitación.

Como el I.A.A. orienta sobre la cantidad de vehículo necesaria para formular la pintura, lógicamente, esta cantidad dependerá de la forma de las partículas. Como puede observarse en la figura IV.25, donde se representa la variación del I.A.A. para las partículas aciculares y en racimos, éste es mayor para las partículas aciculares debido a la mayor superficie que presenta este tipo de morfología y al empaquetamiento de las mismas. Los compuestos que tienen una estructura FeOOH , particularmente la forma α , tienen I.A.A. altos, debido a que son las que presentan más espacios intersticiales entre sus partículas.

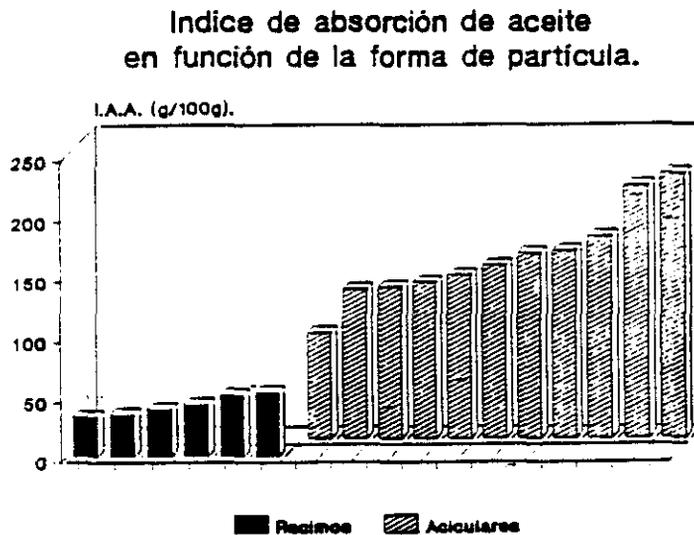


Figura IV.25.- Influencia de la forma de las partículas en el índice de absorción de aceite.

Los productos de oxiprecipitación obtenidos en las condiciones de oxiprecipitación más energéticas (pH, temperatura y grado de agitación elevados) presentan la estructura en racimos, lo que justifica la tendencia que presenta el I.A.A., ya que las formas Fe_3O_4 y $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot 1,2\text{H}_2\text{O}$ permiten un mayor empaquetamiento y, por tanto, originan un menor índice

de absorción de aceite. Esta variación del I.A.A. también se justifica si se tiene en cuenta la cristalinidad de los productos utilizados: en la figura IV.26 se representa la variación del índice de absorción de aceite frente a la cristalinidad para los productos con mayor contenido en γ -FeOOH, observándose como disminuye a medida que aumenta la cristalinidad debido a la mayor capacidad de adsorción que tienen los sólidos con alto contenido en materia amorfa.

Variación del índice de absorción para compuestos mayoritarios de γ -FeOOH

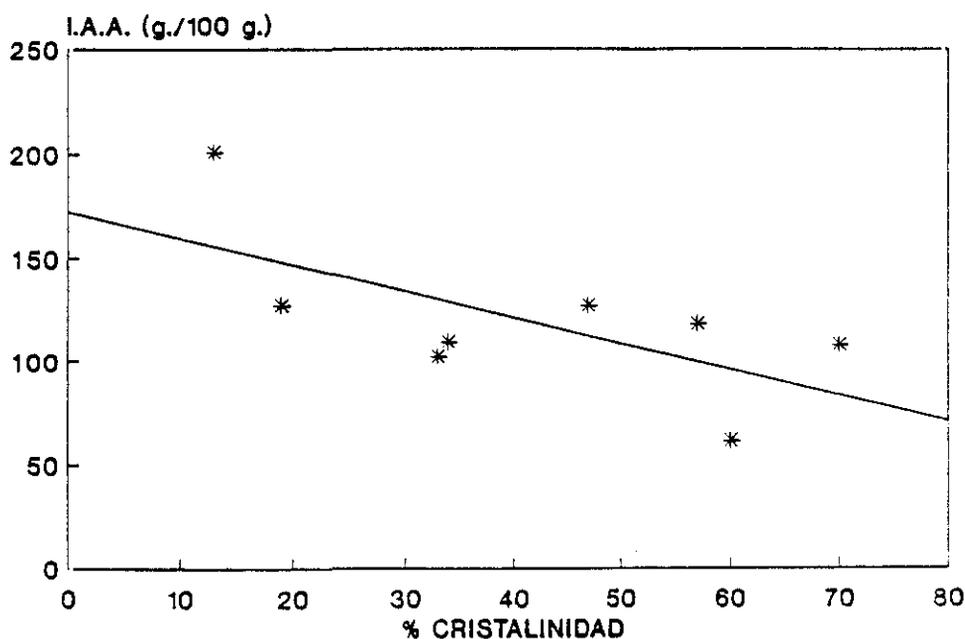


Figura IV.26.- Influencia de la cristalinidad en el índice de absorción de aceite.

La variación del índice de fluidez se representa en la figura IV.27 apreciándose las mismas tendencias apuntadas para el I.A.A., que se explican con los mismos criterios.

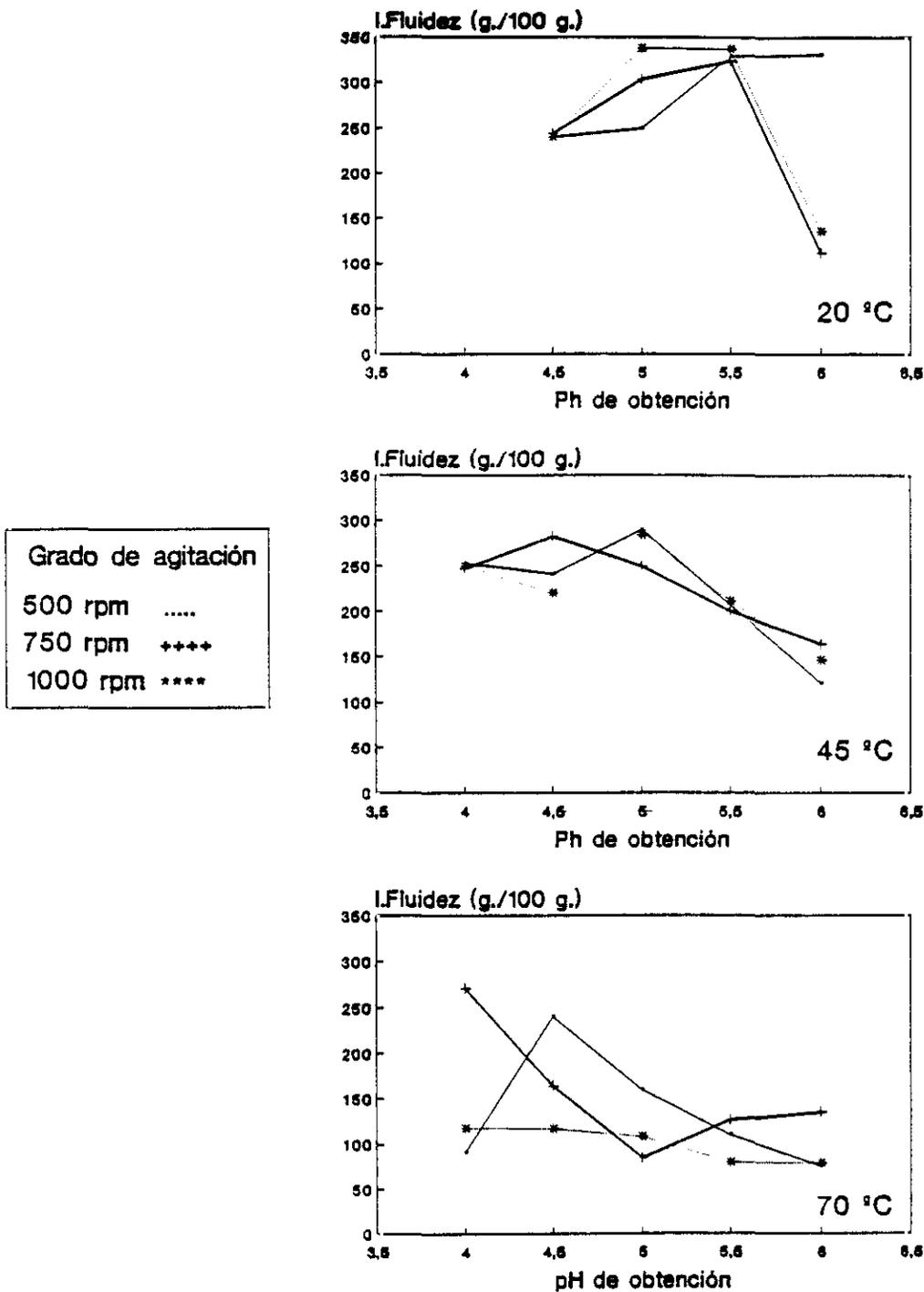


Figura IV.27.- Índice de fluidez de los productos de oxiprecipitación.

IV.4.3.- CARACTERISTICAS DE LAS PINTURAS FABRICADAS CON LOS PRODUCTOS DE OXIPRECIPITACION.

IV.4.3.1.- Color.

El color se representa en el diagrama CIE con los datos obtenidos por colorimetría (ver figura IV.28). El color de cada producto de oxiprecipitación depende de sus características físicas y estructurales, tales como el tamaño de agregado, la forma de partícula, la naturaleza de la superficie, el sistema cristalino, etc.

Una observación de los colores sirve para comprobar que la presencia de Fe_3O_4 y $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot 1,2\text{H}_2\text{O}$ favorece la aparición de colores muy oscuros, como se confirma al observar en el diagrama CIE que existe una agrupación de 21 productos muy cerca del foco iluminante que corresponden, precisamente, a los óxidos que contienen Fe_3O_4 ó $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot 1,2\text{H}_2\text{O}$. Se encuentran todos en unos intervalos de valores muy estrechos:

$$0,307 < X_{\text{CIE}} < 0,335$$

$$0,325 < Y_{\text{CIE}} < 0,346$$

los demás productos se encuentran en la zona de los anaranjados, según se deduce de su diagrama cromático. Los diferentes valores de las coordenadas CIE, longitud de onda dominante y pureza se muestran en la tabla IV.17.

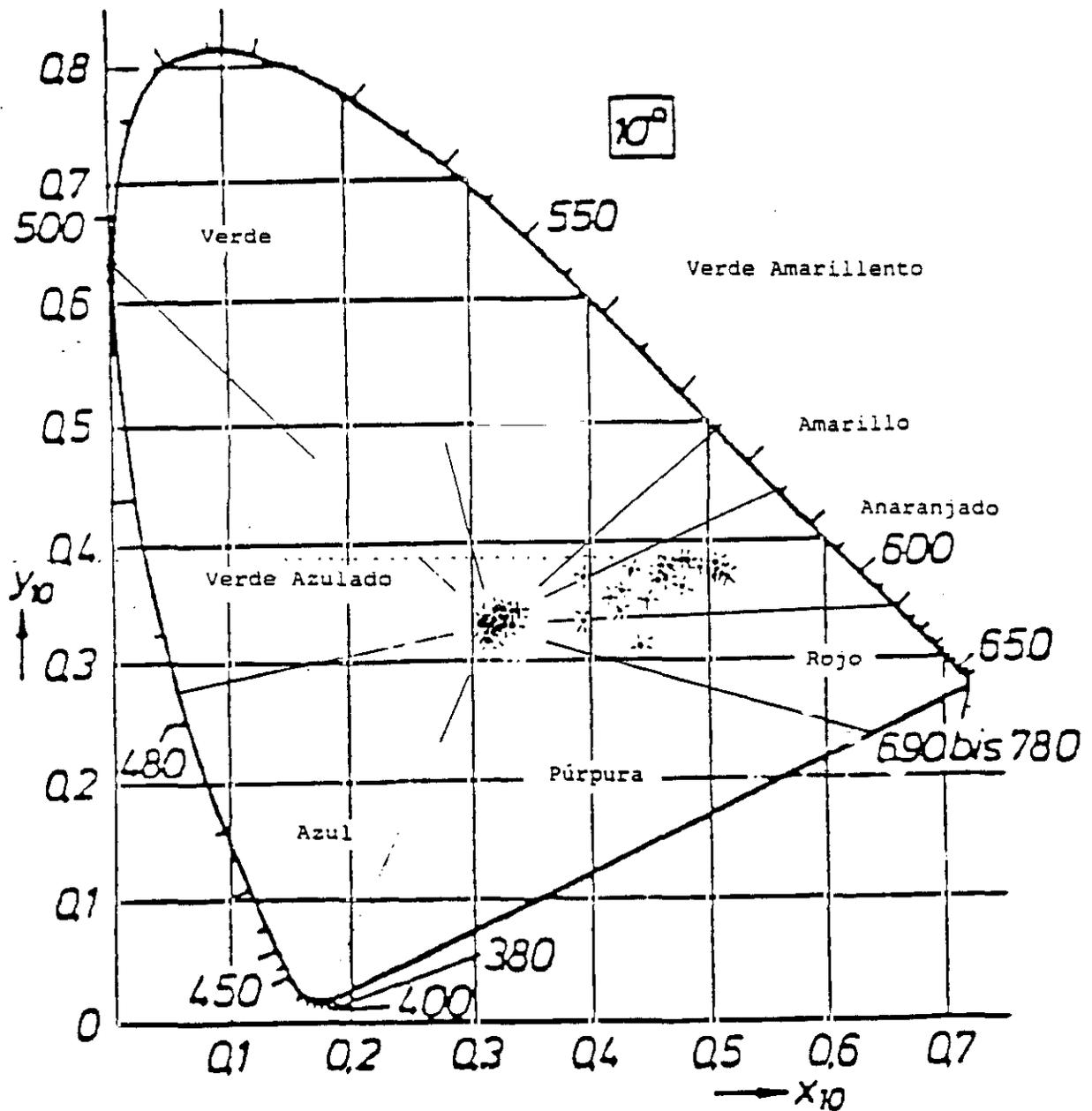


Figura IV.28.- Diagrama de cromaticidad de las pinturas fabricadas con nuestros productos de oxiprecipitación.

Tabla IV.17.- Características de color de las pinturas formuladas con los productos de oxiprecipitación.

Condiciones de obtención del producto. (T°C-pH-rpm).	L	a	b	λ nm	% pureza
20-4,5-500	48,93	32,90	39,40	592,2	67,2
20-4,5-750	45,14	33,82	35,90	595,0	65,8
20-4,5-1000	40,57	32,75	33,50	596,3	65,7
20-5-500	34,15	20,20	11,50	606,9	32,4
20-5-750	47,13	33,10	37,20	593,6	65,8
20-5-1000	42,26	31,63	31,87	595,5	62,7
20-5,5-500	47,20	24,50	26,03	591,9	49,6
20-5,5-750	49,70	30,50	36,25	591,5	62,3
20-5,5-1000	41,40	17,45	15,80	592,9	35,0
20-6-500	48,35	25,70	34,50	589,0	60,7
20-6-750	29,05	0,00	2,75	571,2	7,0
20-6-1000	29,10	0,90	3,37	575,5	8,7
45-4-500	42,33	28,50	26,17	596,3	54,3
45-4-750	39,80	17,70	17,10	592,1	39,2
45-4-1000	38,40	23,67	17,67	599,5	42,0
45-4,5-500	48,50	22,90	22,95	670,2	29,6
45-4,5-750	48,10	26,60	3,42	589,8	6,4
45-4,5-1000	43,90	22,60	28,30	589,6	54,9
45-5-500	39,40	15,23	21,27	586,9	45,9
45-5-750	41,40	20,45	26,40	589,1	53,3
45-5-1000	41,30	9,23	16,00	583,6	33,3
45-5,5-500	26,41	-0,20	3,00	570,3	7,9
45-5,5-750	26,53	-0,73	1,17	562,0	2,9
45-5,5-1000	27,53	1,35	3,70	578,7	10,1
45-6-500	25,83	-0,55	0,40	548,0	0,9
45-6-750	29,60	0,10	2,27	572,5	5,6
45-6-1000	30,47	0,65	2,77	575,0	6,7
70-4-500	20,40	-0,26	-0,50	576,2	1,9
70-4-750	44,70	23,70	26,40	591,2	51,6
70-4-1000	18,45	0,83	0,30	620,0	1,4
70-4,5-500	35,27	9,97	13,40	612,2	23,3
70-4,5-750	28,10	-1,8	0,27	-----	0,1
70-4,5-1000	23,27	1,15	-0,50	620,0	620,0
70-5-500	29,87	-0,77	0,63	547,2	547,2
70-5-750	24,80	-1,4	-0,05	-----	1,0
70-5-1000	20,57	-0,3	-0,45	583,4	1,6
70-5,5-500	26,83	1,13	0,37	-----	0,6
70-5,5-750	29,10	0,75	3,45	575,5	8,7
70-5,5-1000	18,30	0,20	-0,83	566,0	2,7
70-6-500	28,16	-0,9	0,80	546,7	1,5
70-6-750	28,40	-0,65	1,45	563,7	3,4
70-6-1000	23,97	-1,23	0,03	-----	0,0

En la figura IV.29 se representa el porcentaje de luminosidad de las pinturas fabricadas con los productos de oxiprecipitación frente a sus condiciones de obtención.

Se observa que al aumentar la temperatura de precipitación del pigmento la luminosidad de las pinturas disminuye debido a que a las temperaturas más altas se produce la formación de las especies cristalinas $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot 1,2\text{H}_2\text{O}$ y Fe_3O_4 que dan a las pinturas las tonalidades más oscuras.

En la figura IV.29 también se observa como al aumentar el pH disminuye la luminosidad debido a la formación de óxidos que presentan las tonalidades más oscuras. En cambio, a los pH más bajos se presentan las especies de oxihidróxidos con tonalidades más claras, amarillos y/o anaranjados.

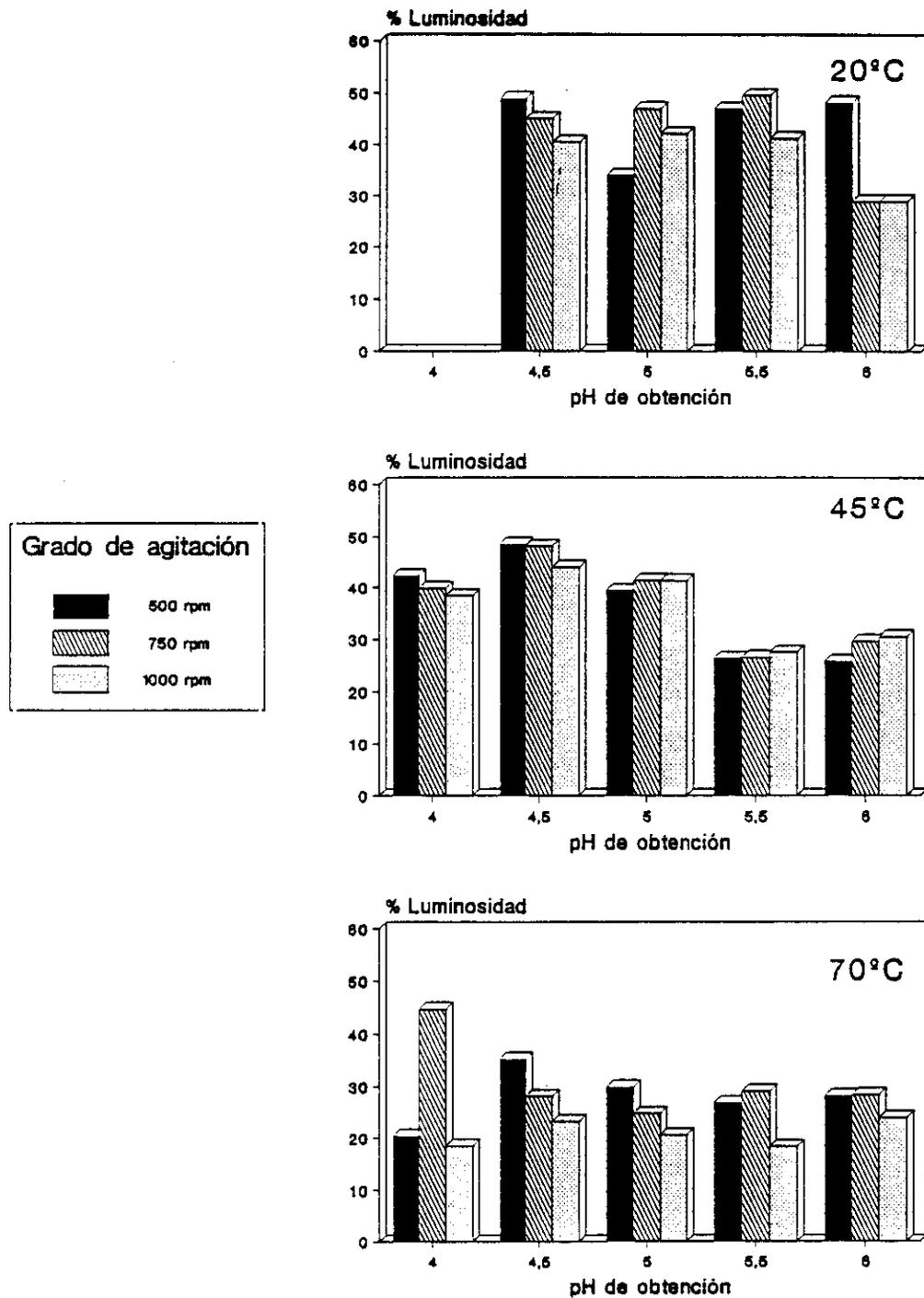


Figura IV.29.- Luminosidad de las pinturas fabricadas con los productos de oxiprecipitación.

IV.4.3.2.- Poder Cubriente.

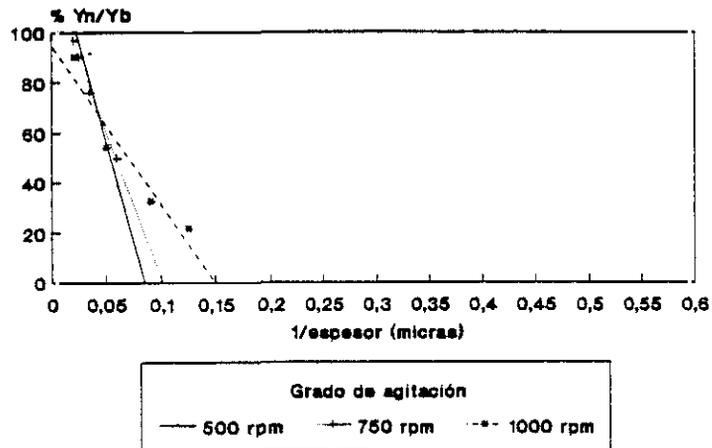
El poder cubriente esta relacionado con la estructura y forma de las partículas sólidas que en su ordenación en la película ocultan al sustrato. Tal como se puede observar en las figuras IV.30 a IV.34, donde se representa la relación de contraste frente a la inversa del espesor de película para cada una de las condiciones de pH y temperatura a los tres niveles de agitación estudiados, los productos mejoran su poder cubriente con la presencia de Fe_2O_3 en su forma hidratada. Estos productos presentan normalmente forma en racimos, mientras que las formas $\alpha\text{-FeOOH}$ y $\gamma\text{-FeOOH}$ son aciculares lo que produce una estructura que deja más huecos en su ordenación espacial, por lo que necesitan mayor espesor para cubrir el sustrato.

Para pH de precipitación del pigmento constante, al aumentar la temperatura mejora el poder cubriente de la pintura de forma notable (excepto para 5,5 y 1000 rpm). El incremento del pH a la misma temperatura mejoran el poder cubriente, mientras que el cambio en la agitación no presenta un comportamiento destacable.

Debido a la importancia que presenta este parámetro de calidad se ha realizado un análisis estadístico de los resultados experimentales utilizando el paquete de programación STATGRAPHICS.

En la tabla IV.18 se presenta el diseño 2^3 utilizado para la predicción del modelo matemático. La respuesta que se mide es el espesor, en μ , necesario para conseguir una relación de contraste del 98 % con las pinturas formuladas a partir de los productos de oxiprecipitación. El rango utilizado ha sido: temperatura 20° y 70°C , pH 4,5 y 6 y grado de agitación 500 y 1000 rpm.

pH 4 y T 45°C



pH 4 y T 70°C

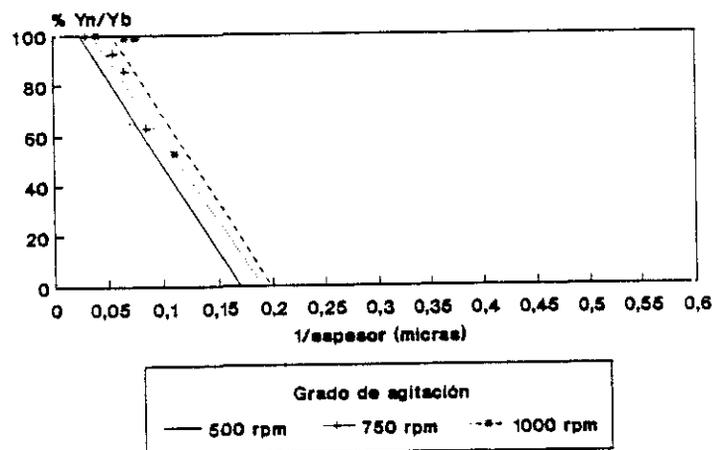


Figura IV.30.- Cálculo del poder cubriente en función de la relación de contraste y el espesor de la película en pinturas fabricadas con pigmentos obtenidos a pH 4.

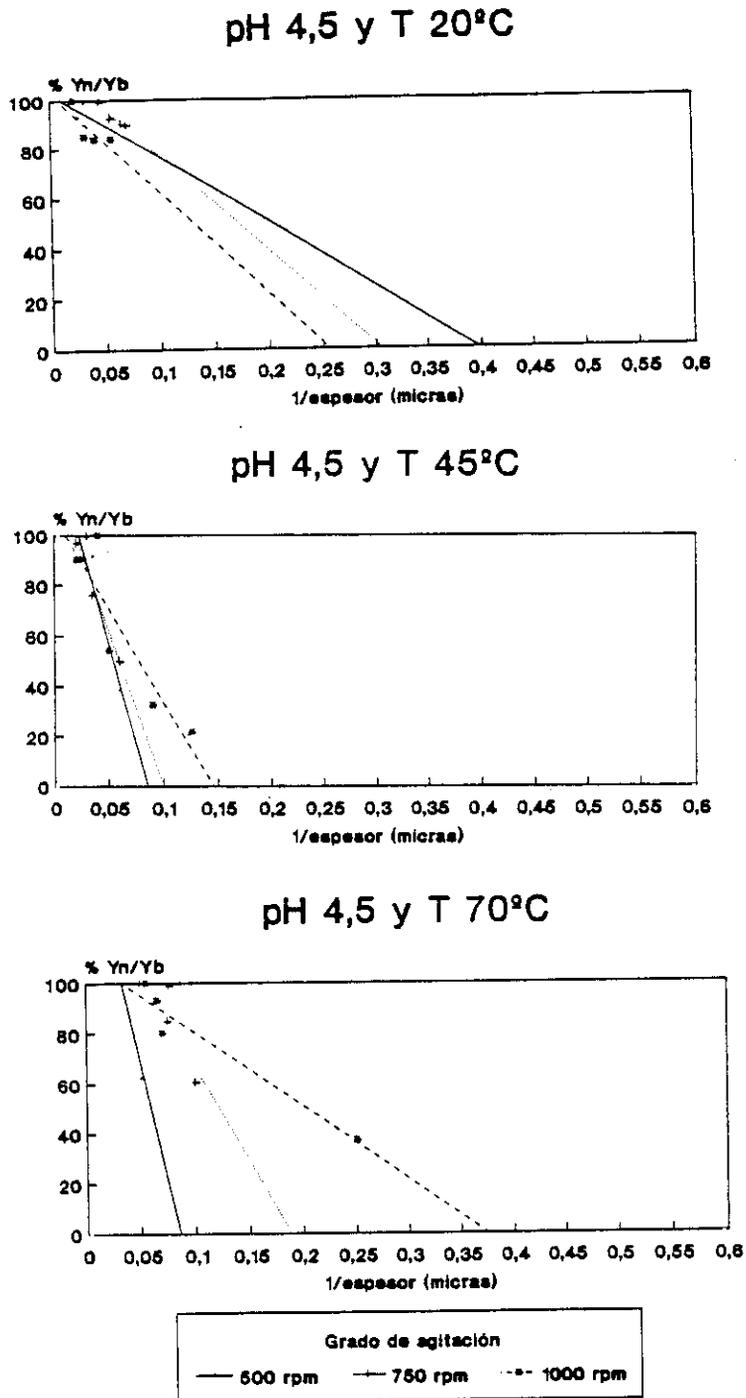


Figura IV.31.- Cálculo del poder cubriente en función de la relación de contraste y el espesor de la película en pinturas fabricadas con pigmentos obtenidos a pH 4,5.

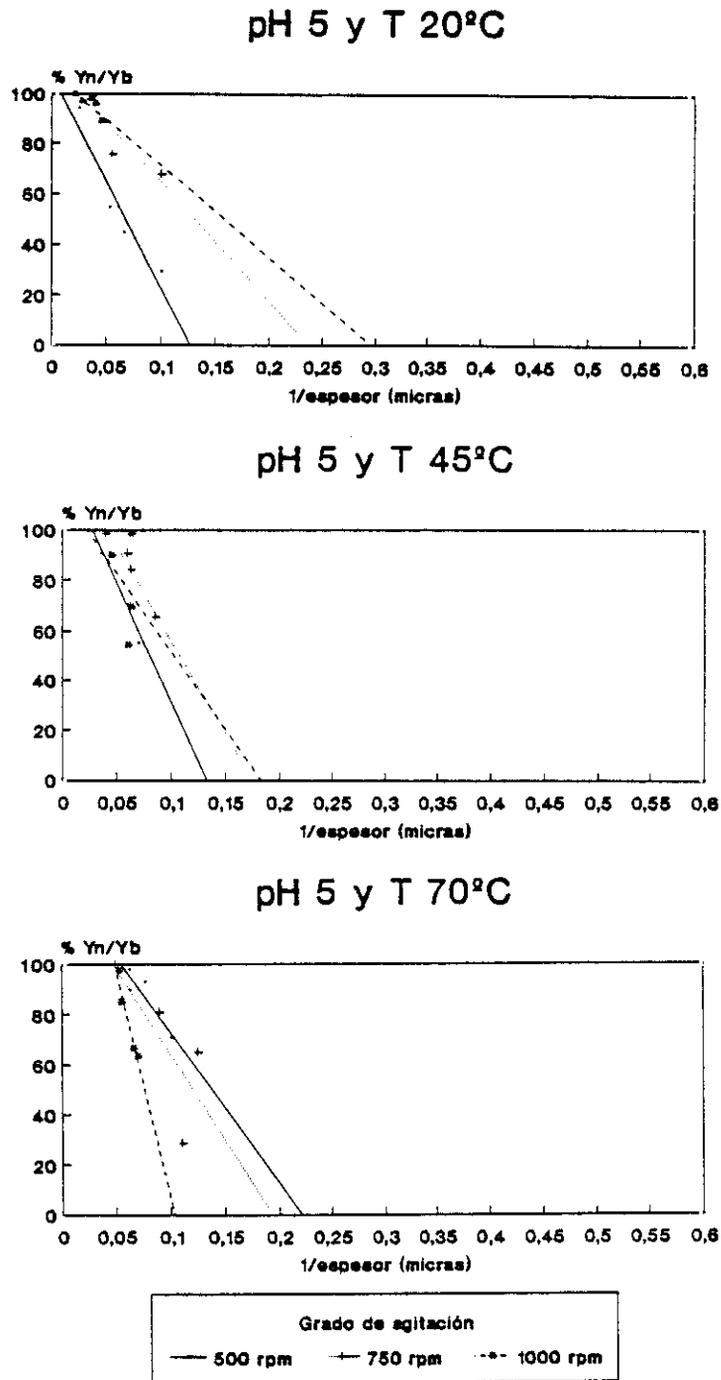
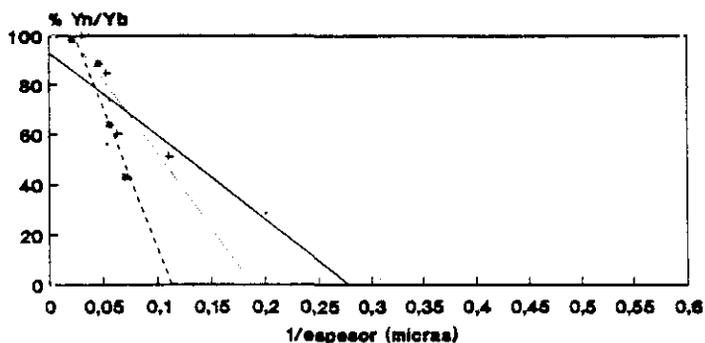
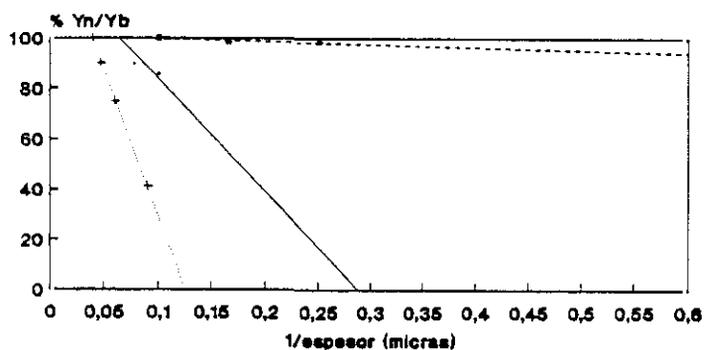


Figura IV.32.- Cálculo del poder cubriente en función de la relación de contraste y el espesor de la película en pinturas fabricadas con pigmentos obtenidos a pH 5.

pH 5,5 y T 20°C



pH 5,5 y T 45°C



pH 5,5 y T 70°C

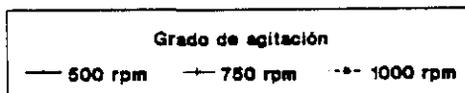
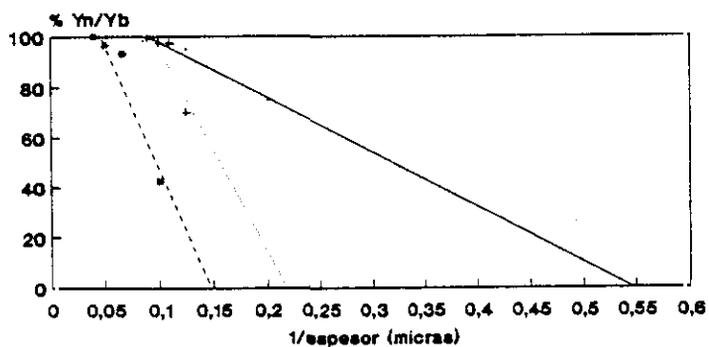


Figura IV.33.- Cálculo del poder cubriente en función de la relación de contraste y el espesor de la película en pinturas fabricadas con pigmentos obtenidos a pH 5,5.

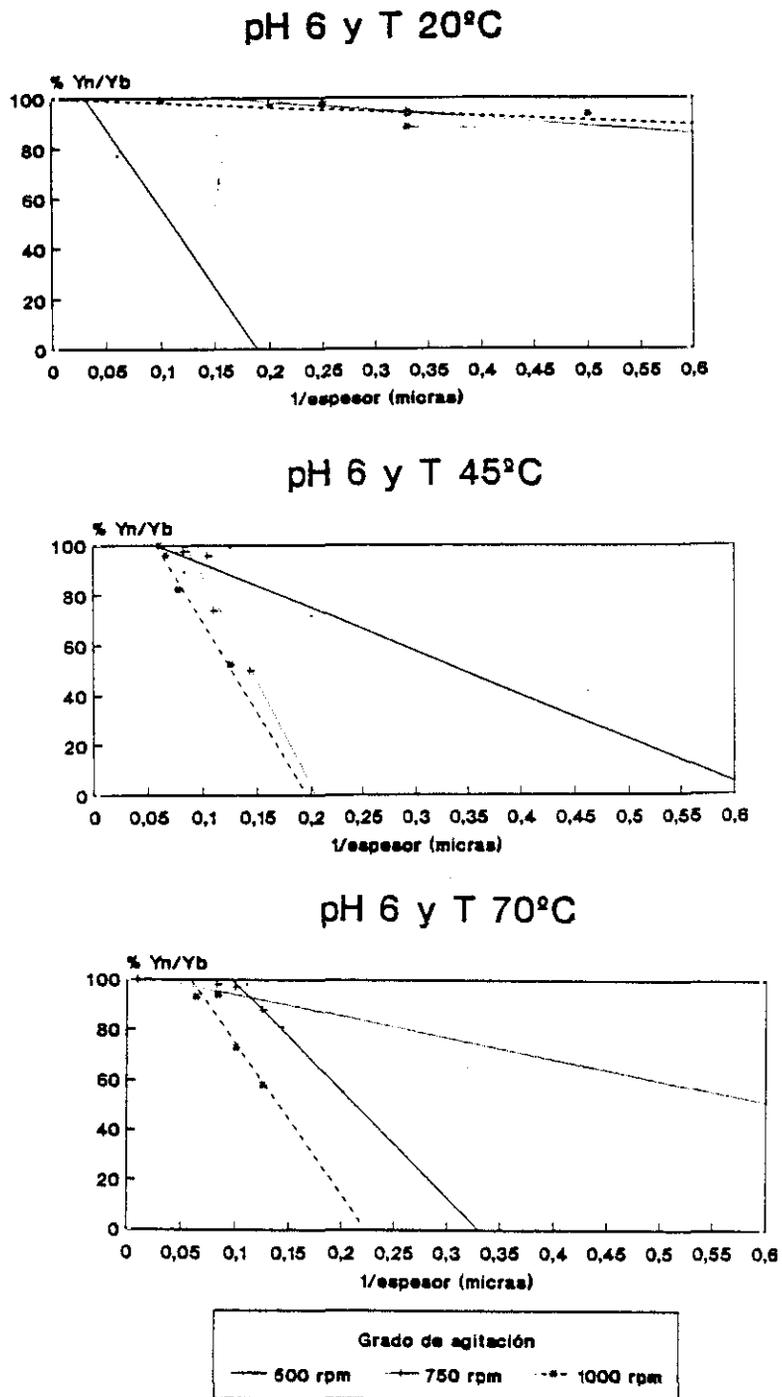


Figura IV.34.- Cálculo del poder cubriente en función de la relación de contraste y el espesor de la película en pinturas fabricadas con pigmentos obtenidos a pH 6.

Tabla IV.18.- Resultados del diseño 2^3 para el estudio de la influencia de variables en el poder cubriente.

Experimento	VARIABLE			RESPUESTA
	T(°C)	pH	Grado de agitación (r.p.m)	Poder cubriente (μ)
1	-1	-1	-1	37
2	+1	-1	-1	25
3	-1	+1	-1	21
4	+1	+1	-1	9
5	-1	-1	+1	45
6	+1	-1	+1	18
7	-1	+1	+1	10
8	+1	+1	+1	16

En la tabla IV.19 se resumen los valores estimados de la media, los efectos principales y las interacciones de dos y tres factores para el diseño de la tabla IV.18.

Tabla V.19.- Estimación de los efectos principales y conjugados del diseño de la tabla IV.18.

VARIABLE	EFECTO
MEDIA	22,625
T	-11,25
pH	-17,25
G.A.	-0,75
T*pH	8,25
T*G.A	0,75
pH*G.A	-1,25
T*pH*G.A	8,25

Para el estudio de las variables más influyentes se ha utilizado el método probabilístico de Daniels (ver figura IV.37), estas son: la temperatura, el pH, la interacción temperatura-pH y la interacción temperatura-pH-grado de agitación, en la obtención del oxiprecipitado utilizado como pigmento.

Conocidas las variables que más influyen se han ajustado los datos para un nivel de confianza del 95 % a la siguiente ecuación:

$$Y=22,625-5,625*X_1-8,625*X_2+$$

$$+4,125*X_1*X_2+4,125*X_1*X_2*X_3$$

IV.22

donde:

Y: es la respuesta; espesor, en μ , necesario para conseguir una relación de contraste del 98 %.

X_1 : temperatura.

X_2 : pH.

X_3 : grado de agitación.

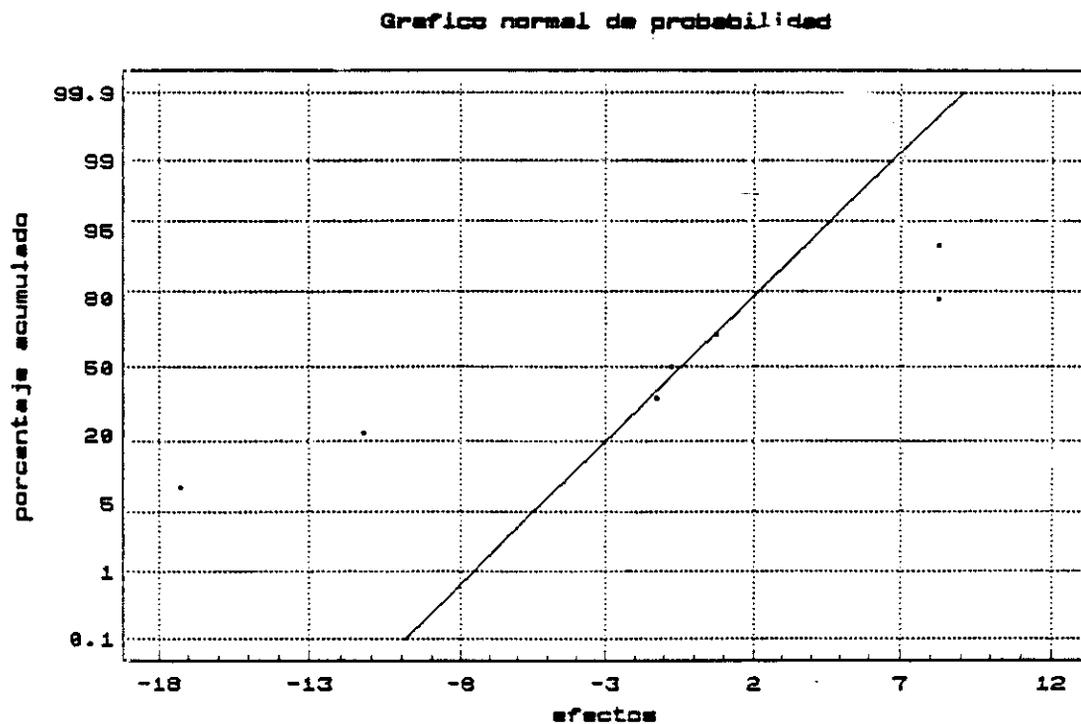


Figura IV.35.- Gráfico de Daniels.

En la tabla IV.20 se presentan los valores ajustados al modelo matemático que describe el poder cubriente para los niveles de experimentación estudiados.

Tabla IV.20.- Resultados del ajuste experimental al modelo de regresión múltiple.

Efectos Interacciones	Coficiente	Error Standard	Valores de t	Grado de significación
Constante	22,625	0,4732	47,8085	0,99
X ₁	-5,625	0,4732	-11,8861	0,99
X ₂	-8,625	0,4732	-18,2253	0,99
X ₁ *X ₂	4,125	0,4732	8,7165	0,99
X ₁ *X ₂ *X ₃	4,125	0,4732	8,7165	0,99
Coficiente de correlación múltiple				(R) 0,989

La validez del método descrito por la ecuación IV.22 se verifica por métodos estadísticos. El análisis de la varianza queda representado en la tabla IV.21.

El valor de F_{95} es de 156,349, por lo que la ecuación IV.22 tiene un alto grado de significación. La probabilidad de que la variación de los valores sea al azar es inferior al 1 %, lo que corrobora la afirmación anterior. El cuadrado de R tiene un valor de 0,989 por lo que el modelo presenta un buen ajuste global. El error standard de las estimaciones es de 0,4732, inferior a la magnitud del error experimental. En la figura IV.36 se representan los valores experimentales obtenidos frente a los predichos por el modelo matemático propuesto, lo que indica la certeza del modelo propuesto al ajustarse a una línea recta.

Tabla IV.21.- Análisis de la varianza. Correlación completa.

FUENTE	SUMA DE CUADRADOS	GRADOS DE LIBERTAD	CUADRADOS MEDIOS	COEFICIENTE F	GRADO DE SIGNIFICACION
MODELO	1120,5	4	280,125	156,349	0,99
ERROR	5,375	3	1,7916		
TOTAL	1125,88	7			

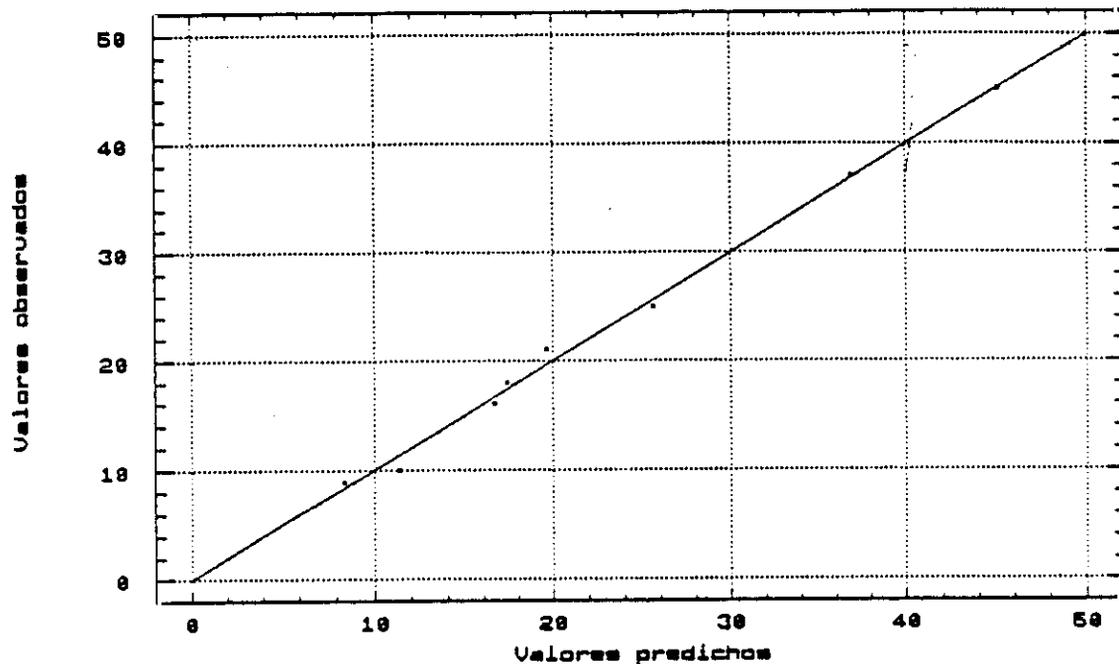


Figura IV.36.- Representación de los resultados experimentales frente a los predichos por el modelo propuesto para el cálculo del poder cubriente.

En las figuras IV.37 y IV.38 se representan las superficies de respuesta para el estudio de la influencia de la temperatura y el pH a los dos grados de agitación ensayados (500 y 1000 rpm) sobre el poder cubriente de las pinturas fabricadas con los productos de oxiprecipitación. Se observa que a 500 rpm el poder cubriente aumenta a medida que se incrementa la temperatura y el pH, mientras que a 1000 rpm. el poder cubriente aumenta con el pH y la temperatura, hasta un valor de pH de 5,5, a partir del cual el poder cubriente aumenta al incrementarse el pH y disminuir la temperatura. Este cambio en el comportamiento de las pinturas formuladas con los productos de oxiprecipitación se debe a la variación en la composición del pigmento de tal manera que a pH, temperatura y grado de agitación bajos los productos presentan menor poder cubriente debido a la estructura acicular que presentan las partículas, mientras que a pH altos los productos tienen partículas de menor tamaño y en forma de racimos, lo que favorece el empaquetamiento de las mismas y confieren a las pinturas un mayor poder cubriente.

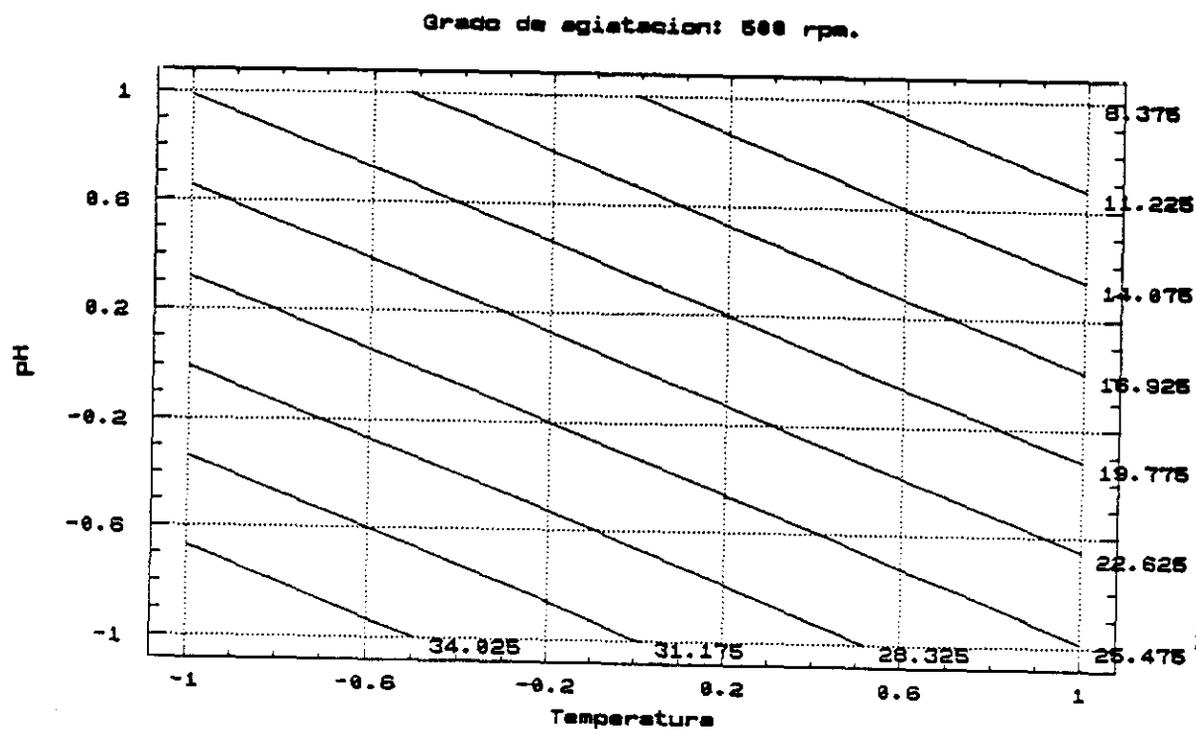


Figura IV.37.- Influencia de la temperatura y del pH, para un grado de agitación de 500 rpm, sobre el poder cubriente de las pinturas fabricadas con los productos de oxiprecipitación.

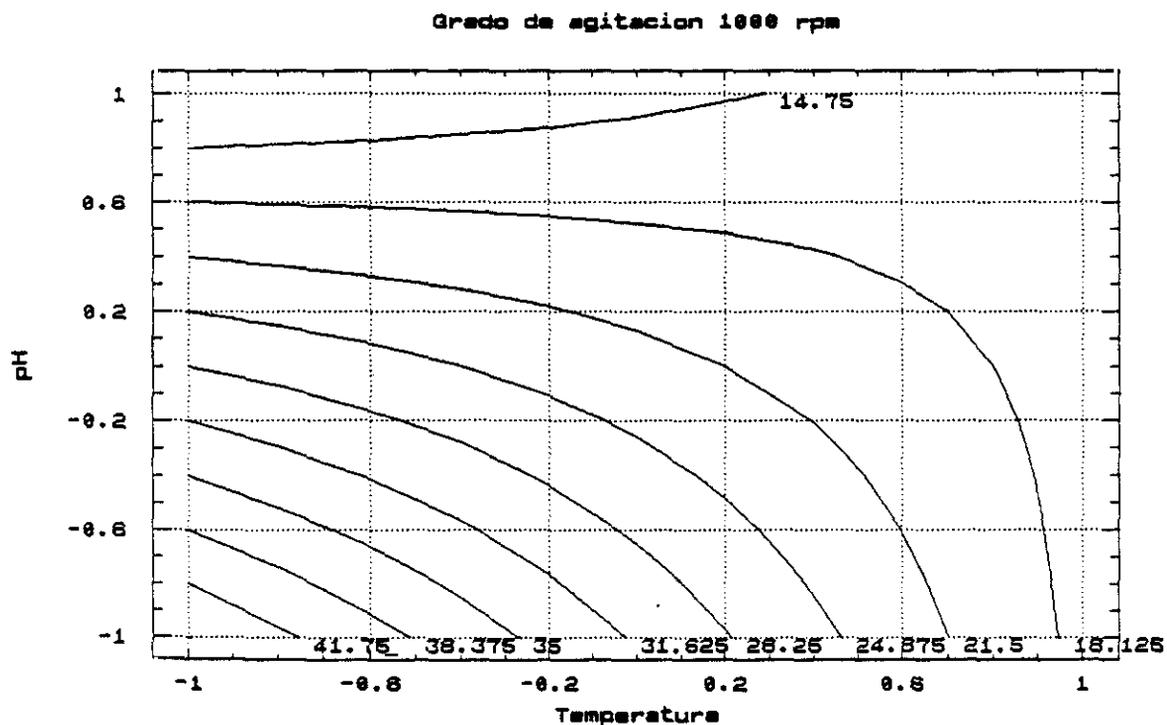


Figura IV.38.- Influencia de la temperatura y el pH, para un grado de agitación de 1000 rpm, sobre el poder cubriente de las pinturas fabricadas con los productos de oxiprecipitación.

IV.4.3.3.- Dureza.

En la figura IV.39 se representan los resultados obtenidos de dureza Persoz, en sg, frente a las condiciones de obtención de los oxiprecipitados utilizados como pigmentos.

Los productos obtenidos a pH 4 presentan malos resultados respecto a esta propiedad. Al aumentar la temperatura se incrementa la calidad referida a la dureza.

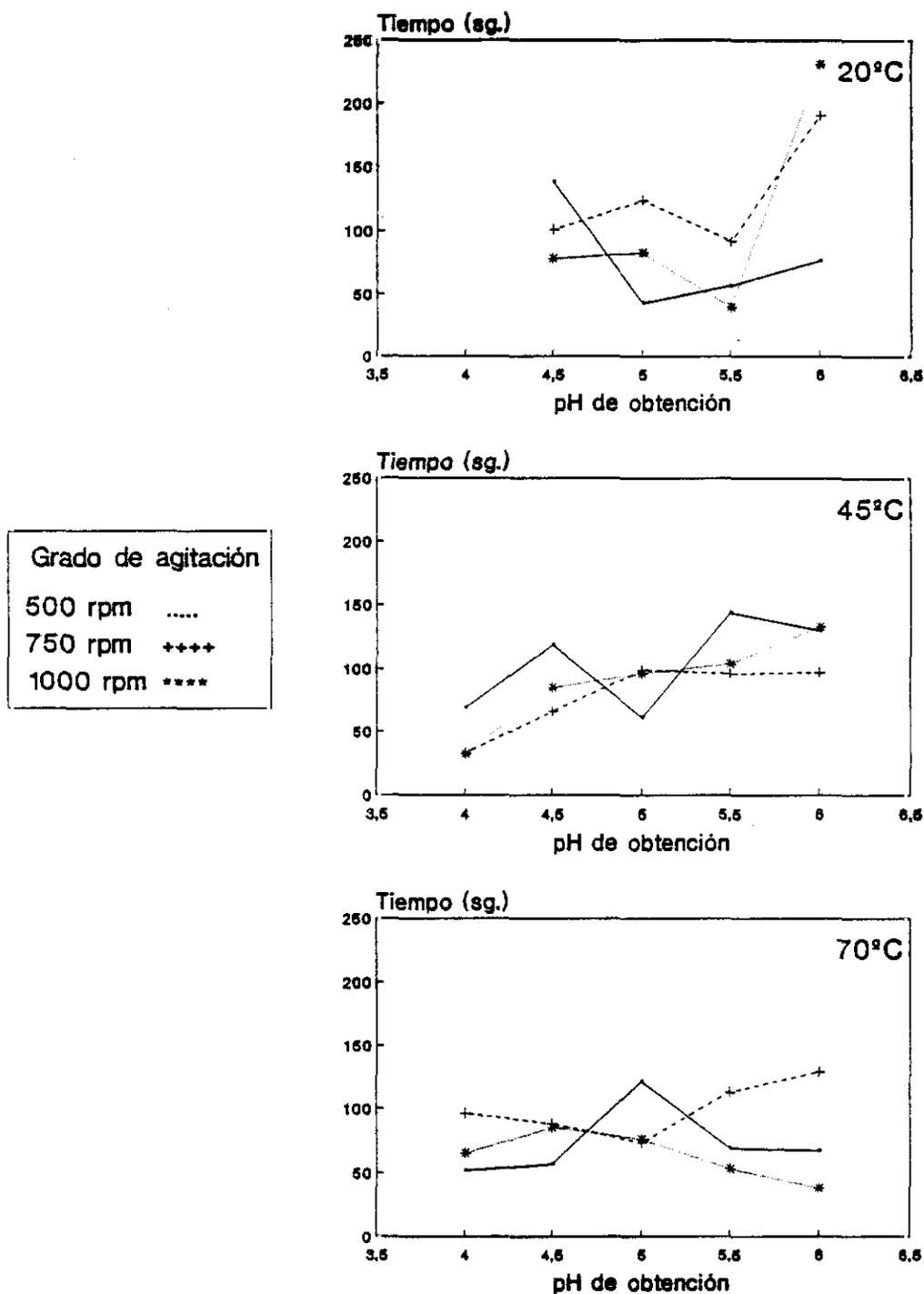


Figura IV.39.- Dureza Persoz de las pinturas fabricadas con los productos de oxiprecipitación.

IV.4.3.4.- Penetración.

En la figura IV.40 se representa el grado de penetración, en mm, frente a las condiciones de obtención del pigmento. La penetración permite prever tanto propiedades de adherencia como de flexibilidad.

IV.4.3.5.- Adherencia.

En los ensayos de adherencia se observa que prácticamente todos los productos presentan una adherencia comprendida entre 4B y 5B lo que indica que es muy elevada. Tan solo se tienen resultados inferiores para las condiciones de obtención de 45°C y pH 4.

Se puede observar como los productos obtenidos a 750 rpm resultan los de mejor comportamiento, así como los productos obtenidos a 45°C son los que presentan una mayor homogeneidad de resultados. Esta última característica de los productos de 45°C se puede observar en la mayor parte de los ensayos, y también se ven en los ensayos de adherencia y penetración. La poca variación existente en la adherencia de las pinturas fabricadas indican que el pigmento no tiene una influencia grande en esta propiedad, de la que es principal responsable el ligante de la pintura.

IV.4.3.6.- Flexibilidad.

Las pinturas ensayadas presentan una elevada flexibilidad, al no presentarse ninguna fisura ni rotura de la película. Este resultado se vio favorecido por el secado al aire de las películas de pintura, siempre mejor que el secado en estufa u horno. Tampoco el pigmento presenta influencia destacable sobre los valores de esta propiedad.

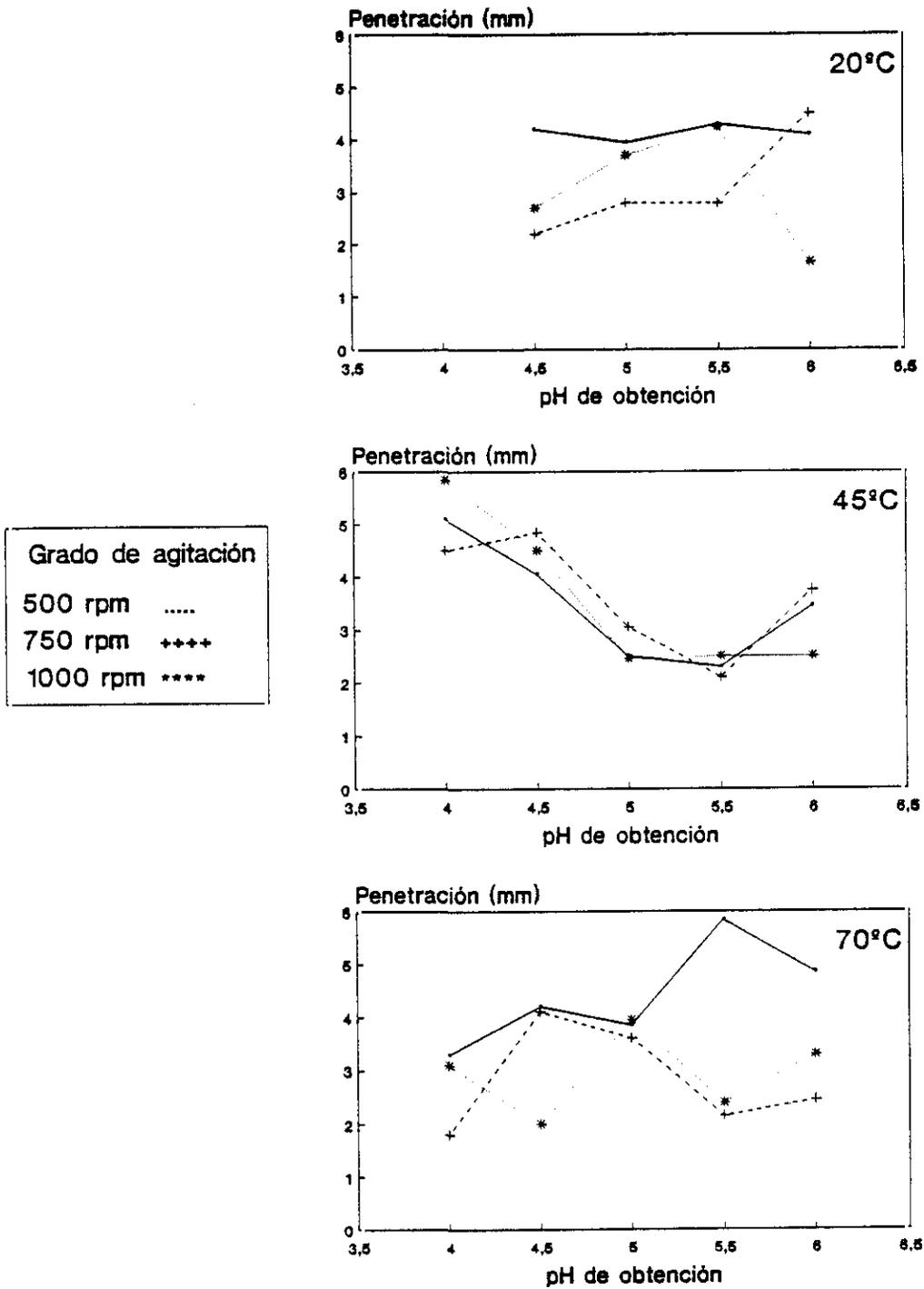


Figura IV.40.- Resultados de los ensayos de penetración de las pinturas formuladas con los productos de oxiprecipitación.

IV.4.4.- COMPARACION ENTRE LOS PRODUCTOS DE OXIPRECIPITACION Y LOS PRODUCTOS COMERCIALES.

Las determinaciones experimentales de los parámetros característicos de los pigmentos comerciales permiten establecer una referencia para la comparación con las características pigmentarias de los productos obtenidos por oxiprecipitación de lejías ferrosas cloruradas. También las especificaciones exigidas a los pigmentos de óxido de hierro aportan información para realizar esta comparación.

Los resultados obtenidos para las distintas características ensayadas con los pigmentos comerciales se incluyen en el anexo 3.

Los valores del índice de absorción de aceite de los pigmentos comerciales se localizan en una zona que corresponde a nuestros productos de oxiprecipitación obtenidos a pH y temperaturas altos; además, se obtienen mejores resultados al aumentar el pH, la temperatura y el grado de agitación. En la tabla IV.22. se indican, mediante un asterisco, las condiciones de oxiprecipitación donde los resultados obtenidos para el I.A.A. son menores en nuestros productos que en los de los pigmentos comerciales.

Tabla IV.22.- Productos de oxiprecipitación con índices de absorción de aceite menores que los comerciales.

pH	rpm	500	750	1000	500	750	1000	500	750	1000
4								*		
4,5										*
5								*	*	*
5,5						*	*	*	*	*
6			*	*	*	*	*	*	*	*
T		20°C			45°C			70°C		

La comparación del índice de fluidez de los productos de oxiprecipitación con respecto a los comerciales sigue tendencias similares a las indicadas para el índice de absorción de aceite.

Los contenidos de Fe^{+2} y Fe^{+3} permiten comprobar la coincidencia de composición de los productos de oxiprecipitación y de los pigmentos comerciales.

La comparación respecto a las especificaciones exigidas a los pigmentos por las normas ASTM permite afirmar que nuestros pigmentos amarillos tienen siempre los contenidos mínimos de óxido de hierro total, así como los de óxido hidratado, especialmente los obtenidos a pH bajos y temperatura de 20° ó 45°C. Para los pigmentos marrones también se cumplen las especificaciones de los contenidos de Fe_2O_3 , mientras que para el FeO se salen de la norma los productos obtenidos a pH 6, 45°C y 500 rpm; y, a pH 4,5, 70°C y 750 rpm. Respecto a los pigmentos negros, en todos los casos se cumplen las concentraciones exigidas de óxido ferroso-férrico.

La humedad de los productos de oxiprecipitación permite delimitar una zona donde estarían comprendidos los productos obtenidos a 70°C; los de 45°C y pH 5,5 y 6; y, 20°C, pH 6 y 750 y 1000 rpm, salvo dos excepciones, como se puede ver en la tabla IV.23, en la que se presentan con un asterisco aquellas condiciones de oxiprecipitación donde el contenido en humedad es menor al 1%, que cumplen el máximo de humedad permisible para las especificaciones.

Tabla IV.23.- Productos de oxiprecipitación con contenido en humedad menores que las especificaciones (1%).

pH	rpm	500	750	1000	500	750	1000	500	750	1000
	4							*	*	*
	4,5						*	*	*	*
	5							*	*	*
	5,5				*	*	*	*	*	*
	6		*	*	*	*		*	*	*
T		20°C			45°C			70°C		

Los porcentajes en cenizas, volátiles y pérdidas por ignición de nuestros pigmentos son valores análogos a los que presentan los pigmentos comerciales. En todos los casos, los volátiles son menores que los exigidos para los pigmentos amarillos, y para los negros existen muy pocos casos donde se superen estos valores (pH 4, 70°C y 500 rpm). Las pérdidas por ignición resultan siempre aceptables para los productos negros y marrones; pero para los amarillos siempre son mayores, excepto los de pH 5, 45°C y 500 rpm, y pH 4,5, 70°C y 500 rpm. En la tabla IV.24. se presentan mediante un asterisco aquellas condiciones de oxiprecipitación donde se obtienen mayores contenidos en cenizas que en los pigmentos comerciales, lo que indica una calidad superior de nuestros productos, y un mayor contenido de Fe_2O_3 .

Tabla IV.24.- Productos de oxiprecipitación con mayor contenido en cenizas que los comerciales.

pH	rpm	500	750	1000	500	750	1000	500	750	1000
	4							*	*	*
	4,5							*	*	*
	5				*			*	*	*
	5,5				*	*		*	*	*
	6		*	*	*	*	*	*	*	*
T		20°C			45°C			70°C		

El comportamiento respecto al poder cubriente de los productos comerciales permite distinguir la existencia de dos zonas claramente diferenciadas, como se ve en la tabla IV.25, en la que se presentan, con un asterisco, las condiciones de oxiprecipitación en las que se obtienen productos que confieren a las pinturas un poder cubriente mayor que en el caso de utilizar pigmentos comerciales. Así resulta que al aumentar el pH, la temperatura y la agitación se obtienen productos de mejor calidad que los comerciales.

Tabla IV.25.- Pinturas obtenidas con productos de oxiprecipitación con poder cubriente mayor que las comerciales.

pH	rpm	500	750	1000	500	750	1000	500	750	1000
4									*	*
4,5									*	*
5								*	*	*
5,5							*	*	*	*
6			*	*	*	*	*	*	*	*
T		20°C			45°C			70°C		

La dureza que presentan las pinturas preparadas con los productos de oxiprecipitación es mayor que la de las pinturas preparadas con pigmentos comerciales. Solo se presentan durezas inferiores a las comerciales a pH 4.

Todos las pinturas fabricadas con los pigmentos comerciales presentan una adherencia alta, al igual que las de los productos de oxiprecipitación, a excepción de los pinturas obtenidas a pH 4 y 45°C.

Los resultados de los ensayos de flexibilidad con las pinturas preparadas con los productos comerciales fueron análogas a las preparadas con los productos de oxiprecipitación.

Los ensayos de penetración muestran una mayor resistencia a esta propiedad de los productos de oxiprecipitación con respecto a los comerciales a: 500 y 1000 rpm para los obtenidos a 20°C; a pH 4 y 4,5 para los de 45°C; y, a pH 5 y 500 rpm para los de 70°C.

IV.5.- MECANISMO DE LA OXIPRECIPITACION DE LEJIAS FERROSAS CLORURADAS.

De forma global los mecanismos de transformación se representan en la figura IV.41.

Reacción 1. Se produce cuando no existe Fe(III) libre en la disolución; es decir, cuando la oxidación no está favorecida, debido principalmente al valor del pH.

La formación de la fase γ -FeOOH pasa por un intermedio que es un polication constituido por monómeros unidos por medio de puentes "ol" y "oxo". Se ha escogido este mecanismo por que la formación de γ -FeOOH puede ir por dos caminos: la formación de "green rust" I o la formación de este polication. Con los datos de microscopía electrónica y de difracción se ha llegado a la conclusión de que la formación de γ -FeOOH se debe al polication, ya que cuando se forma por este camino la morfología de esta fase varía y pierde su uniformidad; recordemos la formación acicular normal, crecimiento en racimos y la aparición de placas. Además, en los máximos de difracción los picos que aparecen son muy anchos debido a la no formación de "green rust" I.

Con respecto al **pH** el Fe(II) es estable en medio ácido (Burriel F.,1985) con lo que la oxidación está poco favorecida. En esas condiciones la formación de Fe(III) es, por tanto, muy lenta y puede formar el complejo, evitando la presencia de Fe(III) libre en el medio; si se estudia el tiempo de transformación de Fe(II) a Fe(III) los mayores tiempos se producen a pH bajos (Blanco, P. 1991). La **temperatura** favorece la difusión de las moléculas en el seno de la solución. El incremento del **grado de agitación** mejora la difusión en el camino a seguir para su posterior reactividad.

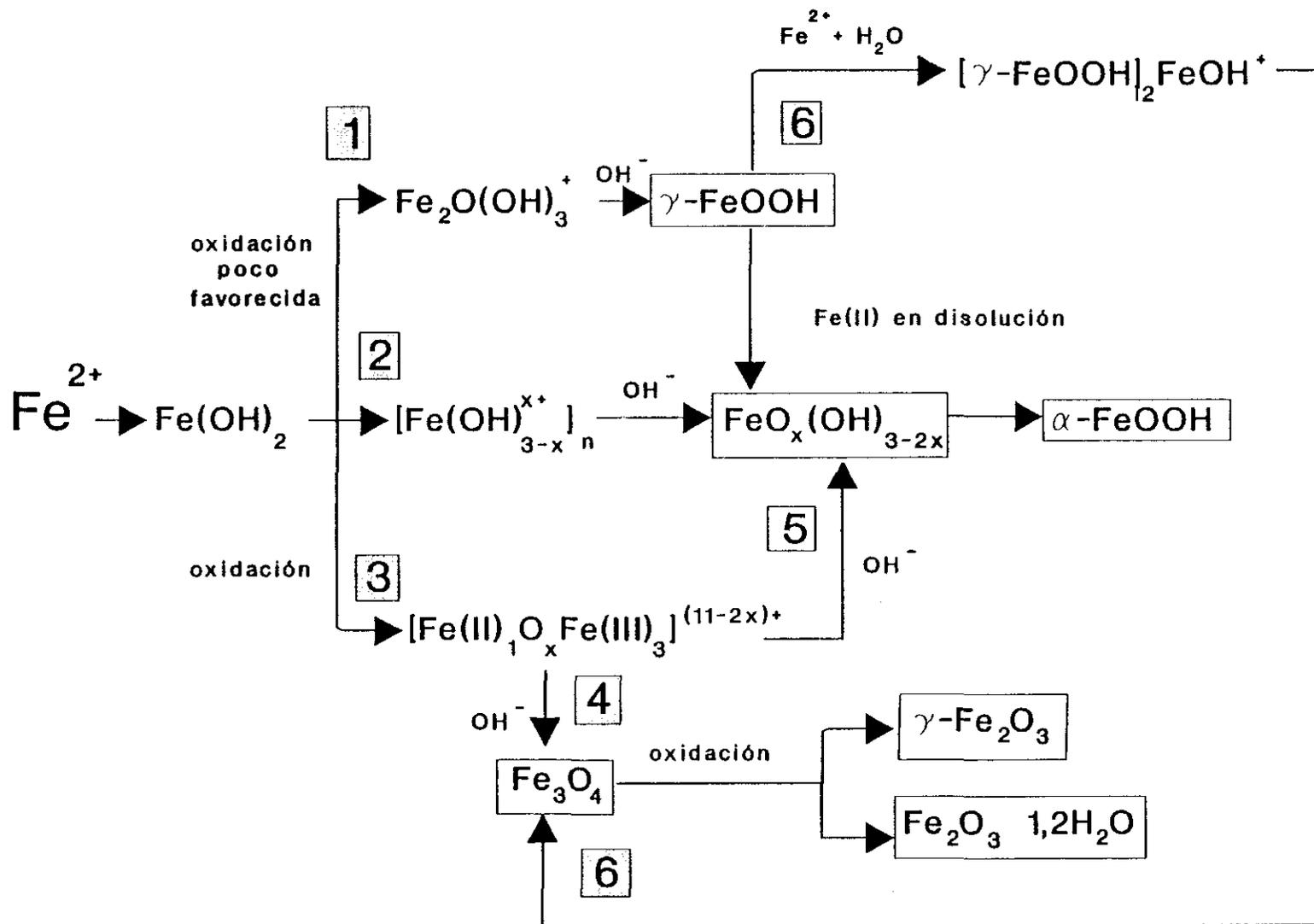


Figura IV.41.- Mecanismo de oxiprecipitación de lejías ferrosas cloruradas.

Reacción 6. Paso de la forma γ -FeOOH a Fe_3O_4 . Se realiza por adsorción de Fe(II) presente en la disolución sobre el oxihidróxido de hierro γ y oxidación en estado sólido. Este fenómeno de adsorción y posterior transformación aumenta al elevarse el pH, ya que la forma Fe(III) empieza a ser estable en la disolución. Como es un fenómeno de adsorción, la fase γ -FeOOH debe estar presente, con lo que la temperatura y el grado de agitación deben ser moderadas para que no aumente la solubilidad y se disuelva por completo. La reactividad de la forma γ -FeOOH se debe principalmente a que este producto es más soluble que los demás (Tamaura, 1986).

En el caso de que no se cumplan estas condiciones, la fase γ -FeOOH puede disolverse de tal forma que la cantidad de precipitado que queda presente en la disolución o el pH al que se encuentre no permita el fenómeno de adsorción, pasando a la forma amorfa de oxihidróxido de hierro. Este compuesto no se detecta directamente por rayos X, ya que por ser amorfo no produce picos; ni por microscopía electrónica, debido a que la fase amorfa actúa como centros de nucleación formándose los cristales sobre estas superficies, con lo que al quedar recubiertas de cristales no se puede garantizar su presencia.

El paso de la fase amorfa a la forma α -FeOOH se puede considerar como el reordenamiento de los átomos en el seno de la disolución, ya que es un fenómeno regido por la transformación de estructuras y la disposición de los átomos de oxígeno en el seno de la molécula.

Reacción 2. Se produce cuando, a pesar de que la oxidación no esté muy favorecida, existe en el medio Fe(III) libre; en consecuencia, no se desarrolla la reacción 1 y tampoco se produce la reacción 3 ya que es necesario una relación de Fe(III) a Fe(II) de 3 a 1.

Esta reacción pasa por un producto intermedio que es un polícatión formado por monómeros de $\text{Fe}(\text{OH})_{3-x}^{x+}$ unidos por puentes de hidrógeno y enlaces -ol- a concentraciones muy bajas de OH⁻. Estos enlaces son débiles, con lo que el aumento de la temperatura principalmente y el aumento del grado de agitación evitan su formación hasta que la relación entre Fe(II) y Fe(III) sea la idónea para desarrollar la reacción 3, a la vez que se evita la reacción 1 al existir Fe(III) libre en el medio.

El polication intermedio de reacción pasa a oxihidróxido de hierro amorfo tomando OH^- del medio. La reacción continúa en una extensión difícil de determinar, hacia la formación de $\alpha\text{-FeOOH}$ como se deduce de los resultados obtenidos por rayos X. Esta reacción en estado sólido puede ser debida a la pérdida de oxígeno de las estructuras y al reordenamiento de los átomos de oxígeno.

Reacción 3. Se produce en presencia de Fe(II) y Fe(III) libre cuando la relación entre ambas es de 1 a 3, como mínimo. Se produce un intermedio que es un complejo constituido por ambos iones, el férrico y el ferroso, en las condiciones en que la oxidación está más favorecida.

Tras la formación de este complejo pueden seguirse dos caminos representados, respectivamente, por la reacción 4 y por la reacción 5.

Reacción 4. Se desarrolla a partir del complejo y se llega a obtener Fe_3O_4 si la oxidación se favorece y sigue aumentando la concentración de Fe(III), con lo que el pH no puede ser muy ácido, temperatura elevada (70°C), y una velocidad de agitación mayor, para favorecer la oxidación que se produce en estado líquido debido a la adición de OH^- del medio.

Una vez formado el Fe_3O_4 la fracción de Fe(II) que aún no se ha oxidado puede hacerlo formándose $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ o $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot 1,2\text{H}_2\text{O}$; la formación de una u otra se debe al reposo de la disolución, al contenido en agua de los precipitados o a la temperatura de secado de los mismos en estufa.

Reacción 5. Se produce si la oxidación no está favorecida al formarse el complejo inicial. En estas condiciones se llega a una relación entre Fe(III) y Fe(II) cercana a 3/1, ya sea por exceso o por defecto, y no se forma mayor cantidad de Fe(III) con lo que no se da la reacción 4. La salida que tiene este complejo es que, con los OH^- del medio pase a la formación de oxihidróxido de hierro amorfo y éste, a su vez, a $\alpha\text{-FeOOH}$. Este proceso compite con la reacción 4 pero, en condiciones de oxidación enérgicas, se puede asegurar que la reacción 4 está más favorecida que la 5, aunque es posible el desarrollo de las dos.

Como es lógico, es muy difícil definir las condiciones exactas en las que se desarrolla una reacción u otra; por esto, existen condiciones en las que los productos obtenidos se han formado por más de un camino. Las variables de operación provocan cambios que son difíciles de cuantificar:

- Respecto al pH, existe el compromiso entre la estabilidad del Fe(III) en la disolución y la concentración de OH⁻ en el medio, así como por la facilidad para desarrollar procesos en estado sólido como es la adsorción.

- En cuanto a la temperatura, favorece los procesos de mezcla, acelera la reacción química, aumenta la solubilidad de las fases sólidas y mejora los procesos de difusión por agitación térmica pero, en contraposición, disminuye la solubilidad del agente oxidante en el medio.

- La agitación, a velocidad baja, favorece el ordenamiento cristalino proporcionando cristales más grandes que con la agitación a velocidad elevada.

V.- CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES.

El estudio de los antecedentes bibliográficos -científicos y técnicos- sobre el beneficio químico de las disoluciones de hierro y las posibles aplicaciones para el aprovechamiento de los sólidos obtenidos por oxiprecipitación de aquellas, 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 desarrollar los procesos de oxiprecipitación para la separación y revalorización del hierro contenido en las leñas residuales procedentes de los procesos industriales de decapado del hierro en bandas con ácido clorhídrico por el alcance del rendimiento en la recuperación de Fe, por la elevada velocidad de la reacción y por las aplicaciones y calidad de los productos sólidos que se obtienen.

2ª.- Las variables decisorias en la cinética de la oxiprecipitación son: la temperatura, el pH y grado de agitación. Integradas en el modelo matemático que se propone, es posible prever el tiempo de reacción necesario para alcanzar los rendimientos de recuperación del hierro disueltos que convengan.

3ª.- La oxiprecipitación de leñas ferrosas cloruradas dentro de los límites del campo de la experimentación desarrollada es siempre un proceso heterogéneo. En condiciones de reacción suaves el Fe(II) en disolución se oxida con aire a Fe(III) siguiendo un proceso favorecido simultáneamente por el incremento de la temperatura, pH y grado de agitación. En cambio, en condiciones de operación enérgicas la forma Fe(II) precipita, oxidándose posteriormente el Fe(OH)₂ en fase sólida, por lo que influye decisivamente la agitación que controla la difusión del oxígeno.

4ª.- En función de las condiciones de oxiprecipitación se han obtenido distintos productos que son mezclas cuyos componentes fundamentales son las formas cristalinas: α -FeOOH, γ -FeOOH, Fe₃O₄, γ -Fe₂O₃, Fe₂O₃·1,2H₂O y oxihidróxido de hierro amorfo. Obteniéndose mediante un mecanismo de reacción donde existen claramente diferenciadas seis transformaciones:

- a) La formación de γ -FeOOH a partir del polication $\text{Fe}_2\text{O}(\text{OH})_3^+$.
- b) La formación de α -FeOOH a partir de oxihidróxido férrico amorfo.
- c) La formación del complejo $[\text{Fe}(\text{II})_1\text{O}_x\text{Fe}(\text{III})_3]^{(11-2x)+}$.
- d) La formación de Fe₃O₄ a partir del complejo $[\text{Fe}(\text{II})_1\text{O}_x\text{Fe}(\text{III})_3]^{(11-2x)+}$ y la posterior transformación a γ -Fe₂O₃ y Fe₂O₃·1,2H₂O.
- e) La obtención de oxihidróxido amorfo a partir de $[\text{Fe}(\text{II})_1\text{O}_x\text{Fe}(\text{III})_3]^{(11-2x)+}$.
- f) La transformación de γ -FeOOH a Fe₃O₄.

5^a.- La cristalinidad, forma y tamaño de las partículas condicionan las aplicaciones de los oxihidróxidos de hierro precipitados.

6^a.- Los productos de oxiprecipitación se pueden utilizar como pigmentos para la industria de pinturas.

Las características químicas: contenido en Fe^{+2} , Fe^{+3} , humedad, pérdidas por ignición, contenido en cenizas y volátiles se encuentran dentro de los límites que establecen las normas ASTM para pigmentos sintéticos de hierro amarillos, marrones y negros.

Las características técnicas de las pinturas fabricadas con nuestros productos de oxiprecipitación; poder cubriente; dureza; penetración y flexibilidad; así como la adherencia al soporte, son de igual o superior calidad a la que presentan las pinturas preparadas con productos comerciales, lo que confirma su compatibilidad con las resinas formadoras de película utilizadas como vehículos.

Por todo ello, es posible seleccionar las condiciones de oxiprecipitación más adecuadas para obtener el pigmento que interese, por sus características químicas, técnicas y de color.

Ha quedado fuera de este trabajo la comprobación de otras posibles aplicaciones industriales de los oxihidróxidos de hierro. En consecuencia, se recomienda continuar la investigación en las siguientes líneas:

1^a.- La síntesis de ferritas para su empleo como materias primas en las técnicas más modernas de telecomunicación en audio y video.

2^a.- El aprovechamiento en siderurgia, previa sinterización o peletización, o por la técnica de metalurgia de polvos.

3^a.- El estudio de la oxiprecipitación de disoluciones de hierro con iones metálicos no férricos, con el fin de dirigir y/o modificar el mecanismo de la reacción hacia compuestos de mayor cristalinidad y pureza, que sean punto de partida de aplicaciones industriales.

4^a.- Estudiar los efectos catalíticos de metales no férricos en disolución sobre la velocidad de oxiprecipitación y el mecanismo de la reacción que puede ampliar la variedad y calidad de los productos obtenidos.

VI.- BIBLIOGRAFIA.

ABELL M.T, D.D. DOLLBERG and J.V. CRABLE. "Quantitative analysis of dust samples from occupational environments using computer-automated X-Ray diffraction". *Adv. X-Ray Anal.* Vol 24. 1980. pp: 37-48.

ADDINALL, R.L., et al. (to Steel Company of Canada), "Regeneration of Waste Pickle Liquors", US 3,442,608 (May 6, 1969).

ALEXANDER L and KLUG H.P. "Basic aspects of X-Ray absorption". *Anal. Chem.* Vol 20. Oct. 1948. pp: 886-889.

ACOSTA, J.J. "Aspectos teóricos y prácticos de la pintura". *Química e Industria.* n°28 (4). 1982. pp: 261-268.

ARDIZZONE S, FRANCA F, FORMARO L. "Ossidi ferrici di imiego pigmentario". *La Chimica e L'industria.* Vol 67. n° 1-2. Ener-Feb. 1985. pp: 14-20.

ASEMURA K, NORMURA M and KURODA M. "Fe k-edge xanes and exafs of the x-ray absorption spectra of FeCl₃ aqueous solutions. A estructural study of the solute, iron (III) chloro complexes". *Bull. Chem. Soc. of Jpn.* Vol 58. 1985. pp: 1543-1550.

ATKINSON R.J, POSNER A.M and QUIRK J.P. "Crystal nucleation and growth in hydrolysing iron (II) chloride solutions". *Clays and Clay Minerals.* Vol 25. 1977. pp: 49-56.

BALAKRISHNAN P.V. "A radiochemical technique for the study of dissolution of corrosion products in hig-temperature water". *The Can.J. of Che. Eng.* Vol 55. June 1977. pp: 357-360.

BARRIOS A. "Oxido de hierro y pinturas". *Pinturas y Acabados.* n° 26(136). 1984. pp: 67-74.

BERMUDEZ POLONIO, J. "Métodos de difracción de rayos X. Principios y aplicaciones." Ed Pirámide. 1981.

BISH D.L and S.J. CHIPERA. "Problems and solutions in quantitative analysis of complex mixtures by X-Ray powder diffraction". Adv. X-Ray. Anal. Vol 31. 1987.

BHATTACHARYYA S. "Steel industry pickling waste and its impact on environment". US Enviro. Prot. Agency. Res. Dev, (Res) EPA 1981.

BLANCO, P. "Estudio de la oxiprecipitación de lejjas ferrosas ácidas residuales". Departamento de Ingeniería Química. UCM. 1991.

BOX G.E.P. and WILSON K.B. "On the experimental attainment of optimum conditions". Journal of the Royal Statistical Society. Series B. Vol XIII. nº 1. 1951. pp: 1-43.

BOX G.E.P., HUNTER W.G and HUNTER J.S. "Estadística para investigadores. Introducción al diseño de experimentos, análisis de datos y construcción de modelos". Ed Reverté, S.A. 1989.

BROWN J. "Productivity improvements through recovery of pickle liquors with the APU process". Iron and Steel Engineer. January 1990.

BURRIEL M.F, LUCENA F, ARRIBAS Jimeno S, HERNANDEZ J. "Química analítica cualitativa". Ed Paraninfo. 1983.

BURTCH, J.W. "PORI Hydrochloric Acid Regeneration Process". Iron Steel Eng, 50, 4 (April 1973), pp: 40-42.

BURTCH, J.W. "The PORI Process Regeneration of Hydrochloric Acid from Spent Pickle Liquor". Wire J. 9,2 (February 1976),57-9.

CHEETHAM A.K and SKARNOLIS A.J. "X-ray microanalysis of thin crystals in the electron microscope and its application to solid-state chemistry". Analytical Chemistry. Vol 53. n° 7. June 1981. pp: 1060-1064.

COPELAND L.E and BRAGG R.H. "Quantitative X-Ray diffraction analysis". Anal. Chem. Vol 30. Febr. 1958. pp: 196-201.

CORNELL R.M, A.M. POSNER and J.P. QUIRK. "Crystal morphology and the dissolution of goethite". J. Inor. Nucl. Chem. Vol 36. 1974. pp: 1937-1946.

CORNELL. R.M. "The influence of copper on the transformation of ferrihydrite ($5\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$) into crystalline products in alkaline media". Polyhedron. Vol 7. n° 5. 1988. pp:385-391.

COSTA, E y col. Ingeniería Química. 2 Fenómenos de transporte. Ed Alhambra Universidad. 1984.

CRESPO J. "Decapado con HCl. Uso y Regeneración de HCl-Producción de FeCl_3 ". Química Hoy. Enero 1991.

DAVIDSON D.L. "How to use SEM". Chemtech. Vov. 1983. pp: 670-674.

DERIER et GHODSI M. Ind. Chi. Belg, 37. 1972. pp: 731-740.

DETOURNAY J, GHODSI M et DERIE R. "Étude cinétique de la formation de goethita par aération de gels d'hydroxyde ferreux". Ind. Chi.Belg, 39. 1974. pp: 695-701.

DETOURNAY J, Miranda, R DERIC and M.GHODSI. "The region stability of green rust II in the electrochemical potencial-pH equilibrium diagram of iron in sulphate medium". Corrosion Science. Vol 15. 1975. pp: 295-306.

DOUGLAS J. "80-In. HCl Pickling Line and Regeneration Plant at the Steel Co. of Canada". Iron Steel Engr. January 1967, pp: 87-95.

DOUSMA J. and P.L. BRUYN. "Hydrolysis-precipitation studies of iron solutions I. Model for hydrolysis and precipitation from Fe(III) nitrate solutions". J. Colloid Interfase. Science. Vol 56. n° 3. September 1976. pp: 527-539.

DOUSMA J. and P.L. De BRUYN. "Hydrolysis-precipitation studies of iron solutions.II. Aging studies and the model for precipitation from Fe(III) nitrate solutions". J. Colloid Interfase Science. Vol 69. n° 1. march 15, 1978. pp: 154-170.

ELLIOTT, A.C. "Regeneration of Steelworks Hydrochloric Acid Pickle Liquor". Effluent and Water Treatment Journal, 10, 7. July 1970. pp: 385-90.

ELLIS, J.D., et al. "Improvements Relating to the Thermal Decomposition of Metal Salts to Produce Magnetic Metal Oxide Compounds". British 1,058,441. Feb 8, 1967.

ERZBERGER P. "Ossidi di ferro: pigmenti inorganici per p.v.". Pitture e Vernice. n° 2. Dic 1980. pp: 21-25.

FENNEMANN, W., et al. "Treatment of Solutions Containing Metal Chlorides". German Offen. 2,503,142 (July 29, 1976).

FERNANDEZ D. "Pintura. Su composición. Tipos de pigmentos. Disolventes y aditivos. Imprimación. Fondo. Plaste y acabado". Revista Iberoamericana Corros. y Prot. Vol XXI, n° 2. 1990. pp: 63-69.

GAVIRATI U. "Pitture anticorrosive a base di ossido di ferro micaceo". Pitture e Vernice. n° 12, Dic 1976. pp: 443-445.

GOEHNER R.P. "X-ray diffraction quantitative analysis using intensity ratios and external standards". Ad. X-ray Anal. Vol 25. 1981. pp: 309-313.

GOMEZ V.R., L. HERNAN, J. MORALES and J.L.TIRADO. "Textural evolution of synthetic γ -FeOOH during thermal treatment by differential scanning calorimetry". J. Colloid and Interface Science. Vol 101. n° 2. October 1984.

GONZALEZ R., PAREJA R, BALLESTEROS C. "Microscopia electrónica". Ed. Eudema Universidad. 1991.

GREPSON W.V. "Calculating flow through gas rotameters". Chem. Eng. December 1980. pp: 119-120.

GRULKE, C.A. "Process for Recovering HCl and Fe₂O₃ from Pickle Liquor". US 3,928,529 (Dec. 23, 1975).

HAMADA S and KUMA K. "Preparation of γ -FeOOH by aerial oxidation of Iron (II) Chloride solution". Bull. Chem. Soc. Jpn. Vol 49(12). 1976. pp: 3695-3696.

HAMILTON, W.C. "The revolution in crystallography". Science (169). n° 3941. 1970. pp: 133-141.

HATCH J. and A. DILLON. "Acid Retardation. A Simple Physical Method for Separation of Strong Acids from Their Salts". I&EC Process Design and Development. Vol 2. No 4. October 1963, pp: 253-263.

HEIZMANN J.J., P.BECKER, R. BARO. "Effect of crystal orientation on the chemical reactivity of hematite and magnetite". Phys-Chim Sider. 1978. pp: 286-287.

HIBST H. "Hexagonal ferrites from melts and aqueous solutions magnetic recording materials". Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 21. 1982. pp: 270-282.

HINOWATARI, A., et al. "Purifying the By-product Hydrochloric Acid". Japanese 49-34317 (Sept. 13, 1974).

HIROTA K, FUJIMOTO Y, WATANABE K and SUGIMURA M. "Polycrystalline ferrite and a magnetic head using the same". US.P. 4,521,323. 1985.

HUDSON R.M. "Pickling times for hot-rolled steel strip in hydrochloric and sulfuric acids". Sheet Metal Industries. 44(8).1967.pp: 542-544.

HUDSON R.M. and WARNING C.J. "Pickling hot-rolled steel strip". Metal Finishing (3). 1984. pp: 39-46.

HUDSON R.M and WARNING C.J. "Minimizing fuming during pickling with hydrochloric acid". Sheet Metal Industries. 46(6). 1969. pp: 523-525.

HUDSON R.M. and WARNING C.J. "Effects of streep velocity on pickling rate of hot-rolled in hydrochloric acid". Journal of Metals (2). 1982. pp: 65-69.

HUDSON R.M and WARNING C.J. "Factors influencing the pickling rate of hot-rolled low-carbon steel in sulfuric and hydrochloric acids". Metal Finishing. June 1980. pp: 21-28.

INAMI, H. "Treating a Waste, HCl-Containing Wash Liquid". Japanese 47-40197 (Oct. 11, 1972).

ITO K, TAMAURA Y and KATSURA T. "Formation of Zinc (II)-bearing ferrites from γ -FeO(OH)". J. Chem. Soc. Dalton Trans. 1983. pp: 987-989.

JACKSON W.R.C. "Oxidation of aqueous iron (II) ions by aqueous chloride". Chemistry Notes. Dec 1981. pp: 317.

JONAS K and K. SOLYMAR. "Preparation, X-ray, derivatographic and infrared study of aluminium-substituted goethites". A. Chem. Acad. Sci. Hung. Tomos 66(4). 1970. pp: 383-394.

JUSTO A. "Analysis of crystalline powders by X-Ray diffraction". Curso de especialización de Post-grado. Sevilla 1991.

KANEKO K and KATSURA T. "The formation of Mg-bearing ferrite by the air oxidation of aqueous suspensions". Bull. Chem. Soc. Jpn. 52(3). 1979. pp: 747-752.

KANEKO K, TAKEI K, TAMAURA Y, KANZAKI T and KATSURA T. "The formation of the Cd-bearing ferrite by the air oxidation of an aqueous suspensions". Bull. Chem. Soc. Jpn. 52(4). 1979. pp: 1080-1085.

KANZAKI T., NAKAJIMA J, TAMAURA Y and KATSURA T. "Formation of Zn-bearing ferrite by air oxidation of aqueous suspensions". Bull. Chem. Soc. Jpn. 54. 1981. pp: 135-137.

KANZAKI T. and KATSURA T. "Mössbauer spectra at 77 °K of products formed during transformation of $\text{Fe}(\text{OH})_2$ to Fe_3O_4 in aqueous suspensions by air oxidation". J. Chem. Soc. Dalton Trans. 1986. pp: 1243-1246.

KATSURA T, TAMAURA Y and SUN CHYO G. "The formation of the oxidized Fe_3O_4 - Fe_2SiO_4 solid solution by the air oxidation of the aqueous suspension". Bull. Chem. Soc. Jpn. 52(1). 1979. pp: 96-100.

KIRK OTHMER. "Encyclopedia of Chemical Technology". Ed Board. 1978.

KIYAMA M, SHIN-ICHI S, NANA O, YOSHIRO O and T. TAKADA. "Growth of needle-like α - $\text{FeO}(\text{OH})$ particles by air oxidation of aqueous suspensions containing iron (II) precipitates". Bull. Ind. Res, Kyoto. Univ. Vol 64. n° 4. 1986. pp: 150-156.

KIYAMA M and TAKADA T. "Iron compounds formed by the aerial oxidation of ferrous salt solutions". Bull. Chem. Soc. Jpn. Vol 45. 1972. pp: 1923-1924.

KIYAMA M, NARIYASU J and 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. Jpn. Vol 46. 1973. pp: 323-324.

KIYAMA M, AKITA T, SHIMIZU S, YOSHIRO O and TAKADA T. "Conditions favorable for the formation of γ -FeOOH by aerial oxidation in an acidic suspensions of iron metal powder". Vol 45. n° 11. 1972. pp: 3422-3426.

KIYAMA M. "Conditions for the formation of Fe_3O_4 by the air oxidation of $\text{Fe}(\text{OH})_2$ suspensions". Bull. Chem. Soc. Jpn. Vol 47(7). 1974. pp: 1646-1650.

KNIGHT R.J. and R.N. SYLVA. "Preparation in hydrolysis iron (III) solutions". J. Inorg. Nucle. Chem. Vol 36. 1974. pp: 591-597.

KNUT B and WERNER O. "Development in the field of inorganic pigments". Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 19. 1980. pp: 190-196.

KREMM, G. F. "Process for Pickling Metal". US 3,443,991 (May 13, 1969).

KRIKAU, F.G. "Neutralization is Key to Acid-Liquor Waste Disposal". Chem. Eng. 75,25, Nov. 18, 1968, pp: 124-6.

KRISHNAMURTI G.R.S. and P.M. HUANG. "Influence of Mn^{+2} and pH on the formation of iron oxides from ferrous chloride and ferrous sulfate solutions". Clays and Clay Mineral. Vol 37. n° 5. 1989. pp: 451-458.

LAKNER R.J. "Acid recycling systems for pickling lines". Presented to association of iron and steel engineers. Ohio, 1974.

LATORRE, R. "Estudio morfológico de los productos de oxiprecipitación de lejías ferrosas ácidas". Departamento de Ingeniería Química. UCM. 1992.

LEFEVRE, J.L. "Ion Exchange Treatment of Spent Hydrochloric Acid Pickle Liquor for Recovery of Hydrochloric Acid". US 3,522,002 (July 28, 1970).

LIVINSTON J.D. "The history of permanent magnet materials". JOM. February 1990. pp: 30-34.

LOPEZ MATEOS, F. "Características pigmentarias de los productos de oxiprecipitación de disoluciones ferrosas". ION. Vol XXX. nº 343. 1970. pp: 65-88.

LOPEZ MATEOS, F. "Características pigmentarias de los productos de oxiprecipitación de disoluciones ferrosas". ION. Vol XXX. nº 344. 1970. pp: 139-153.

LORENZ M, S.KNAKE, K. STOPPERKA. "Studies on the oxidation of iron (II) compounds by pure oxygen in alkaline media". J. Signalaufzeichnungsmater. 10.6. 1982. pp: 449-452.

MADKO K., F HANOUSEK, A PEIRINA, T KAL. "Hydrolytic products of Fe(III) after oxidation of Fe(II) by chlorate". Collection Czechoslova. Chem. Comunn. Vol 47.1982. pp: 1069-1977.

MALCOLM H. C. "Designed permeability of micaceous iron oxide coating". J. of Coating Technology. Vol 62. nº 786. July 1990. pp: 33-42.

MANN S., R.M. CORNELL and U. SCHNERTMANN. "The influence of aluminium of iron oxides: XII. High-resolution transmission electron microscopic (HRTEM) study of aluminous goethites". Clays Mineral.20. 1983. pp: 255-262.

MARCOTTE, B.A. and JEWELL C.J. "Regeneration of Hydrochloric Acid Waste Pickle Liquor Using a Fluidized Bed Reactor System". *Iron Control Hydrometall.* 1986, pp: 507-19.

MARK M. B. and J. O. LEICKIE. "Multiple site adsorption of Cd, Cu, Zn and Pb on amorphous iron hydroxide". *J. Colloid Interfase Science.* Vol 79. n° 7. Janaury 1981. pp: 209-221.

MARNELL, P. "Spent Hydrochloric Acid Pickling Regenerated in Fluid Bed". *Chem.Eng.(N. Y.),* 79, 25(1972), pp: 102-3.

MASAO K. "Conditions for the formation of Fe_3O_4 by air oxidation of $Fe(OH)_2$ suspensions". *Bull. Chem. Soc. Jpn.* Vol 47(7). 1974. pp: 1646-1650.

MATJEVIC E. and P SCHEINER. "Ferric hydrous oxide solts". III. Preparation of uniform particles by hidrolysis of Fe(III)- chloride, -nitrate, and -perchlorate solutions". *J of Colloid and Interfase Science.* Vol 63. n° 3. 1978. pp: 509-524.

MATJEVIC E., RONALD S., SAPIESZKO and J. D. MELVILLE. "Ferric hydrous oxide solts.I. Monodispersed basic iron (III) sulphate particles. *J. Colloid. Interfase. Science.* Vol 50. n° 3. March 1975. pp: 567-581.

MATSUURA, T., et al. "Treatment of Waste Hydrochloric Acid". *Japanese Kokai* 48-101394 (Dec. 20, 1973).

MIRKIN L.I. "Handbook of X-ray analysis of polycrystalline materials". Ed. Consultants Bureau. New York. 1964.

MISAWA T, HASHIMOTO K, SHIMUDAIRA S. "The mechanism of formation of iron oxide and oxyhydroxide in aqueous solutions at room temperature". *Corrosion Science.* 14. 1974. pp: 131-149.

MISAWA T, W SUETAKA and S SHIMODAIRA. "Infrared absorption spectra and oxidation of iron (II) hydroxide and green rust I". Bull. Chem. Soc. Jpn. Vol 42. n° 11. 1969. pp: 3339-3340.

MISAWA T, K. HASHIMOTO and S. SHIMODAIRA. "Formation of Fe(II)₁-Fe(III)₁ intermediate green complex of ferrous ion in neutral and slightly alkaline sulphate solutions". J. Inorg. Nucl. Chem. Vol 35. 1973. pp: 4167-4174.

MORIMOTO, Y., et al. "Recovering Hydrochloric Acid from a Waste Hydrochloric Acid Pickling Liquor". Japanese 49-18358 (May 9, 1974).

MOSES C.O. and J. S. HERMANN. "Homogeneous oxidation kinetics of aqueous ferrous iron at circumneutral pH". J. of Sol. Chem. Vol 18. n° 8. 1989. pp: 705-725.

MURPHY T. "Design and analysis of industrial experiments". Chem. Eng. June 6. 1977. pp: 168-182.

MUNNS, W.K. "Iron Removal from Pickle Liquors Using Absorption Resin Technology". Iron Control Hydrometall. 1986, pp: 537-48.

MUSIC S, NAGY I and VERTES A. "Mossbauer study of the microcrystals formed by slow hydrolysis of FeCl₃ solutions". Colloid & Polymer Sci. 258. 1980. pp: 469-470.

MUSIC S, PRODIOVIC S and COTIE M. "Mossbauer spectroscopy and x-ray diffraction of oxide precipitates formed from FeSO₄ solution. Part II". Croat Chem. Acta. 1980. pp: 661-675.

NASSBERG B. "Micaceous oxide iron". American Paint Journal. Jun 22. 1970. pp: 68-81.

NEGRO C. and LOPEZ F. " Pickling kinetics of hot-rolled low carbon steel in sulfuric and hydrochloric acid". Fourth World Congress Chemical Engineering". Germany 1991.

NILSSON, R.O., et al. "Evaporating Corrosive Acid Solutions". Swedish 374,767 (March 17, 1975).

Norma ASTM B 117-85. "Standard method of salt spray (fog) testing". 1990.

Norma ASTM D 50-81. "Standard methods of chemical analysis of yellow, orange, red and brown pigments containing iron and manganese". 1990.

Norma ASTM D 185-84. "Standard test methods for coarse particles in pigments, pastes, and paints". 1990.

Norma ASTM D 280-81. "Standard test methods for hygroscopic moisture (and other matter volatile under test condition) in pigments". 1990.

Norma ASTM D 281-84. "Standard test method of oil absorption of pigments by spatula Rub-Out". 1990.

Norma ASTM D 344-89. "Standard test method for relative hiding power of paints by the visual evaluation of broshouts". 1990.

Norma ASTM D 387-86. "Standard test method for color and strength of color pigments with a mechanical muller". 1990.

Norma ASTM D 522-88. "Standard test methods for mandrel bend test of attached organic coatings". 1990.

Norma ASTM D 523-89. "Test method for specular gloss". 1990.

Norma ASTM D 562-81. "Test method for consistency of paints using the stormer viscometer". 1990.

Norma D 610-85. "Test method for evaluating degree of rusting on painted steel surface". 1990.

Norma ASTM 714-87. "Test method for evaluating degree of blistering of paints". 1990.

Norma ASTM D 768-81. "Standard specification for yellow iron oxide hydrated". 1990.

Norma ASTM D 769-87. "Standard specification for black synthetic iron oxide". 1990.

Norma ASTM D 870-87. "Practice for testing water resistance of coating using water immersion". 1990.

Norma ASTM D 1200-88. "Standard test method for viscosity by ford viscosity cup". 1990.

Norma ASTM D 1208-84. "Stabdard test methods for common properties of certain pigments". 1990.

Norma ASTM D 1540-82. "Standard practice for effect of chemical agents on organic finishes used in the transformation industry". 1990.

Norma ASTM D 1545-89. "Test method for viscosity of transparent liquids by bubble time method". 1990.

Norma ASTM D 1647-89. "Standard test methods for resistance of dried films varnishes to water and alkali". 1990.

Norma ASTM D 3359-87. "Standard test methods for measuring adhesion by tape test". 1990.

Norma ASTM D 3363-74. "Standard test method for film hardness by pencil test". 1990.

Norma ASTM D 3721-83. "Standard specification for synthetic red iron oxide pigment". 1990.

Norma ASTM D 3722-82. "Standard specification for natural red and brown iron oxide pigments". 1990.

Norma ASTM D 3724-82. "Standard specification for synthetic brown iron oxide pigment". 1990.

Norma ASTM D 3872-86. "Standard test method for ferrous iron in iron oxides". 1990.

Norma ASTM D 3972-86. "Standard test method for ferrous iron in iron oxides". 1990.

Norma ASTM D 4145-83. "Standard test method for coating flexibility of prepainted sheet". 1983.

Norma ASTM D 4366-87. "Standard test methods for hardness of organic coatings by pendulum damping tests". 1987.

Norma ASTM E 430-78. "Standard test method for measurements of gloss of high-gloss surfases by goniophotometry". 1990.

O'CALLAGHAM M.R. "Mejora de procesos químicos mediante pruebas estadísticas". ION. N° 275. Vol XXIV. 1964. pp: 307-321.

OLOWE A.A., J.M.R. GENIN and P.H. BAVER. "Hyperfine interactions and structures of ferrous hydroxide and geen rust II in sulfated aqueous media". *Hyperfine interactions*. 41. 1988. pp: 501-504.

OLOWE A.A., D. REZEL and J.M.R. "Mechanism of formation magnetite from ferrous hydroxide in aqueous corrosion processes". *Hyperfine Interactions*. 46. 1989. pp: 429-436.

OZAKI, K., et al. "Treatment of Waste from Washing of Iron and steel with Hydroclhoric Acid". Japanese Kokai 48-28395. (April 14, 1973).

PARKER D.H. "Tecnología de los recubrimientos de superficie". *Enciclopedia de la Química Industrial*. Tomo 7. Ed Urmo. 1965.

PARKER D.H. "Tecnología de los recubrimientos de superficies". Ed Urmo. 1970.

PARRISH, W. "Encyclopedia of materials Science and Engineering". Vol 7. Ed Pergamon Press. 1986. pp: 5496-5503.

PETERSON J.C. "Closed Loop system for the treatment of waste pickle liquors" EPA-600/2-77-127, Julio 1977.

PEREZ D. "Caracterización pigmentaria de los productos de oxiprecipitación de lejías ferrosas cloruradas". Departamento de Ingeniería Química. UCM. 1992.

PHELPS, C.W. "Reclamation of Spent Hydrochloric Acid". US 3,502,432 (March 24, 1970).

PLACKETT R.L. and J.P. BURMAN. *Biometrika*. n° 33. Vol 305. 1946.

POURBAIX M. "Atlas of electrochemical equilibria in aqueous solutions". Ed Pergamon Press. 1966.

PRASAD T.P, RAMASASTRY V.V, SURYANARAYANA A and SANT B.R. "Iron oxide pigments: Part II. Methods of preparation of synthetic yellow, black and brown iron oxides". *J. Scient. Ind. Res.* 16. January 1977. pp: 25-30.

PRASAD T.P. and A. SURYANARAYANA. "Oxidation of ferrous sulphate in presence of sodium carbonate". *J. Appl. Chem. Biotechnol.* 23. 1973. pp: 711-715.

PRITCARD A.M., HADDON J.R. and C.W. WALTON. "A study of some products of the corrosion of Fe under hydrothermal conditions using the mösbauer effect". *Corrosion Science*. Vol 11. 1971. pp: 11-23.

QUIN T. C., G. J. LONG, Christopher G. Belson, Stephen Mann and Robert J.P. Williams. "Influence of silicon and phosphorus on structural and magnetic properties of synthetic goethite and related oxides". *Clay and Clays Mineral*. Vol 36. n° 2. 1988. pp: 165-175.

RAMASASTRY V.V., A. SURYANARAYANA, T.P. PRASAD and D.R. SANT. "Iron oxide pigments: Part I. Methods of preparation of synthetic red iron oxide". *J. Scient. Ind. Res.* Vol 35. March 1976. pp: 168-172.

REGAZZONI A.E., G.A. URRUTIA, m.A. BLESA and A.J.G. MAROTO. "Some observations on the composition and morphology of synthetic magnetites obtained by different routes". *J. Inorg. Nucl. Chem.* Vol 43. 1981. pp: 1489-1493.

REICHER, H., et al. "Closed Loop Regeneration of Waste Pickle Liquor". *Iron Steel Eng.*, 52, 5 (May 1975), pp: 47-9.

REYNOLS T.G. "Encyclopedia of chemical technology". Tomo 9. 1978. pp: 881-902.

RITUPER, R. "Procesos de regeneración de baños agotados de decapado. Una técnica limpia y rentable para la protección del Medio Ambiente". *Ingeniería Química*. Julio 1990, pp: 125-29.

ROY P and A.K. MISHRA. "Iron oxidation not coupled to growth in thiobacillus ferroxidans in presence of toxic metals". *J. of Applied Bacterology*. 51. 1981. pp: 387-392.

RUPAY, G.H. and JEWELL, C.J. "The Regeneration of Hydrochloric Acid From Waste Pickle Liquor Using the Keramchemie/Lurgi Fluidized-Bed Reactor System". *CIM Bulletin*. Febraury 1975, pp: 89-93.

RUTHNER, O. "Regeneration of Hydrochloric Acid". *Austrian* 263,481 (July 25, 1968).

SADA E, KUMAZANA H, MAKINO K and GHO H.M. "Size control in the formation of extremely fine goethite particles by oxidation of alkaline suspensions of ferrous hydroxide". *Chem. Ing. Com.* Vol 91. 1990. pp: 225-234.

SAEKI Y, MATSUZAKI R and FUJIWARA S. "Reaction process between iron (II) chloride and oxygen". Vol 51 (12). 1978. p: 3527-3529.

SAENZ C. "Morfología de los productos de oxiprecipitación de disoluciones ferrosas". *Facultad de Ciencias*. 1972.

SAURA J. and DEJOZ R. "Programa de ordenador para la interpretación cuantitativa de difracción de rayos X". Revista Técnica Metalúrgica.

SCHEERSCHMIDT K and HILLEBRAND R. "On some limitations in interpreting electron micrographs". Physica Scripta. Vol 42. 1990. pp: 355-358.

SCHERTMANN U and H. THALMANN. "The influence of (Fe(II)), (Si) and pH on the formation of lepidocrocite and ferrihydrite during oxidation of aqueous FeCl₂ solutions". Clay Minerals. 11. 1976. pp: 189-200.

SCHULZE D.G. and U. SCHERTMANN. "The influence of aluminium on iron oxides: X. Properties of Al-substituted goethite. Clay Mineral. 19. 1984. pp: 521-529.

SEKINE I and T. KATO. "Corrosion protection properties of various ferrite pigmented paint films". J. Oil Colour. Assoc. 70(9). 1987. pp: 256-267.

SHUICHI H and KENSHI K. "Preparation of γ -FeOOH of aerial oxidation of iron (II) chloride solution". Bull. Chem. Soc. Jpn. Vol 49(12). 1976. pp: 3695-3696.

SHUQIU Y, ZHICHUN W and CHIA-YUNG C. "Iron removal from sulfuric acid solutions by solvent extraction with mixtures of extractants". Iron Control Hydrometall. 1986, pp: 335-51.

SLIVA P., BLISS M. and SCHEERTZ B.E. "Quantitative X-Ray analysis of ICPP simulated high alumina calcine". Adv. X-Ray Anal. Vol 28. 1984. pp: 321-330.

SMITH D.K., STERNER S.M and KERRICK D.M. "Multiphase quantitative analysis of colorado oil shales involving overlap of the diffraction peaks". Adv. X-Ray Anal. Vol 27. 1983. pp: 355-362.

SOLER A, A. BODALO y J. SAEZ. "Aplicación del contacto eyector a la oxiprecipitación de disoluciones ferrosas". I. Generalidades y mecanismo global del proceso. Ingeniería Química. Marzo 1977. pp: 153-160.

SOLER A, A. BODALO y J. SAEZ. "Aplicación del contacto eyector a la oxiprecipitación de disoluciones ferrosas". II. Influencia de las variables de operación y ajuste a modelos cinéticos. Ingeniería Química. Abril 1977. pp: 167-175.

SOLER A, A. BODALO y J. SAEZ. "Aplicación del contacto eyector a la oxiprecipitación de disoluciones ferrosas". III. Características químicas y pigmentarias de los precipitados finales. Ingeniería Química. Mayo 1977. pp: 209-222.

SOLER A. y LOPEZ MATEOS F. "Estudio sobre la oxiprecipitación de disoluciones de sulfato ferroso". ION. XXVII. 1967. pp: 1-15.

SOLER A. y LOPEZ MATEOS F. "Estudio sobre la oxiprecipitación de disoluciones de sulfato ferroso". ION. XXVII. 1967. pp: 4-18.

SOLLOVA A, SUBRT J, VINS J, HANOSEX F ZAPLETAL V and TLAKAL J. "Oxidation of ferrous sulphate in neutral and weakly alkaline solutions". Collection Czechoslovak Chem. Commun. Vol 46. 1981. pp: 3049-3056.

SPATER, S.S. "Regeneration of Hydrochloric Acid from Waste Pickle Liquor" Purdue Univ., Eng. Bull., Ext. Ser., 129, Pt. 1(1967),pp: 366-74.

STREET G. "Ferrite component manufacture". Powder Metallurgy. Vol. 25 N° 3. 1982. pp: 173-175.

STOCK E. "Manual para la industria de lacas y pinturas". Ed Reverté, S.A. 1962.

STUMM W. and FREDLEE G. "Oxygenation of ferrous iron". *Industrial and Engineering Chemistry*. Vol 53. n° 2. February 1961. pp: 143-146.

SUBRT J, SOLLOVA A, HANOUSEK F and PETRINA A. "Preparation of α -Fe₂O₃ (hematite) by oxidation precipitation of aqueous solutions of iron (II) sulphate". *Collection. Czechoslovak. Chem. Commun.* Vol 49. 1984. pp: 2478-2485.

STORCH J.M. "Introducción al método factorial para diseño y análisis de experimentos". *B.C.E. Revista de química industrial.* Julio-Agosto. Vol 7. n° 75. 1974. pp: 5-66.

SUGIMOTO T and E MATIJEVIC. "Formation of uniform spherical magnetite particles by crystallization from ferrous hydroxide gels". *J. Colloid Interface Science.* Vol 74. n° 1. March 1980. pp: 227-243.

SURYNARAYANA A., V.V. RAMASASTRY, T.P.PRASAD and B.R. SANT. "Iron oxide pigments. Part II. Methods for preparation of synthetic yellow, black and brown iron oxides". *J. Scient. Ind. Res.* Vol 36. January 1977.

SWANIMATHANK, SUBRAMANIAN C and SRIDHAR R. "The pressure oxidation of acidic FeCl₂ solution with oxygen". *Hydrometallurgy*, 6, 3-4. 1981. pp: 339-346.

SWANY M.S.R and T.P PRASAD. "Thermal decomposition of iron (II) sulphate heptahydrate in the presence of alkali metal carbonates". *J. of Thermal Analysis.* Vol 25. 1982. pp: 347-354.

SWANY M.R.S., T.P. PRASAD and B.R. SANT. "Thermal analysis of ferrous sulphate heptahydrate in air". Part II. The oxidation decomposition path. *J. of Thermal Analysis.* 16. 1979. pp: 471-478.

SWANY M.R.S. and T.P. PRASAD. "Thermal decomposition of iron (II) sulphate in air". Part IV. Heats of reaction and heats of formation. J. of Thermal Analysis. 20. 1981. pp: 101-105.

SWANY M.R.S., and T.P. PRASAD. "Thermal analysis of iron (II) sulphate heptahydrate in air". Part V. Thermal decomposition of hydroxy and oxysulphates. J. of thermal Analysis. Vol 20. 1981. pp: 107-114.

SWANY M.S.R and T.P. PRASAD. "Thermal decomposition of iron (II) sulphate heptahydrate in air in the presence of basic beryllium carbonate". J. of Thermal Analysis. 1982. pp: 355-358.

SWANY M.R.S. and T.P. PRASAD. "Kinetics of the thermal decomposition of Iron(II) sulphate heptahydrate in air". Thermochemica Acta. 62. 1983. pp: 229-236.

TAMAURA Y and GYONG S C. "The Fe₃O₄-formation by the ferrite process: oxidation of the reactive Fe(OH)₂ suspension induced by sucrose". Water Research. Vol 12. 1979. pp: 21-31.

TAMAURA Y, RASYID O and KATSURA T. "Formation of a Chromium-bearing ferrite, Cr_{0.42}Fe_{2.56}O_{4.00}, in aqueous suspension by nitrate oxidation". J. Chem. Soc. Dalton. 1980. pp. 2125-2128.

TAMAURA Y and KATSURA T. "Formation of Lead-bearing ferrite in aqueous suspension by air oxidation". J. Chem. Soc. Dalton. 1980. pp: 825-828.

TAMAURA Y, BUDUAN P and KATSURA T. "Study on the oxidation of iron(II) ion during the formation of Fe₃O₄ and α -FeO(OH) by air oxidation of Fe(OH)₂ suspensions". J. Chem. Soc. Dalton Trans. 1981. pp: 1807-1811.

TAMAURA Y., ITO K. and KATSURA T. "Transformation of γ -FeO(OH) to Fe₃O₄ by Adsorption of Iron(II) ion on γ -FeO(OH)". J. Chem. Soc. Dalton Trans. 1983. pp: 1980-1983.

TAMAURA Y., YOSHIBA T. and KATSURA T. "The synthesis of green rust II (Fe^{III}-Fe^{II}) and its spontaneous transformation into Fe₃O₄". Bull. Chem. Soc. Jpn, 57. 1984. pp: 2411-2416.

TAMAURA Y, ITO K AND KATSURA T. "Transformation of γ -FeOOH to Fe₃O₄ by adsorption of iron (II) on γ -FeOOH". J. Chem.Soc. Dalton, Trans. 1986. pp: 189-194.

TAMAURA Y, SATURNO M, YAMADA K and KATSURA T. "The transformation of γ -FeO(OH) to Fe₃O₄ and Green rust II in an aqueous solution". Bull. Chem. Soc. Jpn, 57. 1984. PP: 2417-2421.

TAKADA, S. "Processing spent pickling acid to recover hydrochloric acid and iron oxide". Japanese 49-10600. (March 12. 1974).

TAKAHATA, T., et al. "Recovering Pure Iron from a Waste Hydrochloric Acid Pickling Liquor". Japanese 50-7539 (March 26, 1975).

TAYLOR, J.C. "Continuous Regeneration of Hydrochloric Acid Pickle Liquors". Treat., Recycle Disposal Wastes, Natl. Conf. Chem. Eng, 3rd, T10-T12 (1975).

TAYLOR R.M, U. SCHEERTMANN. "The influence of aluminium on iron oxides. Part I. The influence of Al on Fe oxides formation from Fe(II) system". Clays.Clay.Minerals. Vol 26. 1978. pp: 373-383.

THORSEN, T., et al. "Regeneration of Spent Pickle Liquor". Int. Scand. Congr. Chem. Eng., (Proc.), D, I, Jan. 28-30, 1974, 1-10.

VAN WEERT, G., et al. "Treatment of Ferrous Chloride Liquors in the Falconbridge Fluid-Bed Hydrolyzer". CIM Bull., 68, 753 (January 1975), 87-95.

VAUX W.G. "Calculating flow through gas rotameters". Chem. Eng. December 1. 1980. pp: 119-120.

VHLING, H. "Corrosión y control de la corrosión". Ed Urmo, S.A. 1979.

VIAN A, LOPEZ F. SAENZ C. "Morfología de los productos de oxiprecipitación de las disoluciones ferrosas". ION. Vol XXXII. Octubre 1972. pp: 383-393.

VIAN A, LOPEZ F. SAENZ C. "Morfología de los productos de oxiprecipitación de las disoluciones ferrosas". ION. Vol XXXII. Noviembre 1972. pp: 651-657.

VON LINDE, R. "A Method for Recovering Iron from Spent Hydrochloric Acid Pickle Liquor". British 1,119,475 (July 22, 1970).

WATSON J.H.L. "Particle size determinations with electron microscope". Anal. Chem. Vol 20. June 1948. pp: 576-584.

WELLS A.F. "Structural inorganic chemistry". Oxford university press. 1962. 3^a Edición.

WILLIAMS P.P. "Direct quantitative diffractometric analysis". Anal. Chem. Vol 31. Nov 1959. pp: 1842-1844.

WOODALL-DUCKHAM. "Hydrochloric Acid by the Hidrolysis of Metal Chlorides". Brit. Chem. Eng. (November 1969),pp: 91.

WURMBAUER. "A process for regeneration of Spent hydrochloric pickle acid". Wire Industry. January 1978. 43-45.

ZAHURUL KARIM. "The influence of Al, pH and temperature on the formation of iron hydrous oxides during oxidation of FeCl₂ solution". J. of Bangladesh Academy of Sciences. Vol 8. n° 1. 1984. pp: 1-8.

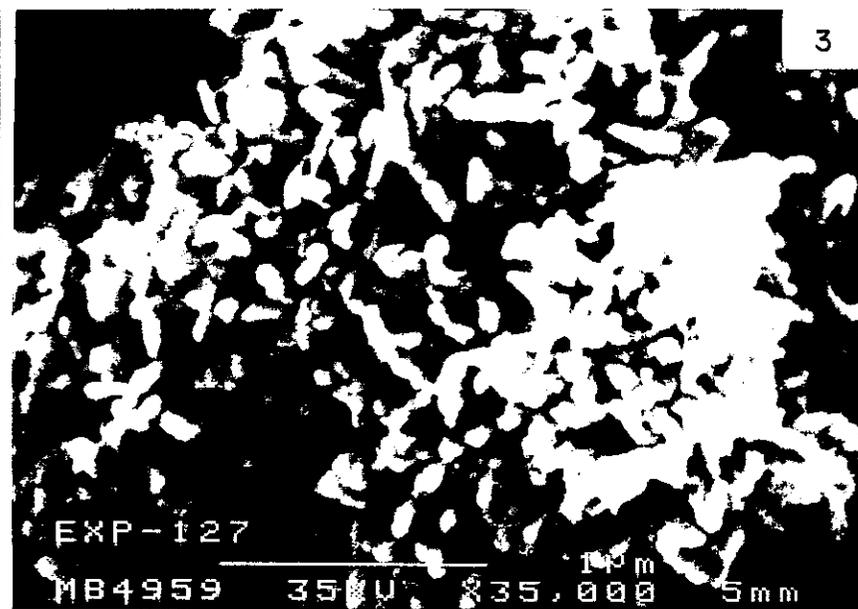
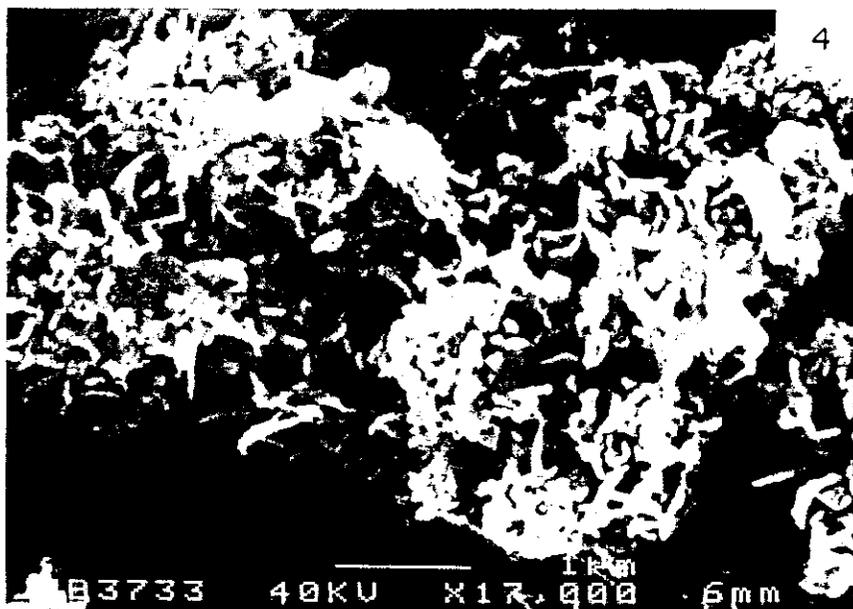
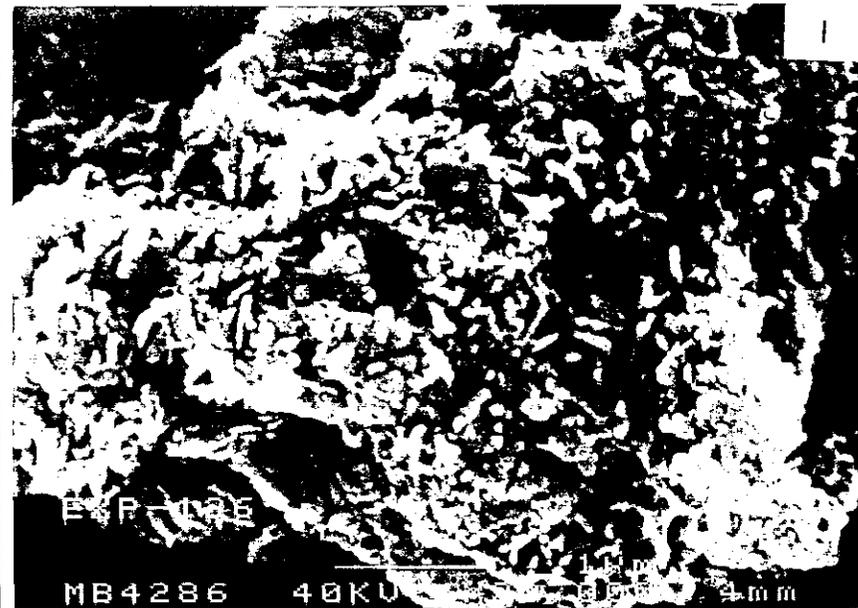
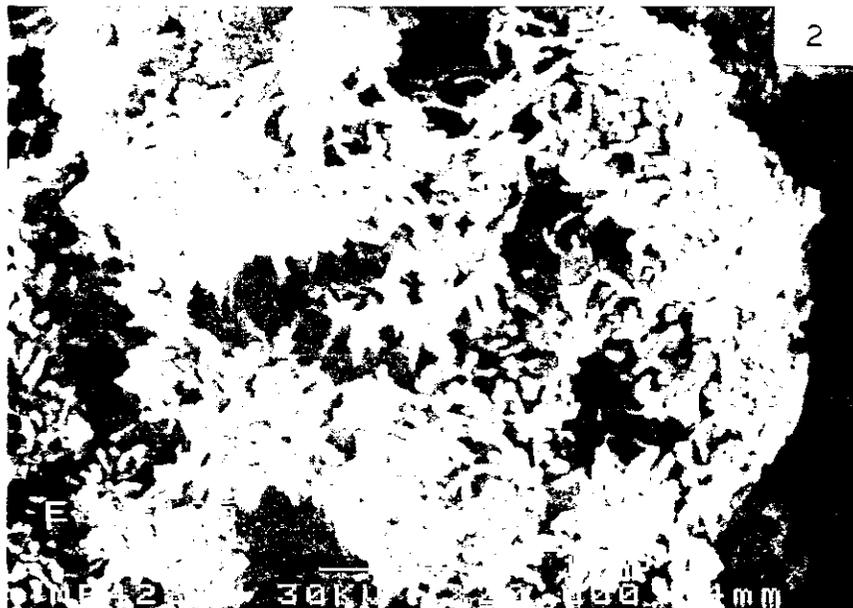
ANEXO I.

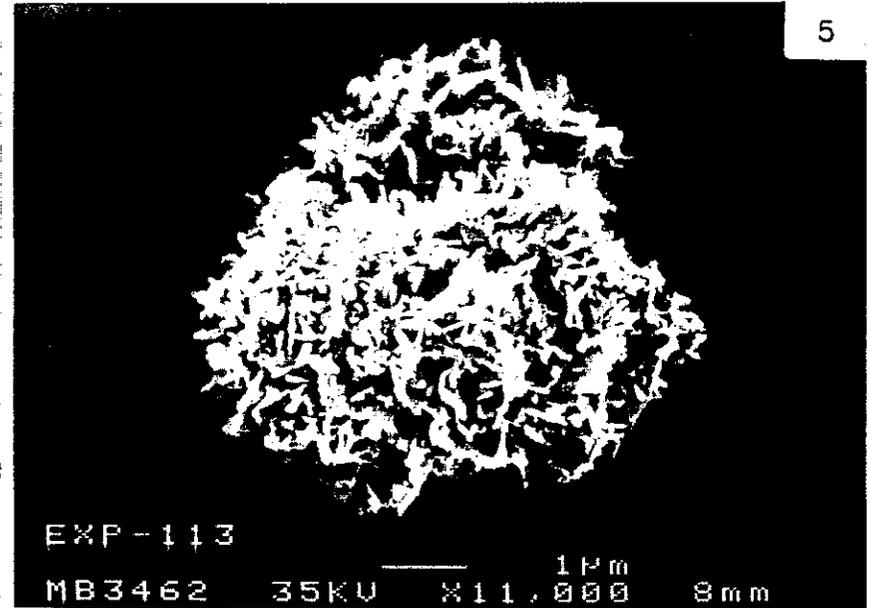
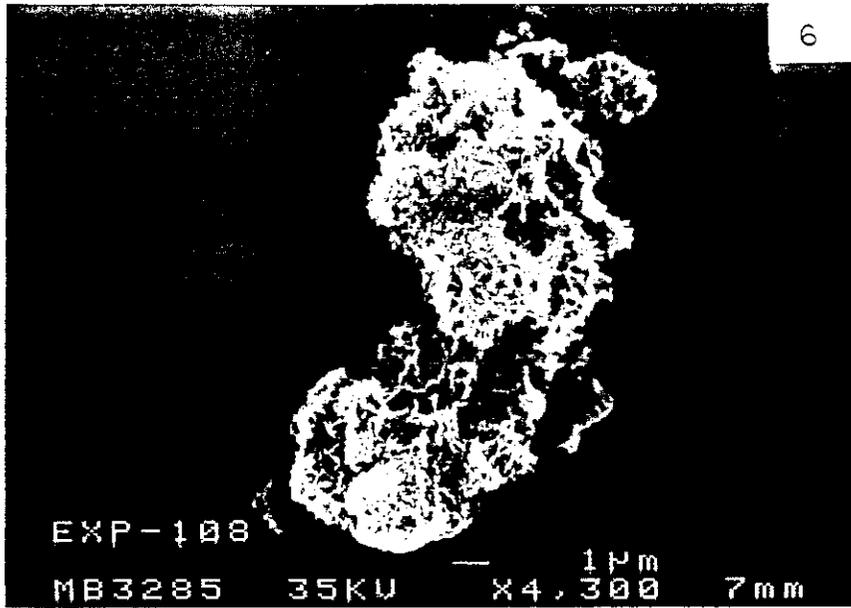
En el presente anexo se presentan las fotografías obtenidas sobre los precipitados estudiados, se numeran para distinguir las condiciones en que se han obtenido; así mismo se incluyen las correspondientes a los pigmentos comerciales de referencia. Las condiciones de obtención se recogen en el índice de la página siguiente.

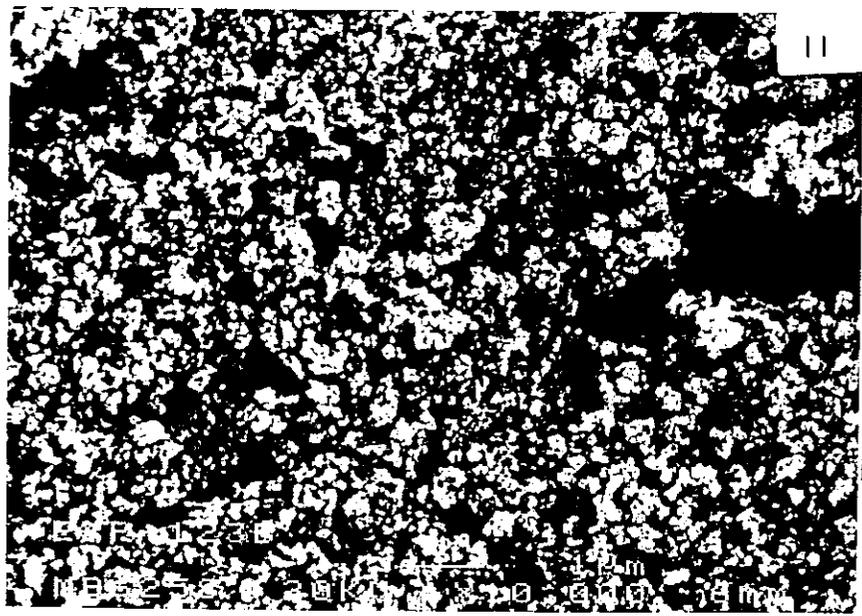
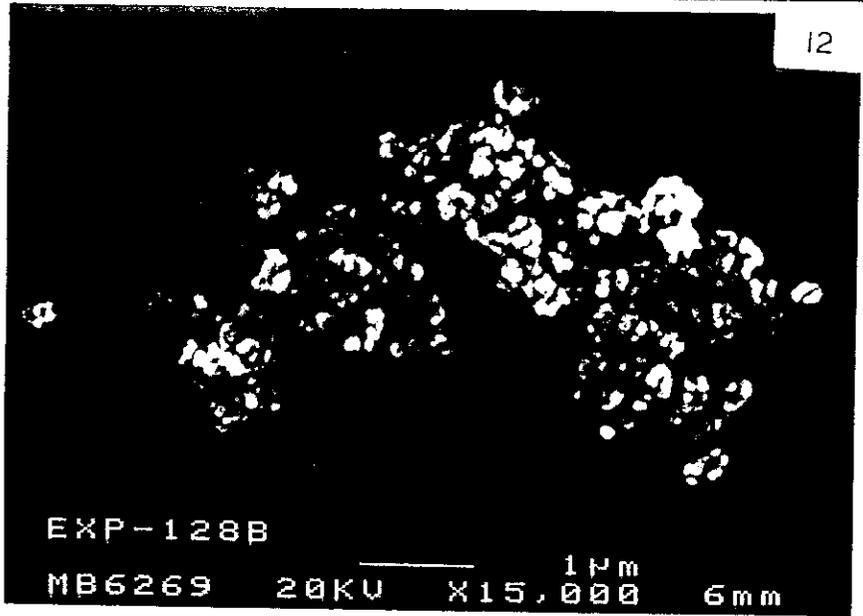
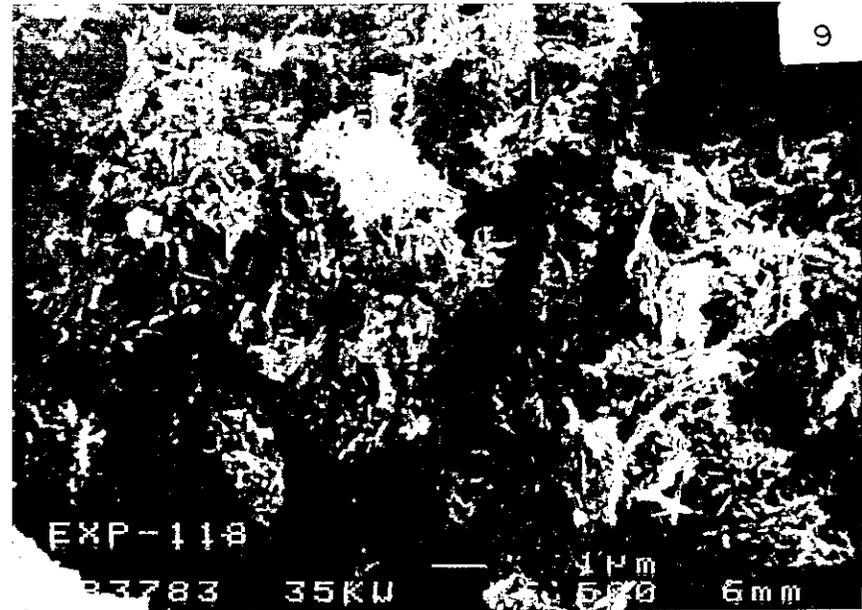
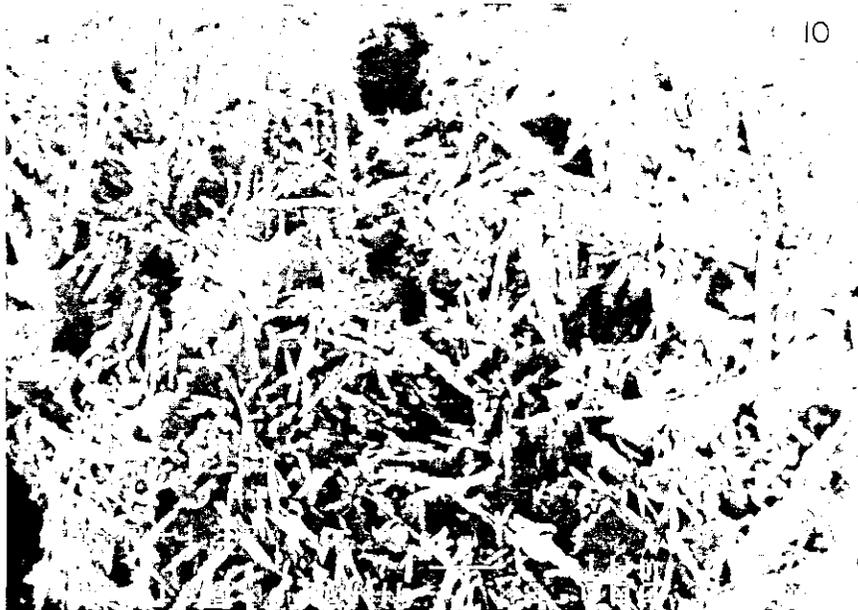
INDICE DE MICROGRAFIAS.

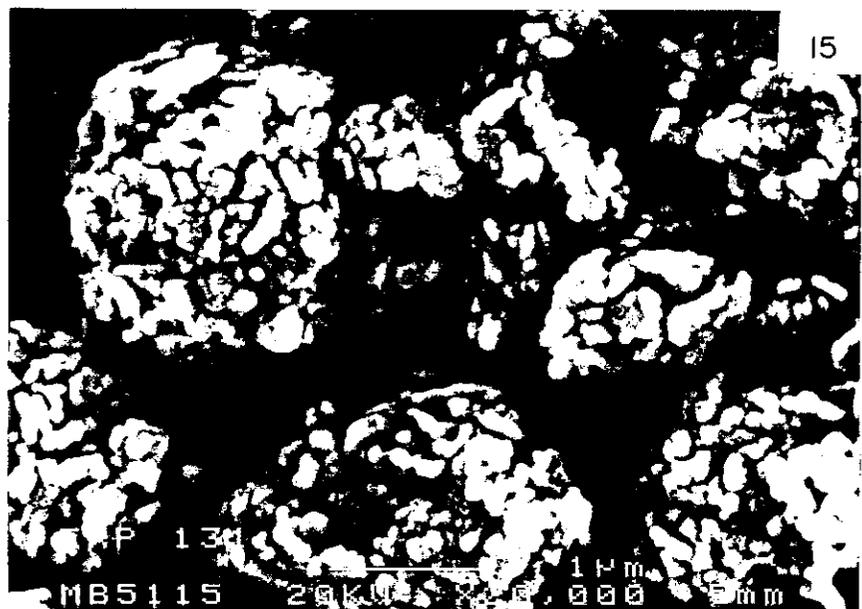
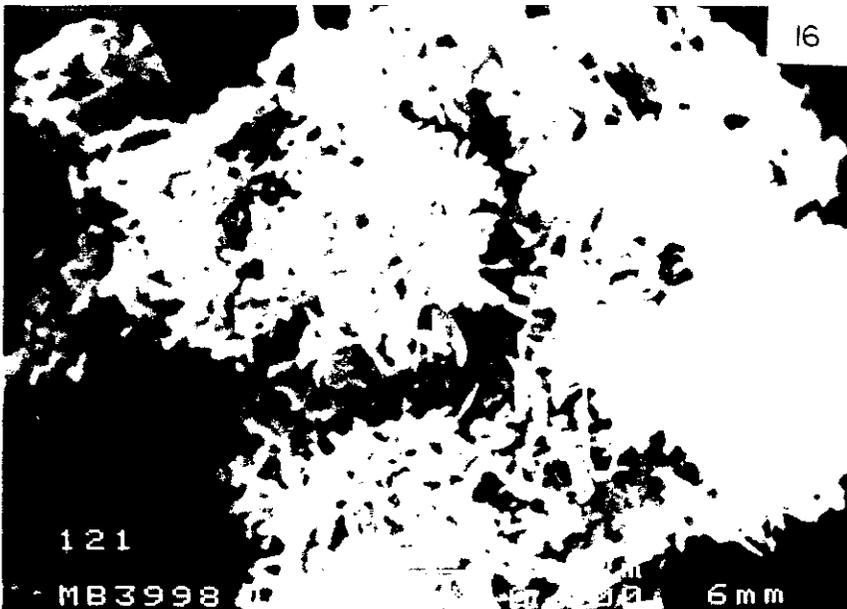
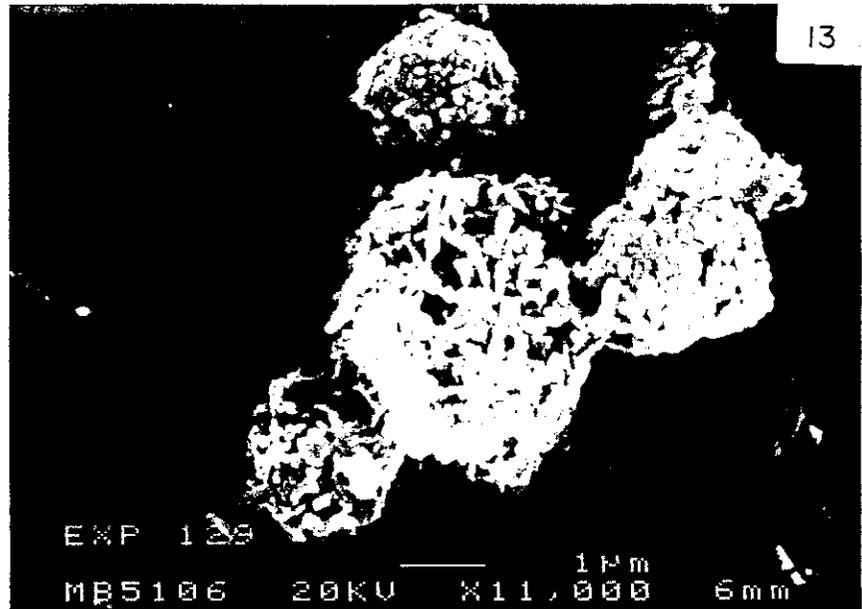
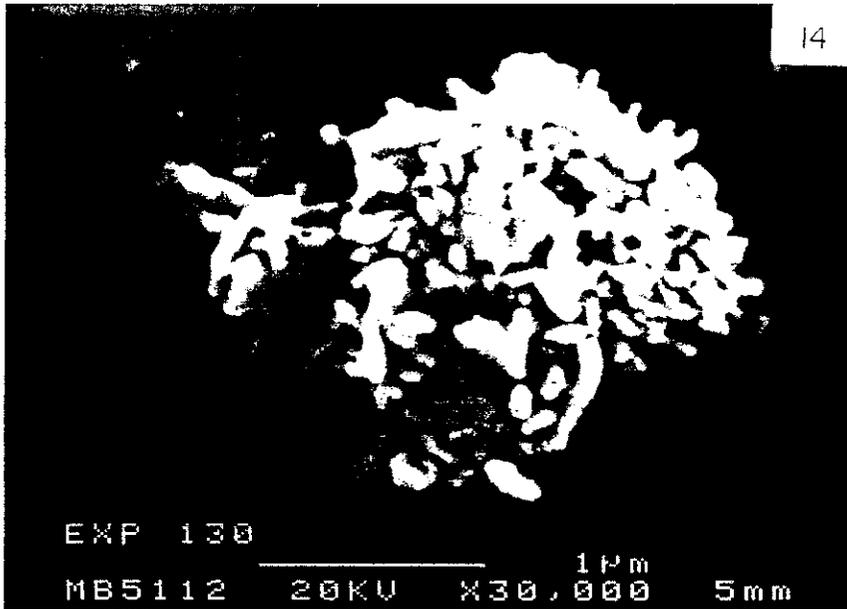
- 1.- Micrografía del precipitado obtenido a 20° C; pH= 4,5; 500 rpm.
- 2.- Micrografía del precipitado obtenido a 20° C; pH= 4,5; 750 rpm.
- 3.- Micrografía del precipitado obtenido a 20° C; pH= 4,5; 1000 rpm.
- 4.- Micrografía del precipitado obtenido a 20° C; pH= 5; 500 rpm.
- 5.- Micrografía del precipitado obtenido a 20° C; pH= 5; 750 rpm.
- 6.- Micrografía del precipitado obtenido a 20° C; pH= 5; 1000 rpm.
- 7.- Micrografía del precipitado obtenido a 20° C; pH= 5,5; 500 rpm.
- 8.- Micrografía del precipitado obtenido a 20° C; pH= 5,5; 750 rpm.
- 9.- Micrografía del precipitado obtenido a 20° C; pH= 5,5; 1000 rpm.
- 10.- Micrografía del precipitado obtenido a 20° C; pH= 6; 500 rpm.
- 11.- Micrografía del precipitado obtenido a 20° C; pH= 6; 750 rpm.
- 12.- Micrografía del precipitado obtenido a 20° C; pH= 6; 1000 rpm.
- 13.- Micrografía del precipitado obtenido a 45° C; pH= 4; 500 rpm.
- 14.- Micrografía del precipitado obtenido a 45° C; pH= 4; 750 rpm.
- 15.- Micrografía del precipitado obtenido a 45° C; pH= 4; 1000 rpm.
- 16.- Micrografía del precipitado obtenido a 45° C; pH= 4,5; 500 rpm.
- 17.- Micrografía del precipitado obtenido a 45° C; pH= 4,5; 750 rpm.
- 18.- Micrografía del precipitado obtenido a 45° C; pH= 4,5; 1000 rpm.
- 19.- Micrografía del precipitado obtenido a 45° C; pH= 5; 500 rpm.
- 20.- Micrografía del precipitado obtenido a 45° C; pH= 5; 750 rpm.
- 21.- Micrografía del precipitado obtenido a 45° C; pH= 5; 1000 rpm.
- 22.- Micrografía del precipitado obtenido a 45° C; pH= 5,5; 500 rpm.
- 23.- Micrografía del precipitado obtenido a 45° C; pH= 5,5; 750 rpm.
- 24.- Micrografía del precipitado obtenido a 45° C; pH= 5,5; 1000 rpm.
- 25.- Micrografía del precipitado obtenido a 45° C; pH= 6; 500 rpm.
- 26.- Micrografía del precipitado obtenido a 45° C; pH= 6; 750 rpm.
- 27.- Micrografía del precipitado obtenido a 45° C; pH= 6; 1000 rpm.
- 28.- Micrografía del precipitado obtenido a 70° C; pH= 4; 500 rpm.
- 29.- Micrografía del precipitado obtenido a 70° C; pH= 4; 750 rpm.
- 30.- Micrografía del precipitado obtenido a 70° C; pH= 4; 1000 rpm.

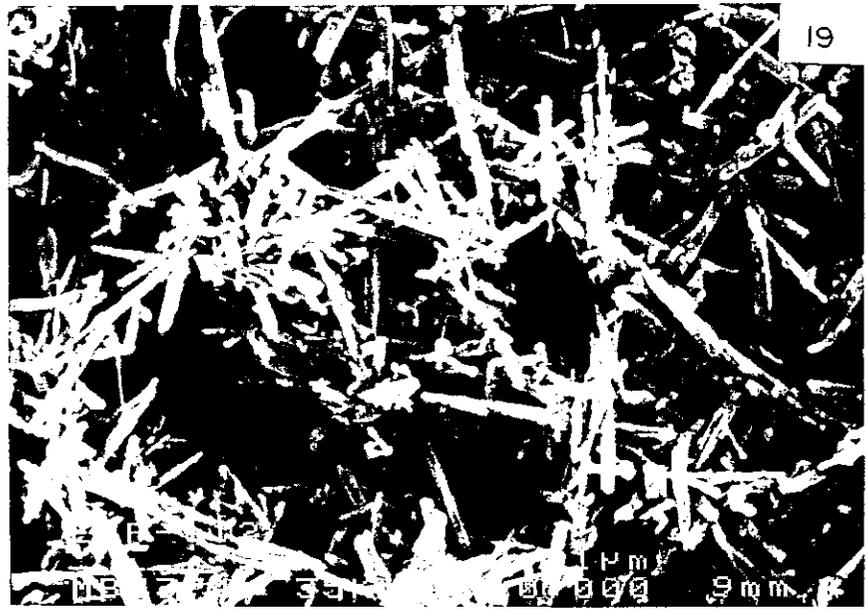
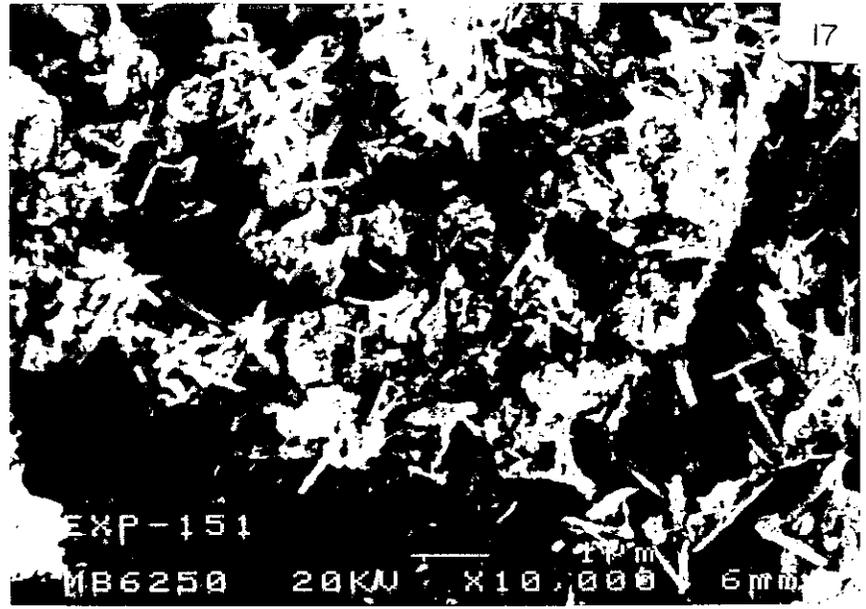
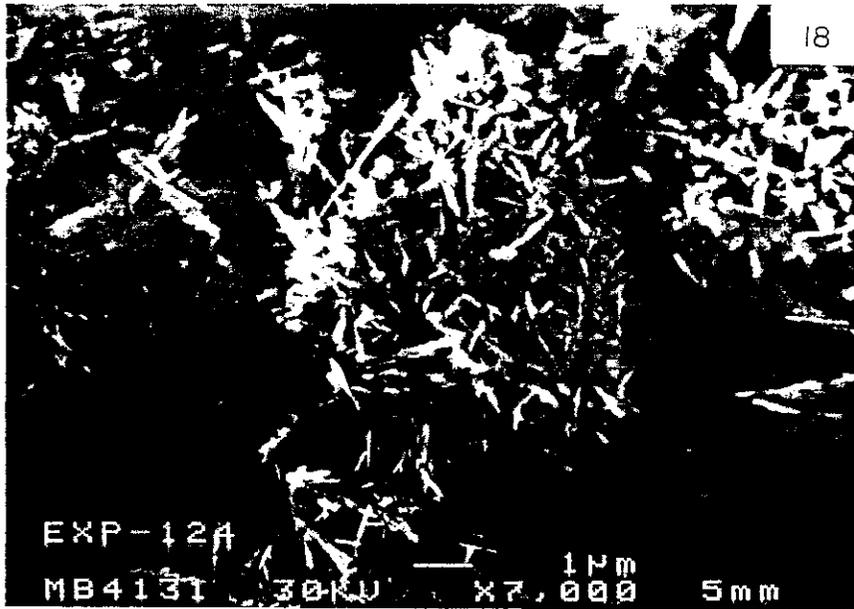
- 31.- Micrografía del precipitado obtenido a 70° C; pH= 4,5; 500 rpm.
- 32.- Micrografía del precipitado obtenido a 70° C; pH= 4,5; 750 rpm.
- 33.- Micrografía del precipitado obtenido a 70° C; pH= 4,5; 1000 rpm.
- 34.- Micrografía del precipitado obtenido a 70° C; pH= 5; 500 rpm.
- 35.- Micrografía del precipitado obtenido a 70° C; pH= 5; 750 rpm.
- 36.- Micrografía del precipitado obtenido a 70° C; pH= 5; 1000 rpm.
- 37.- Micrografía del precipitado obtenido a 70° C; pH= 5,5; 500 rpm.
- 38.- Micrografía del precipitado obtenido a 70° C; pH= 5,5; 750 rpm.
- 39.- Micrografía del precipitado obtenido a 70° C; pH= 5,5; 1000 rpm.
- 40.- Micrografía del precipitado obtenido a 70° C; pH= 6; 500 rpm.
- 41.- Micrografía del precipitado obtenido a 70° C; pH= 6; 750 rpm.
- 42.- Micrografía del precipitado obtenido a 70° C; pH= 6; 1000 rpm.
- 43.- Micrografía del pigmento rojo comercial.
- 44.- Micrografía del pigmento amarillo comercial.
- 45.- Micrografía del pigmento pardo comercial.
- 46.- Micrografía del pigmento negro comercial.

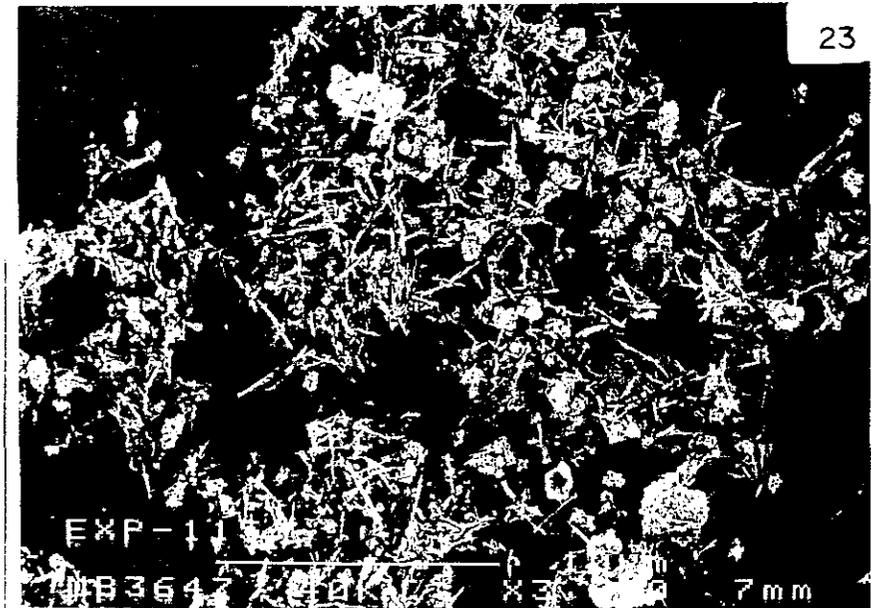
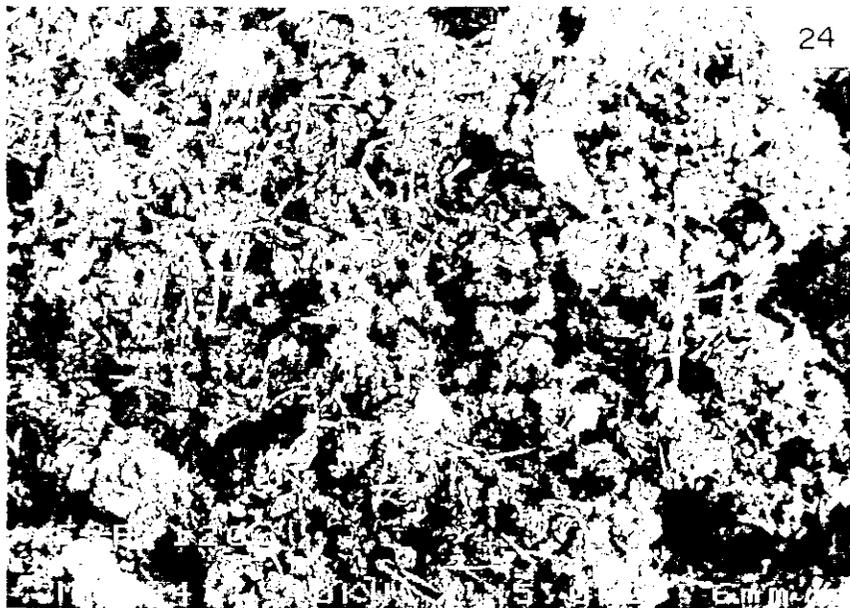
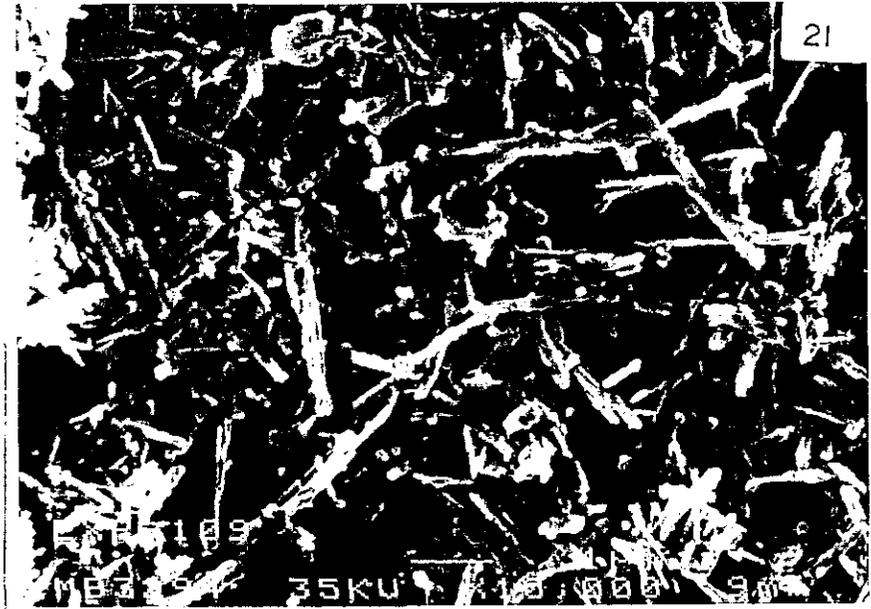
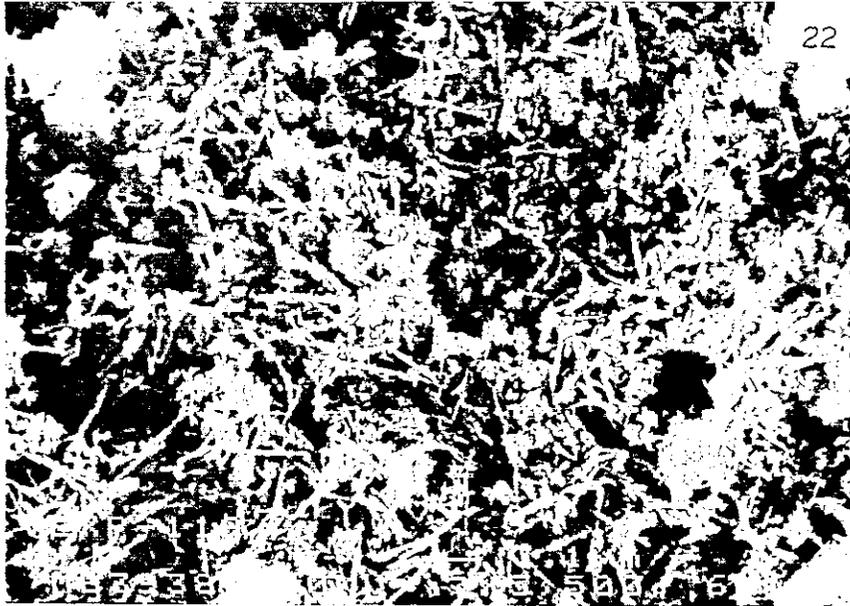


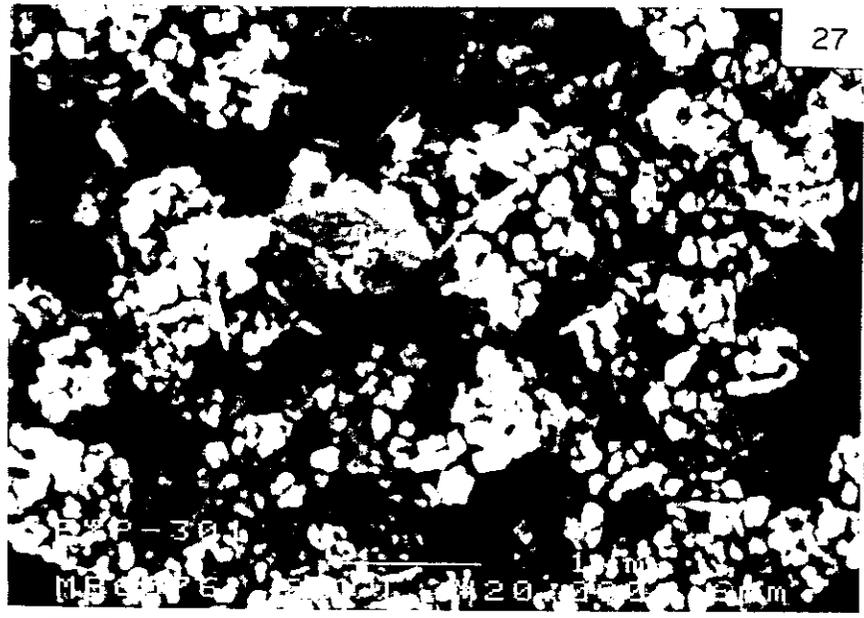
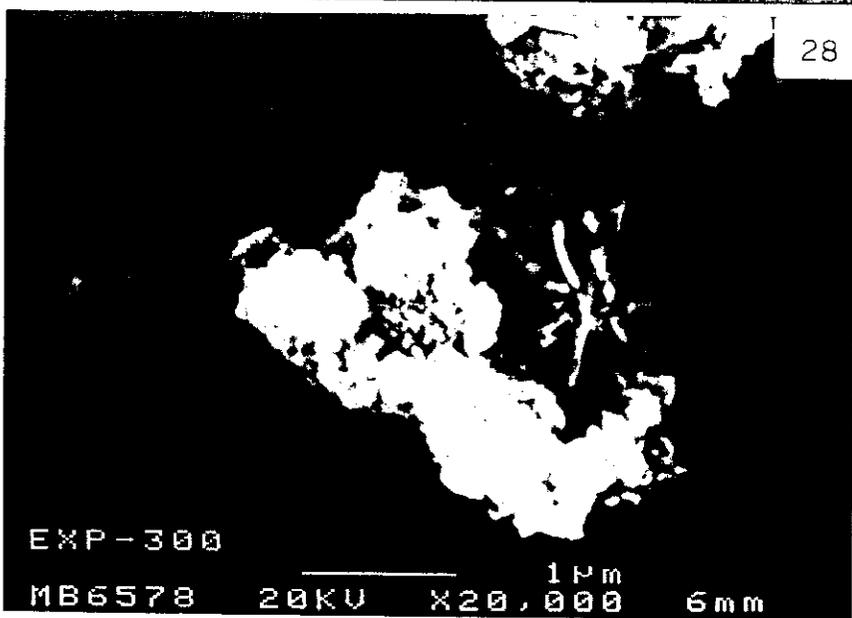
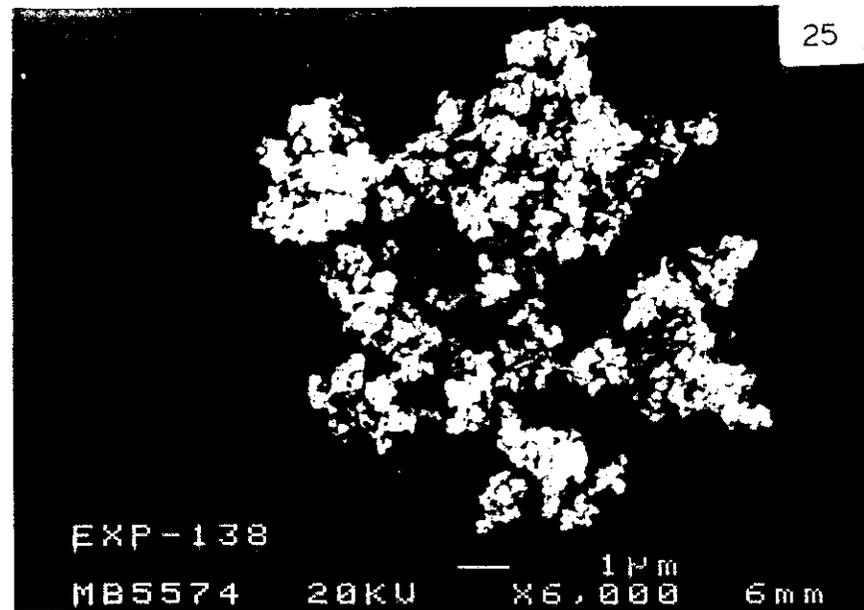
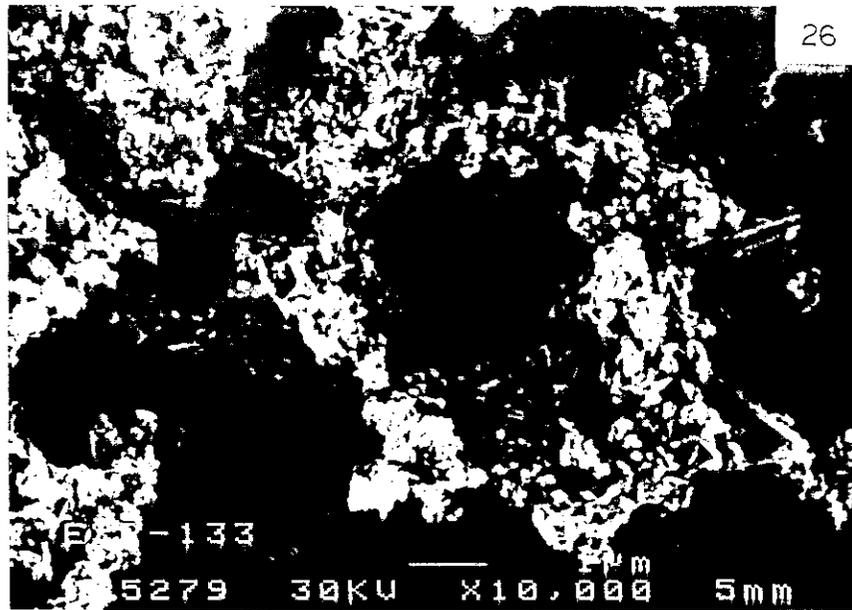


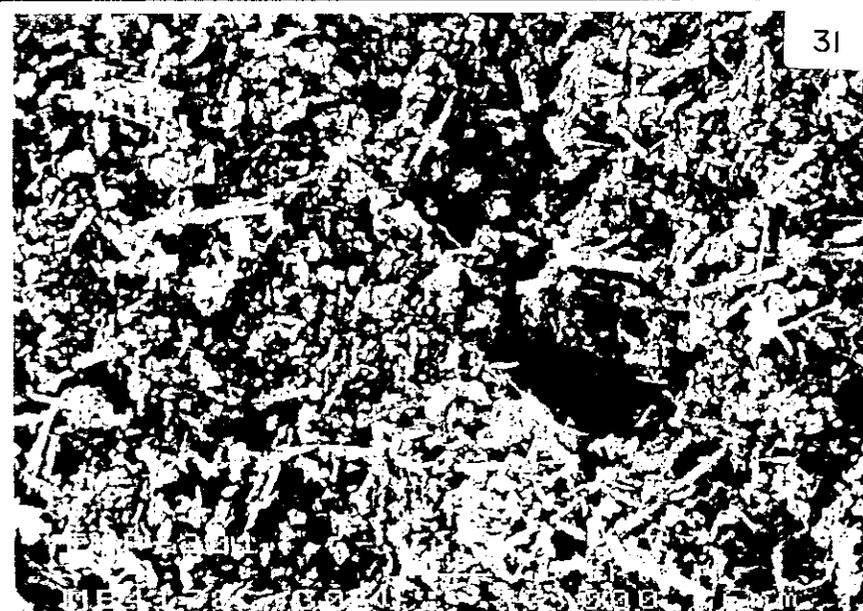
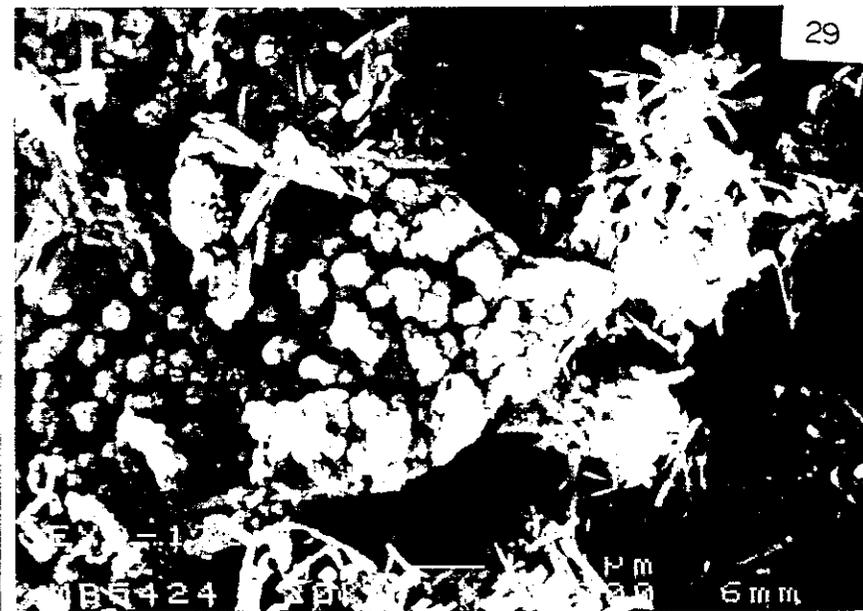
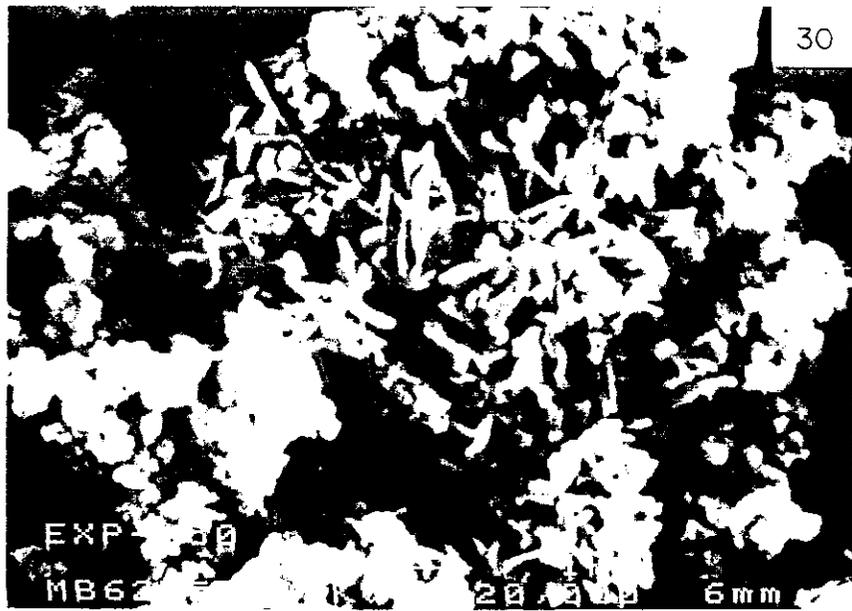


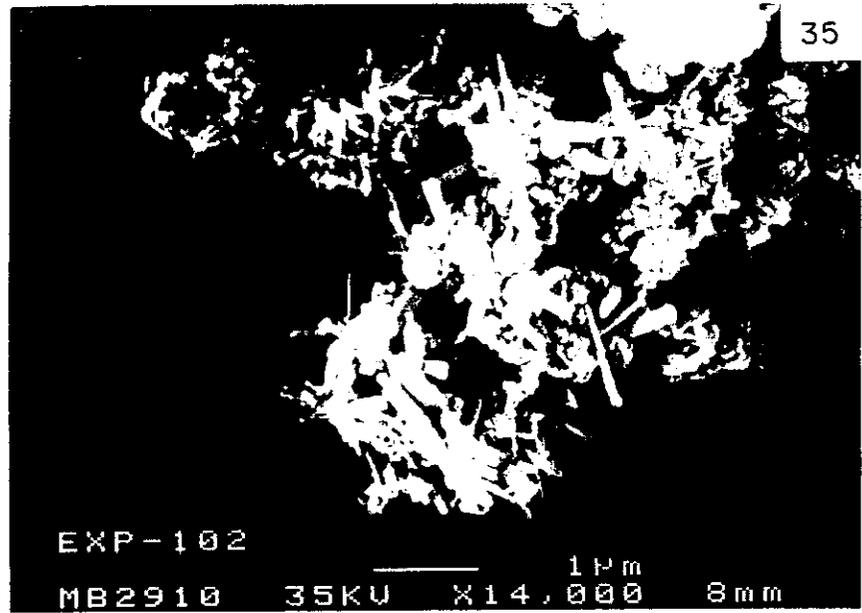
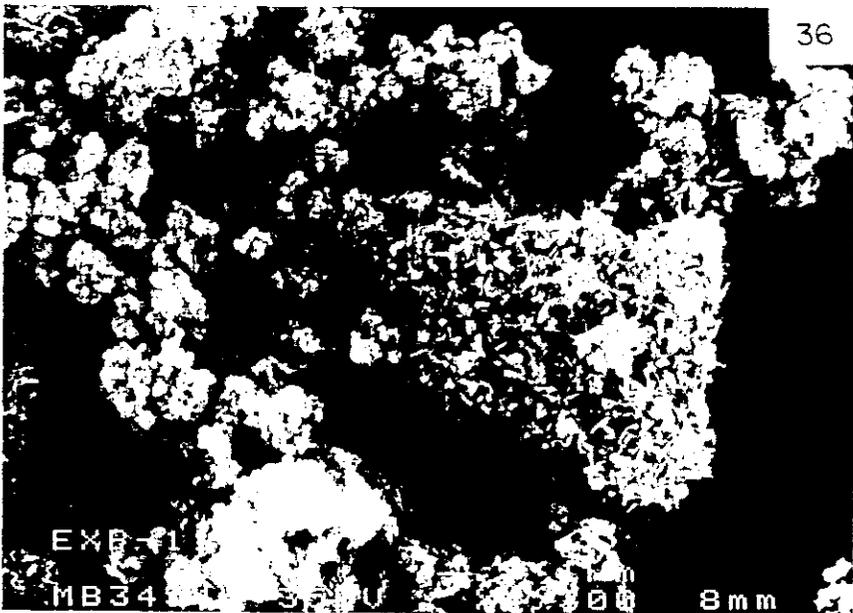
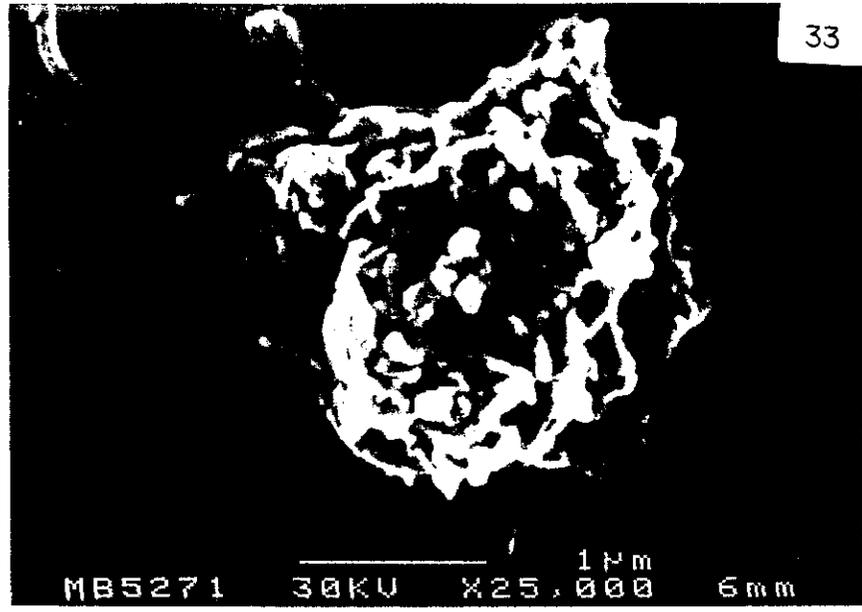
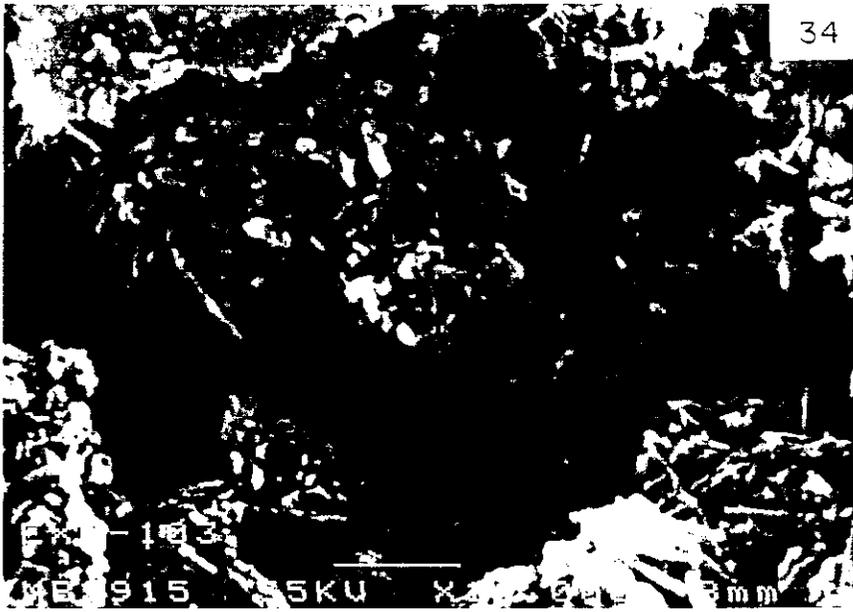


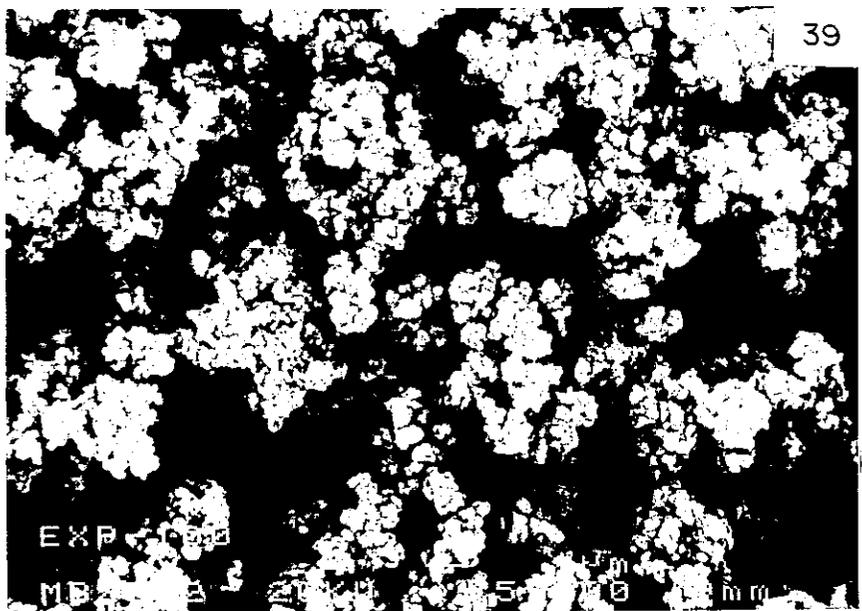
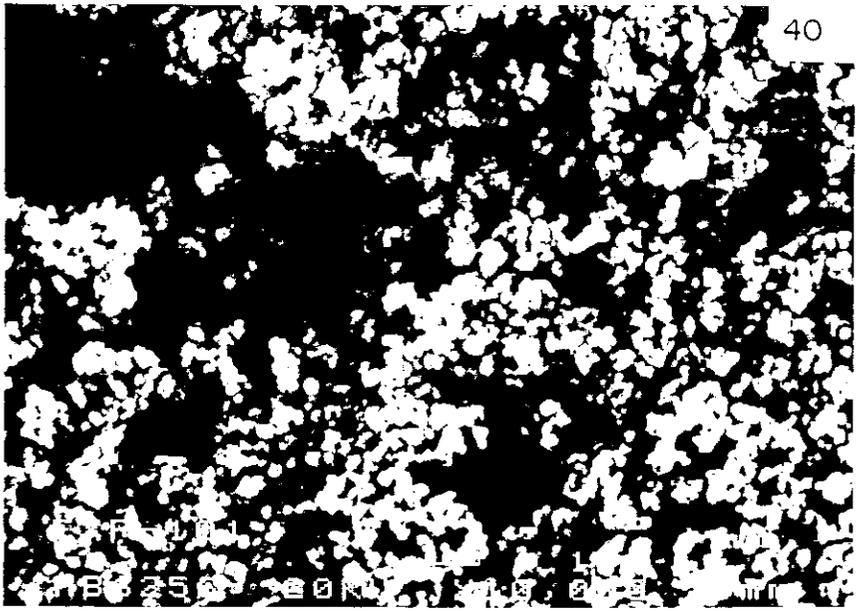
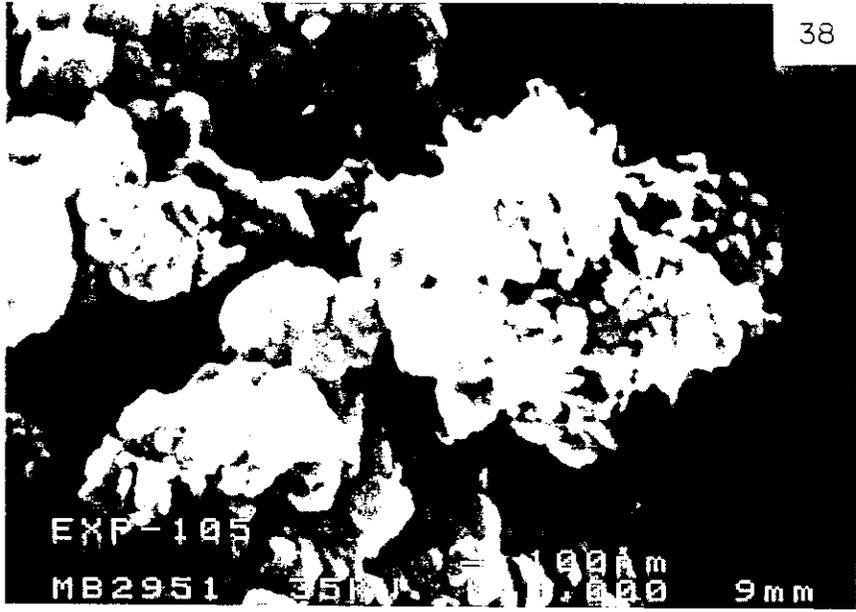


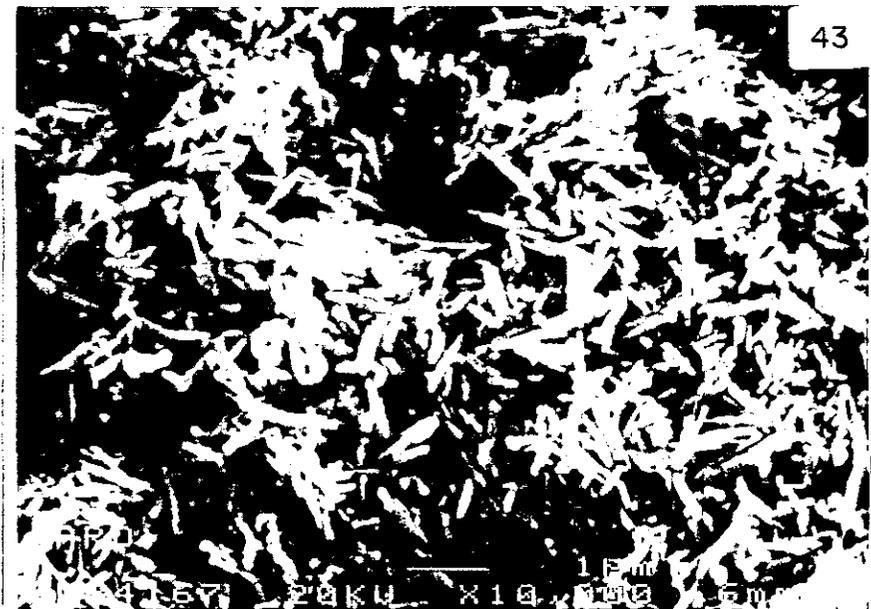
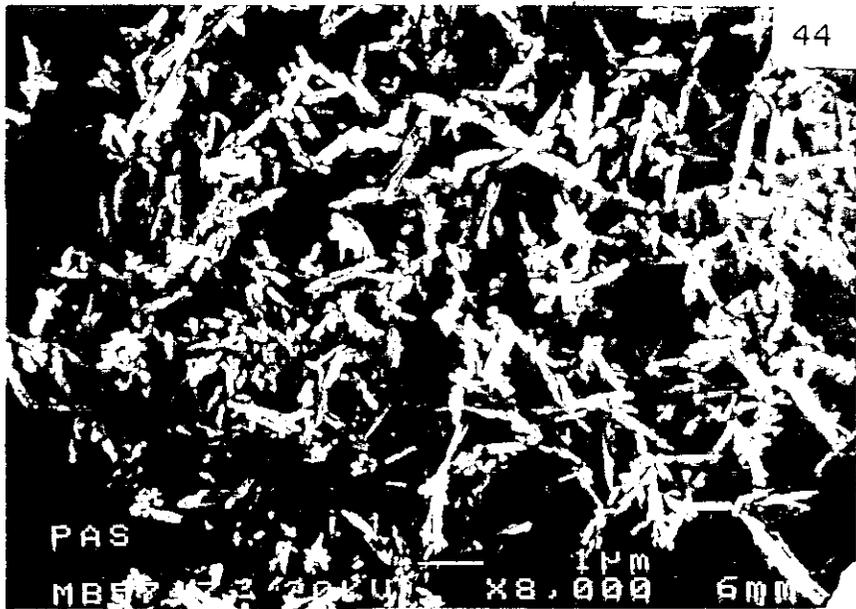
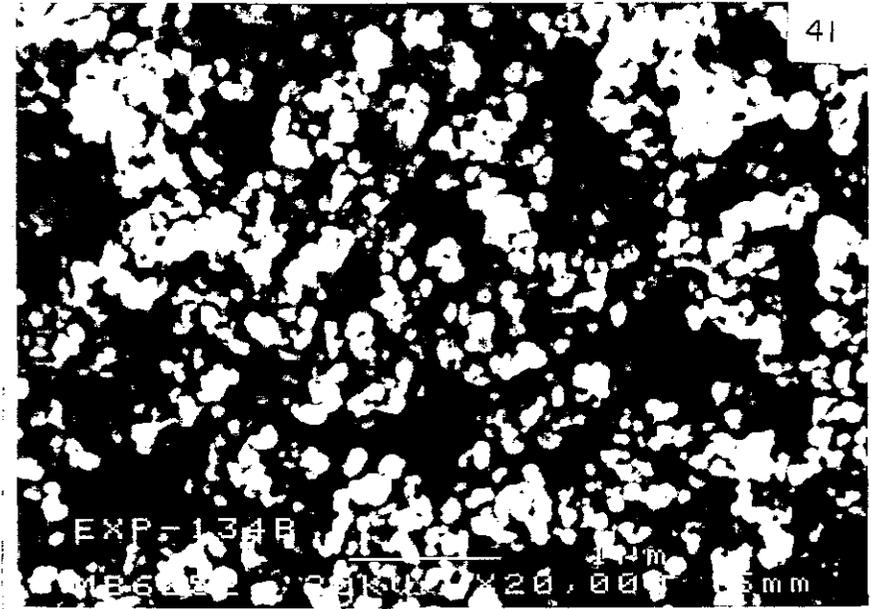
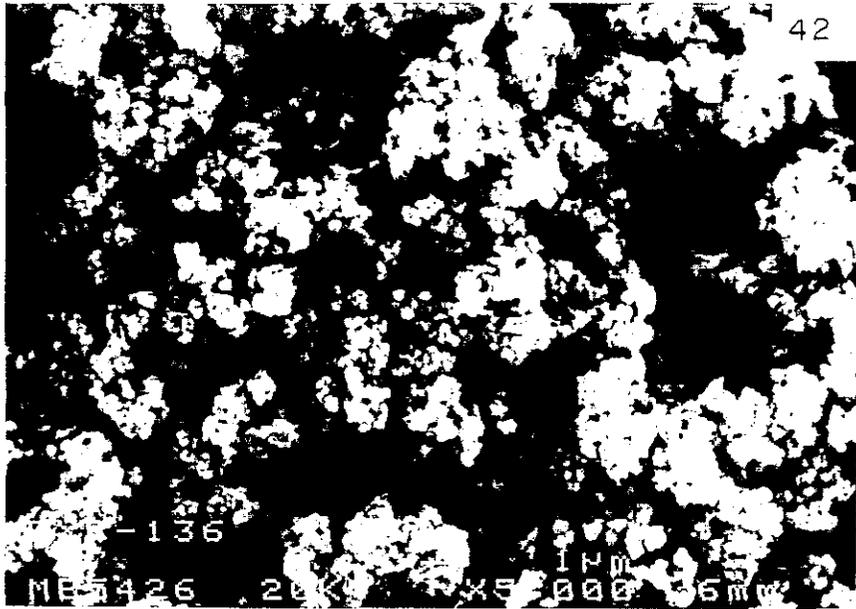


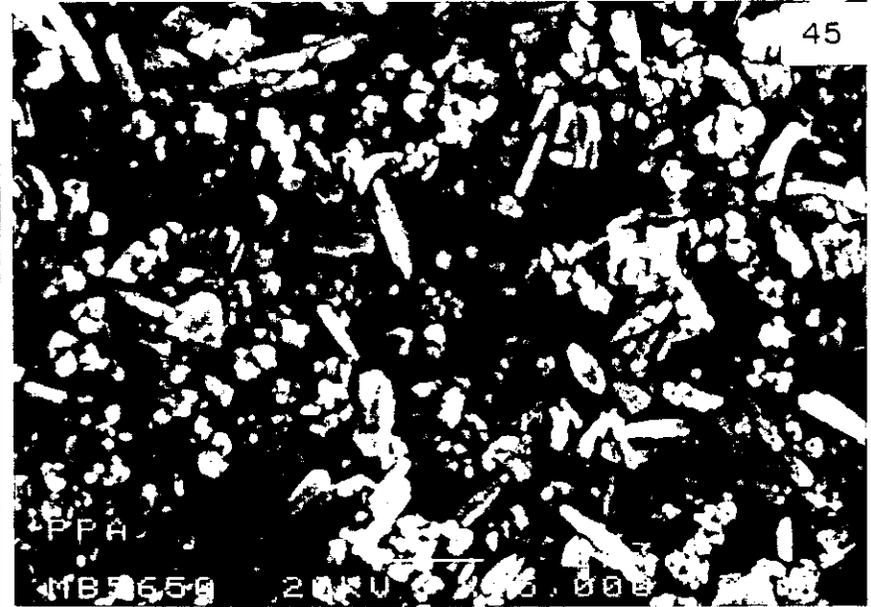
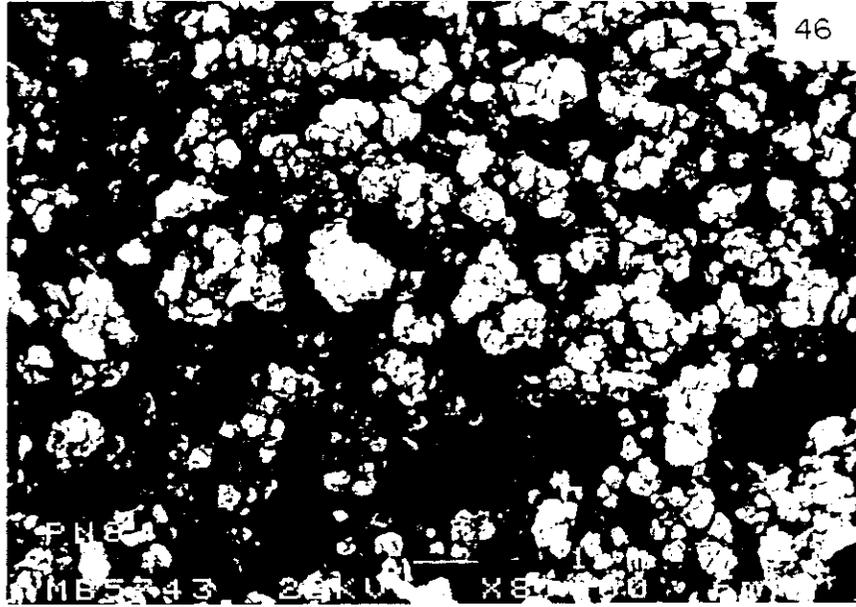












ANEXO 2

En este anexo se recoge el listado del programa de ordenador utilizado para integrar el área que encierra el difractograma. Así mismo se explica cómo funciona dicho programa.

PROGRAMA DE ORDENADOR PARA CALCULAR INTEGRALES.

El siguiente programa de ordenador, realizado en GWBasic, permite calcular la integral que define el perfil del difractograma. El programa lee los datos recogidos en un fichero con extensión "dat". La elección del fichero de lectura se introduce directamente en el listado del programa cambiando en cada caso el nombre del fichero de lectura.

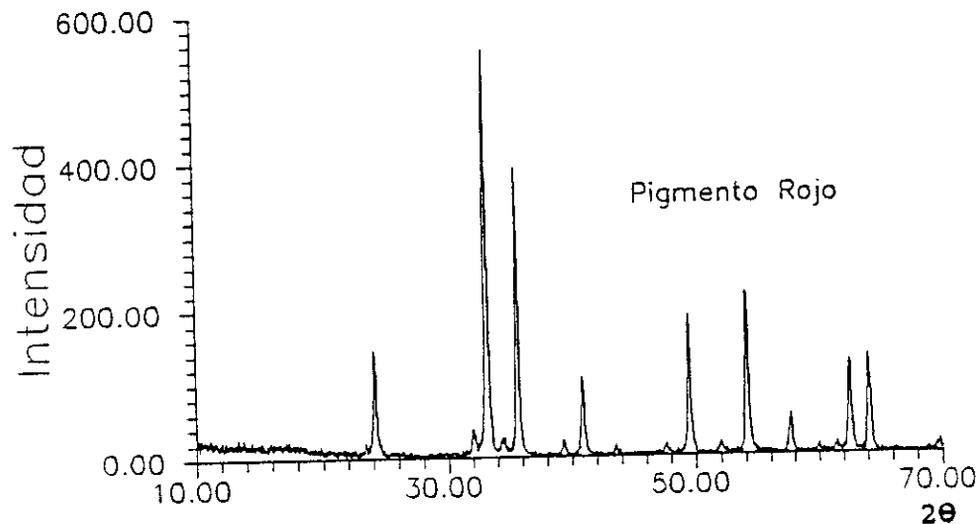
Los datos recogidos en el difractómetro presentan una extensión inadecuada; extensión "tdx", con lo que previamente, usando otro programa, se ha transformado esta extensión a la deseada.

```
10 OPEN "I",#1, "nombre del fichero"
20 INPUT #1, X,Y
30 N=0
40 WHILE NOT EOF(1)
50 N=N+1
60 INPUT #1, X,Y
70 WEND
80 PRINT "NUMERO DE DATOS=";N
90 CLOSE #1
100 OPEN "I", #1, "nombre del fichero"
110 DIM G(N)
120 DIM O(N)
130 R=G(N-1)
140 T=O(N-1)
150 FOR I=0 TO N-1
160 INPUT #1, G(I),O(I)
170 NEXT I
180 FOR I=0 TO N-2
190 H=(O(I)+O(I+1))/2
200 B=(G(I+1)-G(I))*H
210 U=U+B
220 NEXT I
230 PRINT "AREA=";U
240 END
```

Durante el barrido entre 10 y 70 grados se recogen 1200 datos. De esta forma podemos calcular el área que describe la intensidad total para poder realizar el cálculo de cristalinidad.

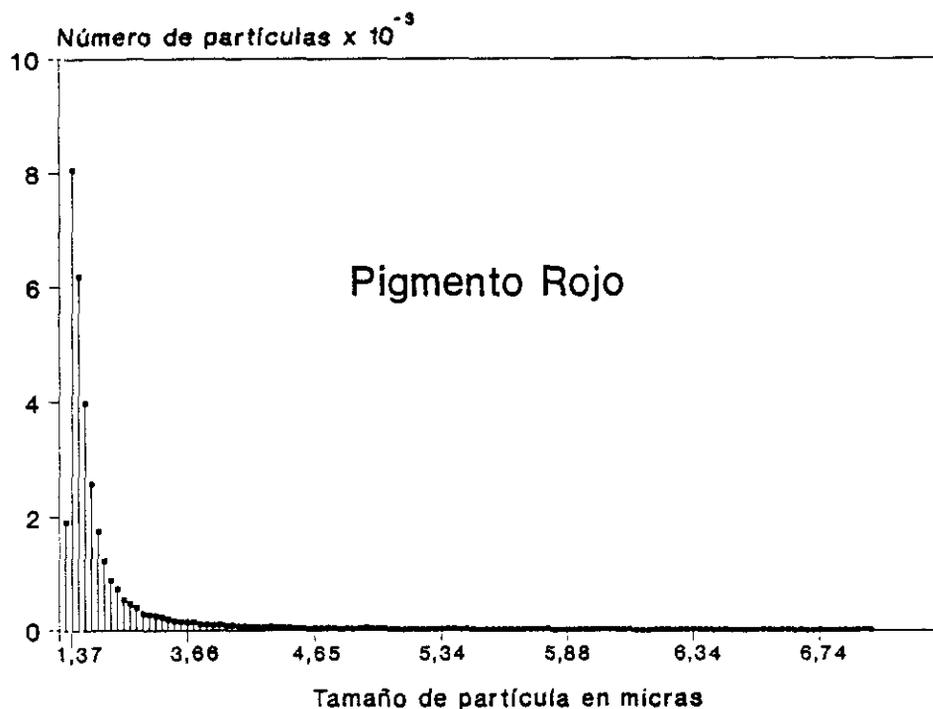
ANEXO 3

En este anexo se recogen los valores determinados en los análisis de los pigmentos comerciales. Primero se presenta el difractograma con las características de los picos; a continuación, la distribución de tamaño de partícula; se finaliza con la tabla general de resultados obtenidos del análisis morfológico. También se incluyen los resultados obtenidos en la caracterización pigmentaria de dichos productos.



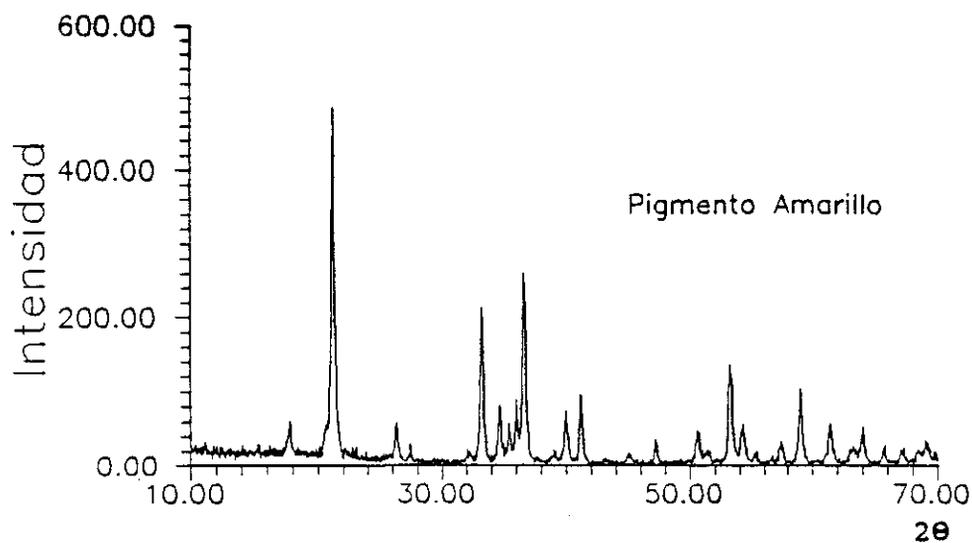
PIGMENTO ROJO

2θ	D(Å)	Intensidad	I/I ₀
33,216	2,6949	770	100,0
35,675	2,5146	532	69,1
54,144	1,6925	340	44,2
49,539	1,8385	238	30,9
34,084	1,4518	205	28,6
24,221	3,6715	199	25,8
62,543	1,4838	187	24,3
40,950	2,2020	163	21,2
57,627	1,5982	79	10,3
72,060	1,3095	72	9,4
32,169	2,7801	62	8,1
75,525	1,2578	51	6,6
52,060	1,7552	32	4,2
39,425	2,2836	31	4,0
69,725	1,3475	29	3,8

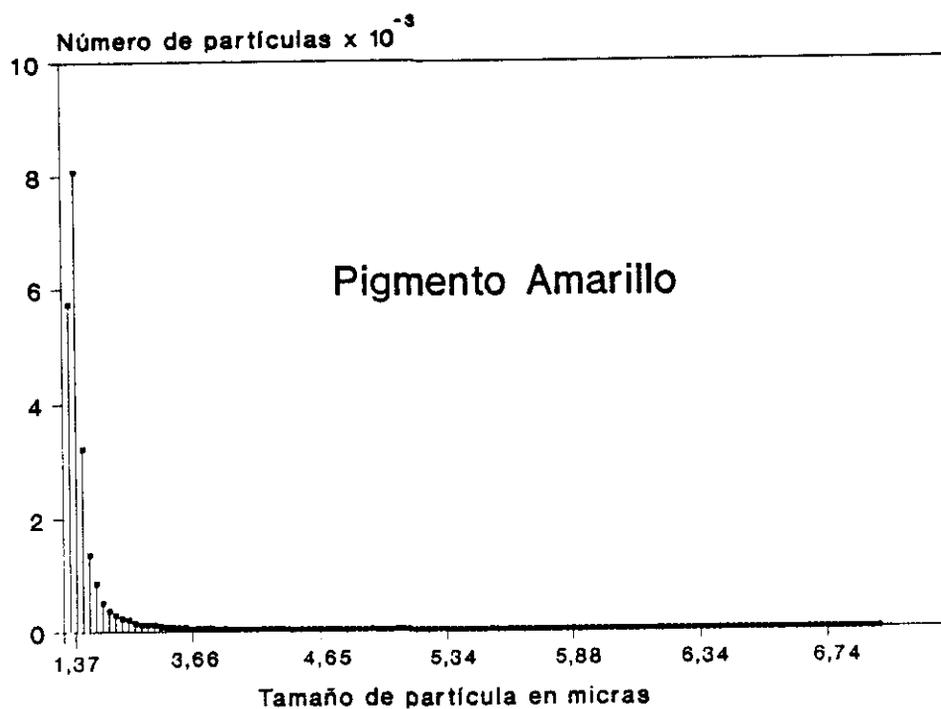


Distribución de tamaño de partícula del Pigmento Rojo.

PIGMENTO ROJO CRISTALINIDAD 80,80%		
Análisis cualitativo		$\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$
Análisis cuantitativo	Rayos X	100%
	SEM	-----
Morfología		Acicular
Tamaño SEM (micras)		0,6-0,9
Tamaño Coulter (micras)		1,37-1,73

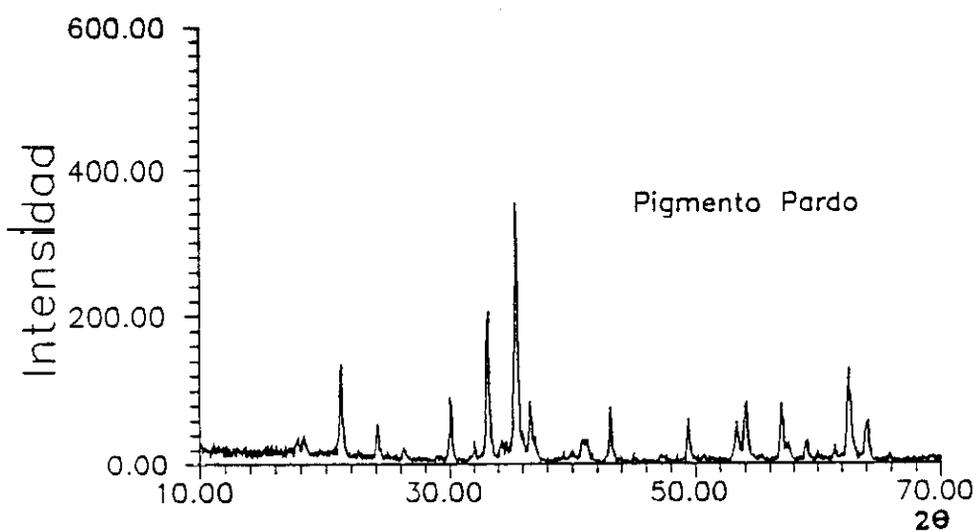


PIGMENTO AMARILLO			
2θ	D(Å)	Intensidad	I/I ₀
21,281	4,1715	524	100,0
36,724	2,4451	303	57,8
33,313	2,6872	249	47,5
53,314	1,7168	182	34,7
59,121	1,5613	122	23,3
34,758	2,5788	119	22,7
41,266	2,1858	117	22,3
17,865	4,9607	93	17,7
40,083	2,2476	73	13,9
54,293	1,6882	71	13,5
63,975	1,4540	70	13,4
26,425	3,3700	67	12,8
61,438	1,5078	65	12,4
50,774	1,7966	58	11,1
57,525	1,6008	55	10,5
47,338	1,9187	37	7,1
67,165	1,3925	31	5,9
65,691	1,4201	28	5,3



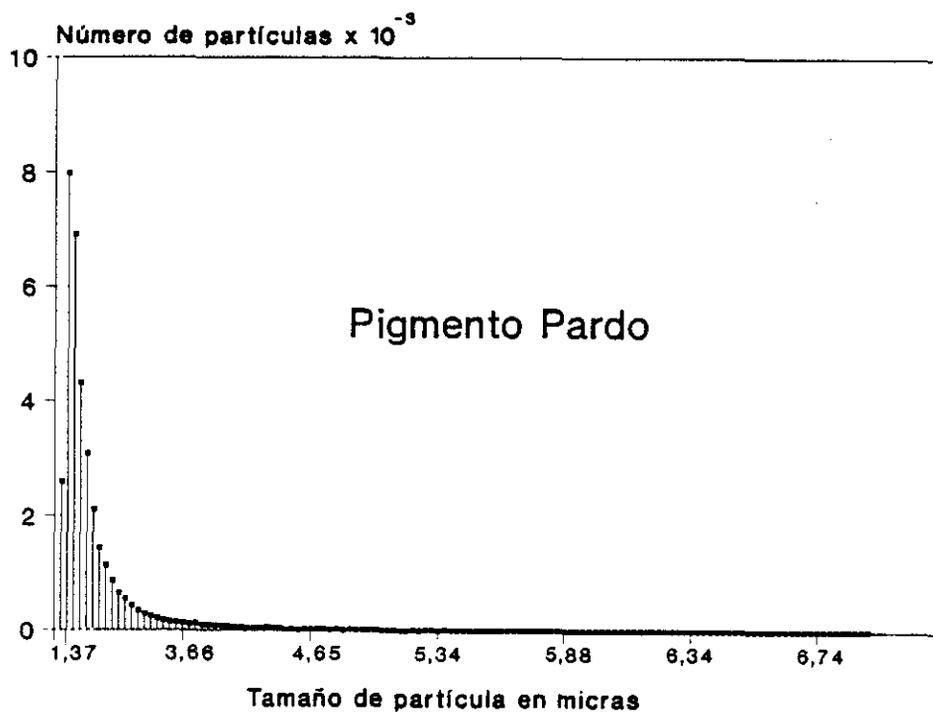
Distribución de tamaño de partícula del Pigmento Amarillo.

PIGMENTO AMARILLO CRISTALINIDAD 80,80%		
Análisis cualitativo		α -FeOOH
Análisis cuantitativo	Rayos X	100%
	SEM	-----
Morfología		Acicular
Tamaño SEM (micras)		0,5-0,7
Tamaño Coulter (micras)		1,37-1,73



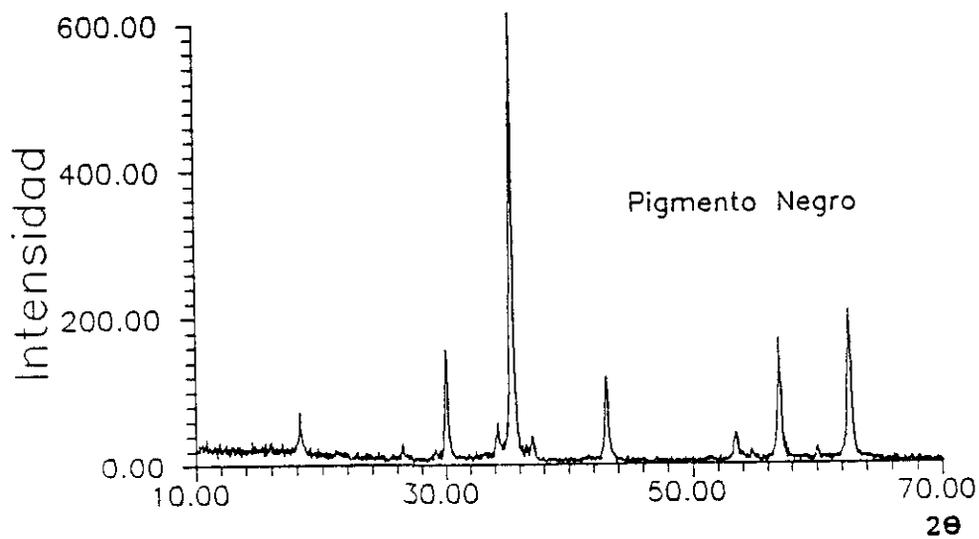
PIGMENTO PARDO

2θ	D(Å)	Intensidad	I/I ₀
35,619	2,5184	268	100,0
33,299	2,6883	141	52,6
62,698	1,4805	138	51,5
30,242	2,9528	73	27,2
54,202	1,6908	71	26,5
57,130	1,6109	69	25,7
21,344	4,1594	68	25,4
36,805	2,4399	66	24,6
43,255	2,0898	65	24,3
64,031	1,4509	59	22,0
49,584	1,8369	54	20,1
18,425	4,8112	45	16,8
24,241	3,6684	43	16,0
53,513	1,7109	37	13,8
59,144	1,5607	32	11,9
41,028	2,1980	30	11,2
37,268	2,4107	25	9,3
61,594	1,5044	23	8,6
40,078	2,2479	19	7,1



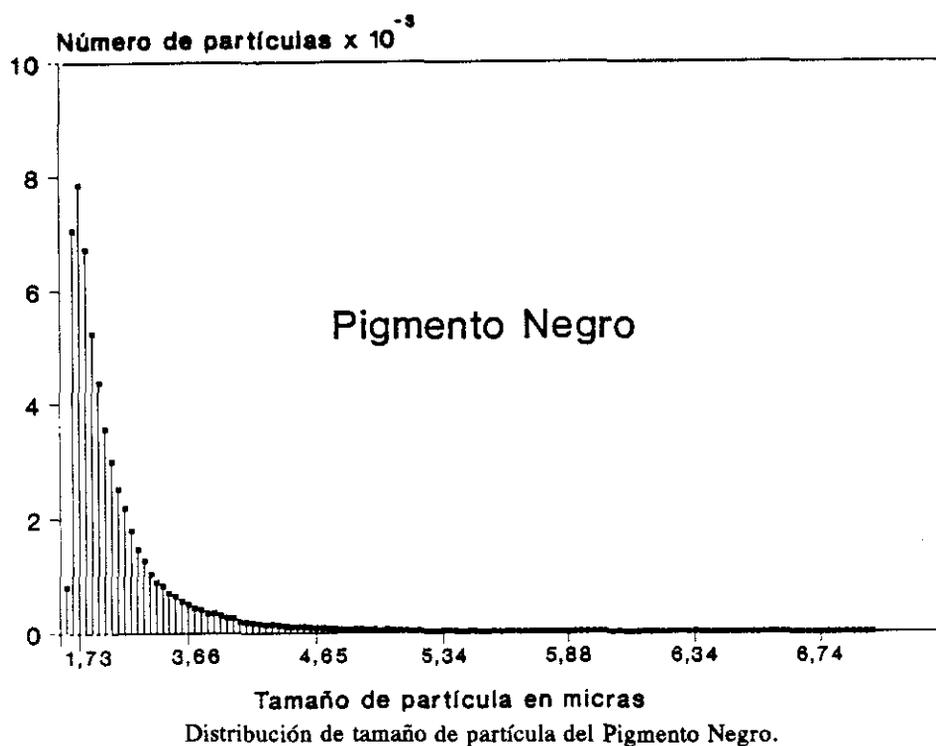
Distribución de tamaño de partícula del Pigmento Pardo.

PIGMENTO PARDO CRISTALINIDAD 70,14%				
Análisis cualitativo		Fe_3O_4	$\alpha-Fe_2O_3$	$\alpha-FeOOH$
Análisis cuantitativo	Rayos X	-----	-----	Poco presente
	SEM	51,79%	48,21%	-----
Morfología		Acicular	Racimos	-----
Tamaño SEM (micras)		0,4-0,7	0,08-0,1	-----
Tamaño Coulter (micras)		1,37-1,98	1,37-1,98	1,37-1,98



PIGMENTO NEGRO

2θ	D(Å)	Intensidad	I/I ₀
35,532	2,5243	618	100,0
62,639	1,4818	225	36,4
30,211	2,9557	204	33,0
57,079	1,6122	155	25,1
43,192	2,0928	153	24,8
18,391	4,8200	67	10,8
53,617	1,7079	62	10,0
37,191	2,4155	52	8,4
34,318	2,6108	39	6,3
21,275	4,1727	23	3,7
14,900	5,9407	19	3,1
46,676	1,9443	9	1,5



PIGMENTO NEGRO CRISTALINIDAD 71,98%

Análisis cualitativo		Fe ₃ O ₄	Fe ₂ O ₃ 1,2H ₂ O
Análisis cuantitativo	Rayos X	-----	-----
	SEM	85,33%	14,67%
Morfología		Racimos	Placas
Tamaño SEM (micras)		0,09-0,2	0,4-0,6
Tamaño Coulter (micras)		1,73-2,18	1,73-2,18

Indice de absorción de aceite para los pigmentos comerciales.

PIGMENTO COMERCIAL	Indice de absorción de aceite. (g/100g).
AMARILLO	35.84
PARDO	31.59
ROJO	34.36
NEGRO	27.07

Indice de fluidez para los pigmentos comerciales.

PIGMENTO COMERCIAL	Indice de fluidez de aceite. (g/100g).
AMARILLO	156.82
PARDO	76.70
ROJO	81.60
NEGRO	72.19

Contenido en Fe⁺² de los pigmentos comerciales.

PIGMENTO COMERCIAL	Contenido Fe ⁺² (%).
AMARILLO	0.15
PARDO	2.70
ROJO	0.06
NEGRO	11.10

Contenido en Fe⁺³ de los pigmentos comerciales.

PIGMENTO COMERCIAL	Contenido en Fe ⁺³ (%).
AMARILLO	69.8
PARDO	68.1
ROJO	69.9
NEGRO	62.2

Contenido en humedad y otras materias volátiles de los pigmentos comerciales.

PIGMENTO COMERCIAL	Contenido en agua (%).
AMARILLO	0.3
PARDO	0.3
ROJO	0.1
NEGRO	0.6

Contenido en volátiles de los pigmentos comerciales.

PIGMENTO COMERCIAL	Contenido en volátiles (%).
AMARILLO	11.11
PARDO	3.19
ROJO	0.18
NEGRO	2.70

Pérdidas en ignición de los pigmentos comerciales.

PIGMENTO COMERCIAL	Pérdidas en ignición (%).
AMARILLO	11.41
PARDO	3.53
ROJO	0.27
NEGRO	3.34

Contenido en cenizas de los pigmentos comerciales.

PIGMENTO COMERCIAL	Contenido en cenizas (%).
AMARILLO	88.59
PARDO	96.47
ROJO	99.70
NEGRO	96.66

Datos colorimétricos experimentales de los pinturas fabricadas con los pigmentos comerciales.

PIGMENTO COMERCIAL	XCIE	YCIE	ZCIE
AMARILLO	0.454	0.409	0.137
PARDO	0.400	0.335	0.265
ROJO	0.452	0.329	0.219
NEGRO	0.311	0.335	0.354

Resultados de espesores, relación de contraste y poder cubriente para las pinturas fabricadas con pigmentos comerciales.

PIGMENTO COMERCIAL	Espesor de película en μ				Relación de contraste YN/YB				Poder cubriente
	1	2	3	4	1	2	3	4	YN/YB=0.98
AMARILLO	10	10	16	25	83.2	87.6	95.4	100.0	19.0
PARDO	5	5	8	14	92.9	97.5	98.7	100.0	7.1
ROJO	7	10	11	12	98.3	96.6	96.6	99.4	11.3
NEGRO	5	7	8	10	90.2	91.0	96.4	100.0	9.0

Resultados experimentales de dureza Persoz para las pinturas fabricadas con pigmentos comerciales.

PIGMENTO COMERCIAL	Dureza Persoz (sg).
AMARILLO	71
PARDO	138
ROJO	157
NEGRO	76

Resultados experimentales de adherencia para las pinturas fabricadas con pigmentos comerciales.

PIGMENTO COMERCIAL	Adherencia
AMARILLO	4B
PARDO	5B
ROJO	5B
NEGRO	5B

Resultados experimentales de los ensayos de penetración con las pinturas fabricadas con pigmentos comerciales.

PIGMENTO COMERCIAL	Penetración en que se produce el defecto (mm)
AMARILLO	3.95
PARDO	3.50
ROJO	3.80
NEGRO	3.70