



INSTITUTO POLITÉCNICO NACIONAL

**ESCUELA SUPERIOR DE INGENIERÍA QUÍMICA E
INDUSTRIAS EXTRACTIVAS**

**PRODUCCIÓN DE PIGMENTOS DE ÓXIDO DE HIERRO
A PARTIR DE CASCARILLA DE LAMINACIÓN**

TESIS PROFESIONAL

**QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE
INGENIERO QUÍMICO INDUSTRIAL**

PRESENTA

HUGO MIJAIL MARTÍNEZ MARTÍN

ASESOR: M. EN C. JESÚS SALVADOR MEZA ESPINOZA

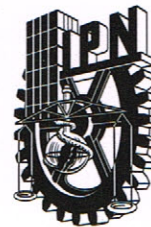


CIUDAD DE MÉXICO, MAYO DEL 2016



INSTITUTO POLITÉCNICO NACIONAL

ESCUELA SUPERIOR DE INGENIERÍA QUÍMICA E INDUSTRIAS EXTRACTIVAS



SECRETARÍA
DE
EDUCACIÓN PÚBLICA

DEPARTAMENTO DE EVALUACIÓN Y SEGUIMIENTO ACADÉMICO

T-030-16

Ciudad de México, a 22 de febrero de 2016.

Al C. Pasante:
HUGO MIJAIL MARTÍNEZ MARTÍN

Boleta:
2011320380

Carrera:
IQI

Generación:
2010-2014

Mediante el presente se hace de su conocimiento que la Subdirección Académica a través de este Departamento autoriza que el **C. M. en C. Jesús Salvador Meza Espinoza**, sea asesor en el tema que propone usted desarrollar como prueba escrita en la opción **Tesis Individual**, con el título y contenido siguiente:

“Producción de pigmentos de óxido de hierro a partir de cascarilla de laminación”

Resumen.
Introducción.
I.- Generalidades.
II.- Desarrollo experimental.
III.- Análisis y discusión de resultados.
Conclusiones
Referencias.
Anexos.

Se concede un plazo máximo de un año, a partir de esta fecha, para presentarlo a revisión por el Jurado asignado.

Dra. María de los Ángeles Hernández Pérez
Presidenta de la Academia de
Metalurgia Extractiva

M. en C. Jesús Salvador Meza Espinoza
Director de Tesis
Ced. Prof. 1415024

Lic. Guillermo Alberto de la Torre Arteaga
Jefe del Departamento de Evaluación y
Seguimiento Académico

Ing. Víctor Manuel Feregrino Hernández
Subdirector Académico

c. c. p.-Subdirección Académica
c. c. p.-Evaluación y Seguimiento Académico
c. c. p.- Control Escolar.
GATA/mjcp

SEP

SECRETARÍA DE
EDUCACIÓN PÚBLICA



Instituto Politécnico Nacional
Escuela Superior de Ingeniería Química e Industrias Extractivas
DEPARTAMENTO DE EVALUACIÓN Y SEGUIMIENTO ACADÉMICO



1936-2016
AÑOS IPN

T-030-16

Ciudad de México, a 20 de Abril de 2016

Al C. Pasante:
HUGO MIJAIL MARTÍNEZ MARTÍN
PRESENTE

Boleta:
2011320380

Carrera:
IQI

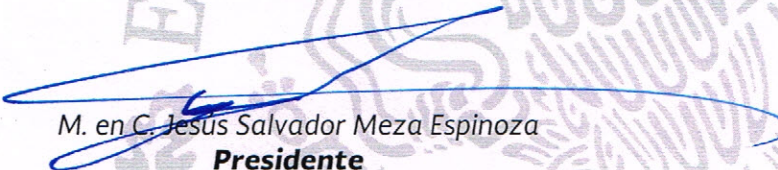
Generación:
2010-2014


Los suscritos tenemos el agrado de informar a usted, que habiendo procedido a revisar el borrador de la modalidad de titulación correspondiente denominado:

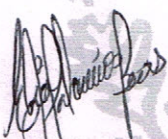
“Producción de pigmentos de óxido de hierro a partir de cascarilla de laminación”.

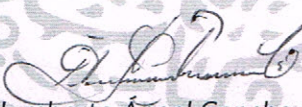
encontramos que el citado Trabajo de **Tesis Individual**, reúne los requisitos para autorizar el Examen Profesional y **PROCEDER A SU IMPRESIÓN** según el caso, debiendo tomar en consideración las indicaciones y correcciones que al respecto se le hicieron.

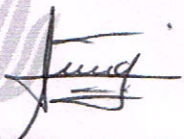
Atentamente
JURADO


M. en C. Jesús Salvador Meza Espinoza
Presidente


Dr. Francisco Javier Juárez Islas
Secretario


Dra. Elia Guadalupe Palacios Beas
1er. Vocal


M. en C. Humberto Ángel Concha Pérez
2º Vocal


Dra. María de los Ángeles Hernández Pérez
3er. Vocal

c.c.p.- Expediente
CRG/rcr

Reconocimientos

Al Instituto Politécnico Nacional

Por hacer vibrar la sangre guinda en mis venas desde el momento en que me abrió sus puertas. Además de enseñarme que en sus aulas siempre se encontrará la mejor técnica al servicio de la patria.

A la Escuela Superior de Ingeniería Química e Industrias Extractivas

Por ayudarme a lograr una de las satisfacciones más grandes de la vida, la de obtener un título profesional. Siendo sus aulas y profesores quienes me ayudaron a desarrollar mi vocación, la ingeniería. Un reconocimiento especial a todos los directivos que estuvieron a lo largo de mi carrera, mención especial a la Ing. Rosalba Trejo Castro (Q.E.P.D.).

Al Centro de Investigación e Innovación Tecnológica

Por permitirme el acceso a sus instalaciones para poder desarrollar este proyecto y brindarme todas las facilidades para obtener los resultados deseados.

Agradecimientos

A mis padres:

Oscar José Martínez Peña

Ofelia Martín Munguía

Por haberme entregado el tesoro más preciado que tengo, la vida. Guiándome por el camino de la felicidad, pero nunca atándome para no vivir mis sueños, dejando en mí la libertad con responsabilidad.

A mi padre por siempre tener el discurso adecuado, lleno de sabiduría, para motivarme a alcanzar mis sueños. Viejo desquiciado.

A mi madre, el primer amor de mi vida, por haber dado tantas veces su tiempo para cuidar el crecimiento de sus hijos con su corazón bondadoso y amoroso. Mamota.

A mis hermanos:

Cuq y Huertita

Por ser mis mejores amigos y un ejemplo a seguir, abriendo el paso para hacer esta corta y divertida travesía llamada vida más fácil. Por darme su apoyo incondicional en los momentos difíciles y gozar conmigo los momentos alegres. A Chokito también.

A la familia Martínez Peña:

Por esa gran voluntad de mantener la unión que siempre quisieron Don Miguel Martínez Rodríguez y Virginia Peña Flores. Y en especial por todos los momentos gratos que he pasado gracias a su compañía. A mis compadres Alonso y Eli y a mi ahijado Manuel (Richie) por su amistad. A la familia Díaz Martínez por ser mi segunda familia. A la familia Martínez Martín I por toda la convivencia, en especial a Marco Martínez por ser un gran ejemplo como Ingeniero Químico.

A la familia Martín Munguía:

Por ser el seno de crecimiento de la mujer que más amo en este mundo. Especialmente a mi abue Luchita, por darme la motivación de saber que no hay edad para conservar la vitalidad.

A mi novia:

Cecilia Lourdes Salinas Rojas

Por haber llegado en el momento perfecto para poder cerrar esta etapa de mi vida con broche de oro. Por los momentos dulces y amargos que hemos vivido y que faltan por vivir. Y por la motivación que me brindas con tu ternura.

A mis profesores y sinodales:

Por compartir sus conocimientos para el crecimiento profesional y personal de los alumnos, aportando la semilla de lo que hoy cosecho.

En especial al M. en C. Salvador Meza por asesorarme en este trabajo brindándome su conocimiento y amistad.

A mis amigos:

A todos los que he conocido a lo largo de mi vida y que me han dado su apoyo desinteresado. En especial a Tyson, Rostro, Benja, Luix, Soco y Gaby; por hacer de mis años en ESIQIE una aventura, ayudándome a pasar obstáculos con su gran impulso.

A mis escuelas:

Castillito

Colegio Francés Hidalgo

ITESM CEM

University of New Mexico

En especial a UNM por abrirme las puertas a una experiencia internacional, dándome la oportunidad de conocer a “Los pinches”, quienes me demostraron que las fronteras existen únicamente en los corazones de la gente.

A los Átomos de la ESIQIE:

Por ser un proyecto en el cual muchas personas pudieron gozar del privilegio de jugar futbol americano, además de darme la alegría de gozar un campeonato en equipo como jugador y coach. Agradezco infinitamente a mis coaches, en especial a Ramiro Lozano y Sergio Olvera, quienes fueron primordiales en mi formación personal y deportiva.

A Grupo VIRMI:

Por ser el lugar que ha brindado el sustento de mi familia, un sincero agradecimiento a todo su personal.

A Archroma Textiles:

Por haberme dado la oportunidad de ser parte de su equipo de trabajo, especialmente a la Ing. Rebeca Gudiño.

ÍNDICE

	Pág.
RESUMEN	iii
INTRODUCCIÓN	iv
CAPÍTULO I. GENERALIDADES	1
I.1 Acero	1
I.1.1 Fabricación de Acero	1
I.1.1.1 Proceso Mediante Alto Horno y BOF	1
I.1.1.2 Proceso Mediante Reducción Directa y Horno de Arco Eléctrico	6
I.2 Alambre	7
I.2.1 Laminación de Alambrón	7
I.2.2 Trefilado	8
I.2.3 Oxidación durante la Laminación	9
I.3 Decapado	11
I.3.1 Decapado Químico	11
I.3.1.1 Decapado en Ácido Clorhídrico	12
I.3.1.2 Decapado en Ácido Sulfúrico	12
I.3.2 Decapado Mecánico	12
I.3.2.1 Decapado por Flexión	13
I.4 Pigmentos	14
I.4.1 Pigmentos Orgánicos	14
I.4.2 Pigmentos Inorgánicos	14
I.4.2.1 Procesos de Obtención de Pigmentos Inorgánicos	16
I.4.2.2 Pigmentos de Óxido de Hierro	18
I.4.2.2.1 Procesos de Obtención de Pigmentos de Óxido de Hierro	20
I.4.2.2.2 Aplicaciones	26
CAPÍTULO II. DESARROLLO EXPERIMENTAL	28
II.1 Materiales	28
II.2. Reactivos	30
II.3 Equipo	30
II.4 Procedimiento Experimental	34

II.4.1	Preparación	34
II.4.1.1	Análisis de Composición mediante Difracción Rayos-X	34
II.4.1.2	Análisis de mallas	36
II.4.2	Producción de Licor	36
II.4.2.1	Disolución de Cascarilla	36
II.4.2.2	Filtración	37
II.4.3	Precipitación	38
II.4.4	Procesamiento	38
II.4.4.1	Eliminación de Sal, Secado y Molienda	38
II.4.4.2	Tratamiento Térmico	38
CAPÍTULO III. ANÁLISIS Y DISCUSIÓN DE RESULTADOS		39
III.1	Análisis de Cascarilla	39
III.2	Análisis de Disolución	39
III.3	Análisis de Precipitación	43
III.4	Balance de Hierro a partir de la Alimentación Estequimétrica para una Solución de 500 mL de H ₂ SO ₄ al 15%	46
III.5	Análisis de Productos	50
III.5.1	Difracción Rayos-X	50
III.5.2	Espectroscopía de Absorción Atómica	59
III.5.3	Microscopía Electrónica de Barrido	60
CONCLUSIONES		66
REFERENCIAS		69
ANEXOS		72
ANEXO A	Patrones de Difracción Rayos-X	73
ANEXO B	Cálculos	76

RESUMEN

El estudio que se presenta tiene como objetivo principal la producción de pigmentos sintéticos de óxido de hierro a partir de cascarilla de laminación proveniente de alambión, para así observar la posibilidad de generar una oportunidad comercial mediante la generación de un producto partiendo de un desperdicio, como lo es la cascarilla, debido a que esta cascarilla no cuenta con el tamaño de partícula suficiente (0.5 a 5 mm) para ser llevado a sinterización y es llevada a depósitos de chatarra, acción por la cual se paga.

La síntesis se logra a través de la disolución de la cascarilla con ácido sulfúrico al 15% durante tres horas a una temperatura de 80°C utilizando para ello un reactor de vidrio. La solución obtenida es filtrada y analizada químicamente para conocer la cantidad de hierro presente, y así ser sometida al proceso de precipitación química con hidróxido de amonio e hidróxido de sodio, el primero a una concentración del 30%_w y el segundo a una concentración de 9%_w. Dicha precipitación es llevada a cabo a temperatura ambiente. Los productos obtenidos son filtrados y llevados a sequedad, para posteriormente someterse a tratamiento térmico a una temperatura de 250 °C durante dos horas.

Los polvos obtenidos se analizan por tres métodos diferentes para poder conocer las especies presentes y confirmar la presencia de hierro en ellos, los métodos de análisis son espectroscopía de absorción atómica, difracción de rayos-X y microscopía electrónica de barrido. El resultado de estos análisis nos indica que el producto es una mezcla compuesto por maghemita con 28% de hierro y la presencia de sulfatos y magnesio. El aspecto visual del polvo es un matiz marrón que se va tornando a rojo ladrillo cuando es tratado térmicamente a 250°C.

INTRODUCCIÓN

Actualmente, el acero es el principal material del cual están constituidos los alambres industriales. Esto debido a que sus propiedades, principalmente la ductilidad, se adecúan satisfactoriamente al uso deseado y con la ventaja de poseer un precio bajo en comparación con otros materiales.

Para la fabricación del alambre, se necesita una serie de operaciones a la cuál es sometido el alambrón, la materia prima, y entre las que se encuentra el decapado; que se refiere a la remoción de una capa superficial, compuesta principalmente por óxidos de hierro, que se reparte a lo largo del alambrón. La oxidación se produce durante la fabricación del acero, o bien cuando el producto está expuesto a la intemperie. Entre los efectos negativos de la capa de óxido se encuentran: alterar las propiedades del material y brindar una apariencia no deseada.

De manera general, existen dos métodos distintos para realizar el decapado: el mecánico y el químico. Siendo el producto del decapado mecánico el objeto de estudio para el presente trabajo.

La cascarilla proveniente del decapado mecánico no sufre modificación química alguna, por lo que se establece que su composición es mayoritariamente de óxidos de hierro; además que, al no utilizarse agentes químicos, se evita la generación de desperdicios nocivos para el medio ambiente.

Hoy en día, las empresas buscan aumentar la utilidad generada a partir de sus procesos, para lo cual se toman dos medidas principales: optimizar el proceso o buscar uso a los subproductos del proceso. G.O.H. Metal's S.A. de C.V. es una empresa dedicada a la producción de alambre que utiliza el decapado mecánico para remover la cascarilla del acero y que tiene la problemática de no encontrar un uso o un destino a ésta, viéndola más como un desperdicio del cual hay que deshacerse que como una materia prima que puede generar utilidades

Se conoce actualmente, que los óxidos de hierro tienen diversas aplicaciones industriales, entre ellas la fabricación de pigmentos, estos pueden ser naturales, o bien ser procesados para tener una mejor capacidad de pigmentación.

Por tal motivo, el objetivo principal del presente trabajo es procesar la cascarilla de alambrón desprendida durante el proceso de decapado mecánico para la recuperación de óxidos de hierro, material presente en algunos pigmentos, y así comercializar un subproducto. Esto se pretende lograr analizando la cantidad de óxidos de hierro presentes en esta cascarilla, para posteriormente, mediante un proceso a escala laboratorio, producir pigmentos sintéticos de óxido de hierro. Y así, al formar los óxidos sintéticos y determinar su calidad, plantear un negocio potencial para la empresa G.O.H. Metal's S.A. de C.V., con el cual se puede obtener la ventaja económica de generar ganancias mediante el uso de subproductos y la ventaja ambiental de darle un nuevo uso a un desperdicio.

Los objetivos secundarios del trabajo son encontrar los parámetros óptimos para sintetizar los óxidos de hierro, además del proceso más sustentable que pueda generar residuos amigables con el medio ambiente.

CAPÍTULO I. GENERALIDADES

I.1 Acero ^[1]

Se le llama acero al carbono, a una aleación de hierro y menos del 2% de carbono más algunas impurezas y pequeñas cantidades de elementos aleantes. Los aceros aleados contienen cantidades considerables de elementos aleantes tales como el cromo o el níquel, además del carbono.

I.1.1 Fabricación de Acero ^[2]

Para fabricar el acero se parte del mineral de hierro, que es extraído de las minas por la explotación de tajos a cielo abierto. Este mineral se puede procesar mediante dos procedimientos. El primero y más común es un alto horno, el producto de este proceso es el arrabio. Este pasa a un horno Básico al Oxígeno (BOF) para transformarse en acero. El otro proceso de fabricación de acero conocido y el cual es una invención de Hojalata y Lámina S.A. es la reducción directa, su producto es el hierro esponja. Este hierro se transforma en acero mediante un horno de arco eléctrico.

I.1.1.1 Proceso Mediante Alto Horno y BOF

Para Altos Hornos de México (AHMSA) el proceso de fabricación de acero se clasifica en cuatro etapas, dichas etapas se presentan a continuación:

1) Procesos primarios

- A) Coquización: El carbón metalúrgico es procesado en las plantas coquizadoras durante 18 horas, en hornos verticales recubiertos con ladrillo refractario, esto con el fin de extraer el gas metano y otros subproductos.

- B) Sinterización: Polvos finos de mineral de hierro y subproductos del proceso siderúrgico se mezclan y funden para producir un material poroso denominado sínter, materia prima en los altos hornos.
- C) Peletización: El mineral de hierro proveniente de yacimientos, previamente pulverizado, es transformado en discos de boleo en esferas sólidas de 12 milímetros de diámetro denominadas pellets, endurecidas en un horno.

2) Arrabio y acero

- A) Altos Hornos: Mineral en trozo, pellets, sínter, coque y fundentes son cargados por la parte superior del alto horno. Al descender se funden por la combustión del coque y la introducción de aire caliente. El crisol inferior recibe el arrabio para su carga en carros termo. Para producir una tonelada de hierro se requieren dos toneladas de mineral, una tonelada de coque y media tonelada de caliza. La figura 1.1 muestra el esquema de un alto horno

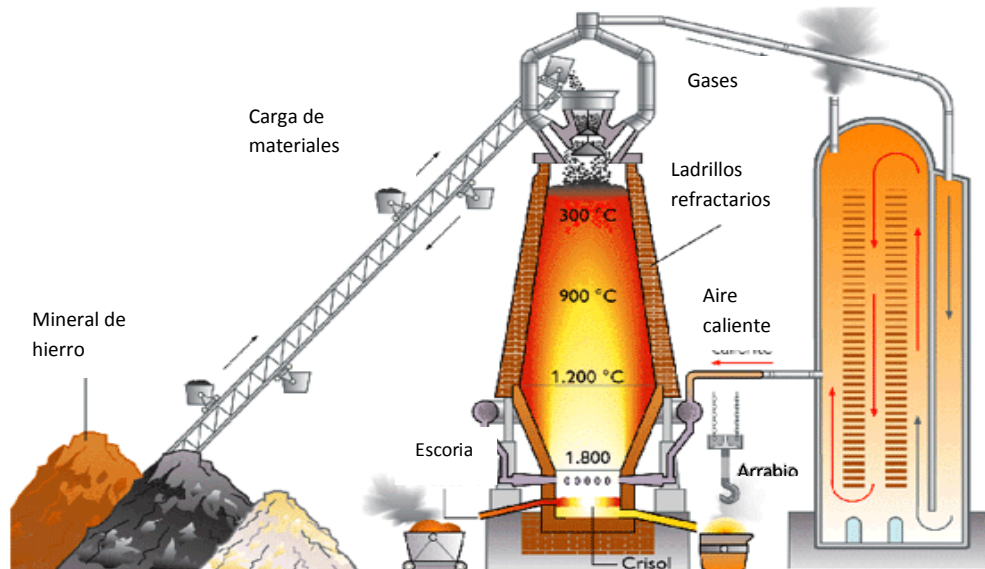


Figura 1.1 Alto Horno.^[3]

- B) BOF: El acero líquido se produce en los BOF (Horno Básico al Oxígeno). En un gran recipiente en forma de pera, recubierto con ladrillo

refractario, se cargan arrabio (80%) y chatarra sólida (20%) y se inyecta oxígeno para remover las impurezas como carbón, fósforo, azufre y silicio. La figura 1.2 muestra el proceso de obtención, paso a paso, de acero mediante el BOF.

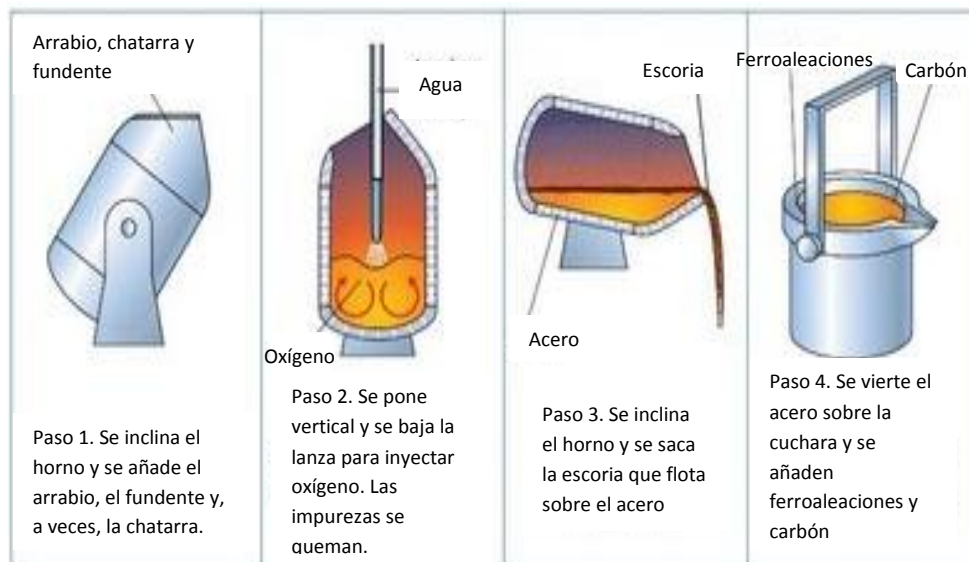


Figura 1.2 Proceso de producción de acero en el BOF.^[4]

C) Colada Continua: El acero líquido es transportado a un molde oscilante de cobre enfriado por agua que convierte el acero sólido en forma de una sección transversal rectangular denominada planchón. El planchón es cortado a las medidas requeridas para procesos posteriores. En la figura 1.3 se esquematiza el mapa de la colada continua saliendo de un horno de cuchara, este horno se utiliza para producir ferroaleaciones, puede ser omitido en caso que las aleaciones se den en pequeñas cantidades.

3) Laminación en caliente

A) Molino de placa: Recalentado, el planchón de 8 pulgadas de espesor es reducido en caliente en 2 castillos reversibles, provistos de rodillos horizontales. Se genera una placa de entre $\frac{1}{4}$ y 3 pulgadas que es enfriada, nivelada y cortada a las dimensiones requeridas.

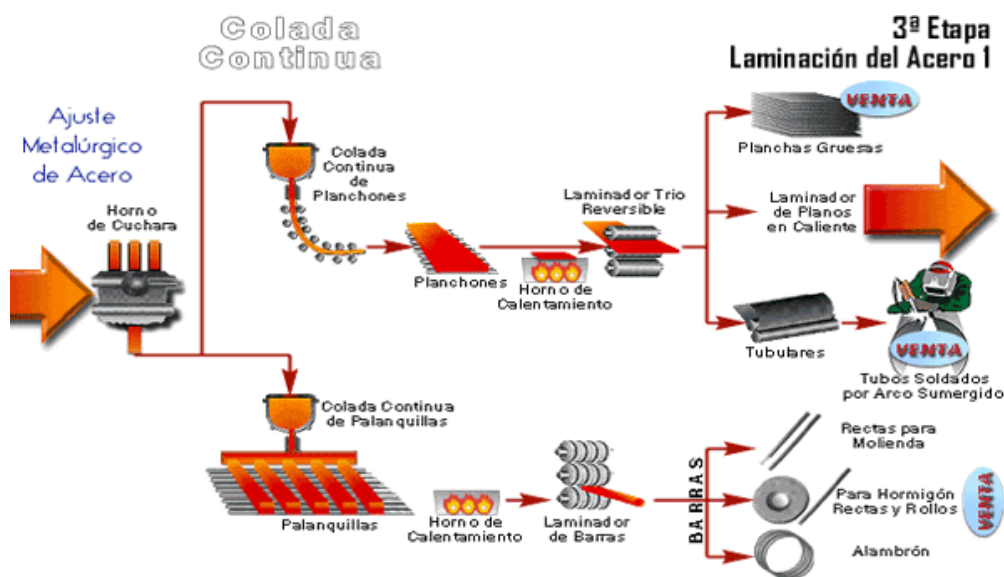


Figura 1.3 Mapa de productos de colada continua y su laminación.^[5]

- B) Molino de tira: Los planchones son recalentados a 1260°C en hornos continuos, rodados en caliente a través de castillos en serie provistos de rodillos horizontales que reducen el planchón de un espesor de 8 pulgadas hasta una delgada cinta de 0.06 pulgadas a 0.3 pulgadas, es enfriada y enrollada.
- C) Molino de alambre: Consta de una sección especial en forma cilíndrica, este molino se explica detalladamente en la siguiente sección.
- D) Skin pass: Es un castillo provisto de rodillos y bridas de tensión, mediante prensado y elongación se mejora la calidad de la cinta de acero rodada en caliente, para aumentar su calidad en forma, superficie y dureza.
- E) Perfiles pesados: Por laminado en caliente, a partir de un bloque cuadrado denominado tocho se producen perfiles estructurales (vigas, canales y ángulos). El tocho es procesado en una serie de pasos a través de rodillos horizontales y verticales, hasta lograr las formas y dimensiones deseadas.

4) Laminación en frío

- A) Molino reductor: Es un proceso de laminación en frío, por prensado y elongación, se modifican las propiedades mecánicas y la calidad superficial de la cinta de acero a través de rodillos horizontales situados en 4 ó 5 castillos en serie, hasta reducir el espesor original entre 50 y 90%.
- B) Molino templador: A fin de alcanzar las propiedades de dureza y forma requeridas, la cinta rolada en frío es sometida a templado en un molino con rodillos horizontales y bridas de tensión. La superficie de los rodillos determina la textura de la cinta (mate o brillante).
- C) Línea de tensonivelado: Destinado a proporcionar a la cinta de acero máxima planura, el tensonivelado flexionado (con rodillos) y elongado (con bridas).
- D) Líneas de estañado y cromado: Mediante procesos de electrólisis, la lámina templada previamente nivelada, decapada (remoción de óxidos) y lavada recibe un recubrimiento de estaño o cromo en el espesor deseado, para aumentar su resistencia a la corrosión por diversos agentes.^[3]

Los procesos de laminación en frío son principalmente para cintas de acero, ya que estas son más maleables debido a su espesor. En la figura 1.4 se observa el proceso completo de AHMSA para fabricar acero, tal y como se describe en los pasos anteriores.

El uso de pequeñas cantidades de elementos aleantes como el niobio, vanadio, molibdeno, titanio y aluminio, permite producir aceros que se caracterizan por tener una estructura de grano fino y que, por la presencia de precipitados, permite obtener notables propiedades respecto a los aceros comerciales comunes. Dichas aleaciones se pueden realizar mientras se produce el acero cuando se trata de microaleaciones.^[6]

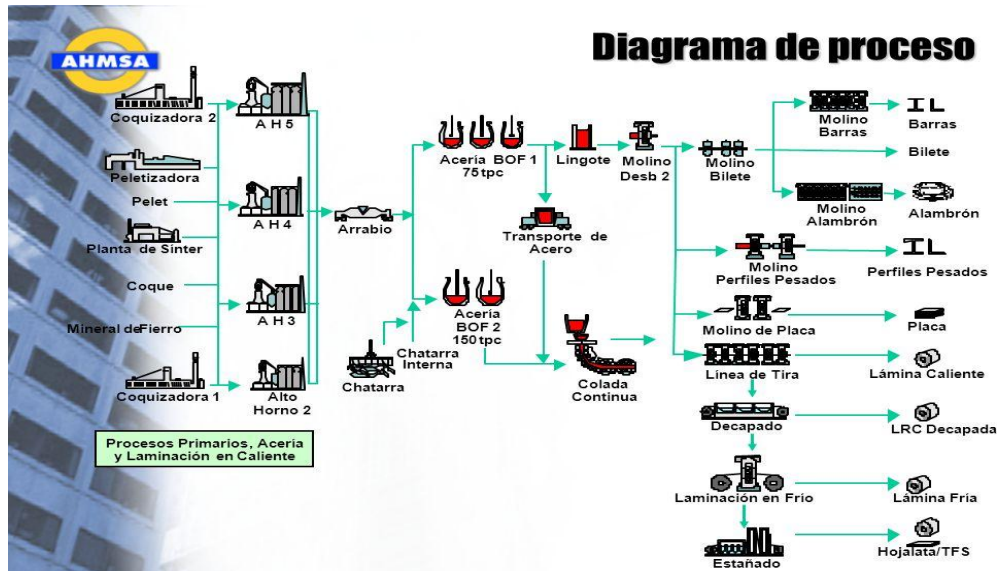


Figura 1.4 Proceso de fabricación del acero en AHMSA.^[3]

I.1.1.2 Proceso Mediante Reducción Directa y Horno de Arco Eléctrico

Para la producción de acero mediante reducción directa se realizan los mismos procesos primarios que en el proceso mediante alto horno, los puntos modificados son el A y B del apartado 2 en dicho proceso, estos son modificados por los siguientes.

- Reducción Directa:** el horno es alimentado por la parte superior con mineral de hierro generalmente en forma de pellets inyectándole un gas reductor rico en monóxido de carbono e hidrógeno que reacciona con el óxido de hierro removiendo el oxígeno y convirtiéndolo en hierro metálico, que puede ser producido en forma de hierro esponja o en briquetas, las que posteriormente son procesadas en el horno eléctrico al arco.
- Horno de Arco Eléctrico:** Utilizan chatarra y el hierro producido mediante reducción para producir el acero. Estos hornos para generar las altas temperaturas requeridas, crean un arco eléctrico entre los electrodos y la carga metálica.^[7]

Una vez que se llega al acero, la colada continua, las aleaciones y los procesos de laminación son iguales en ambos procesos, esto se muestra en la figura 1.5.

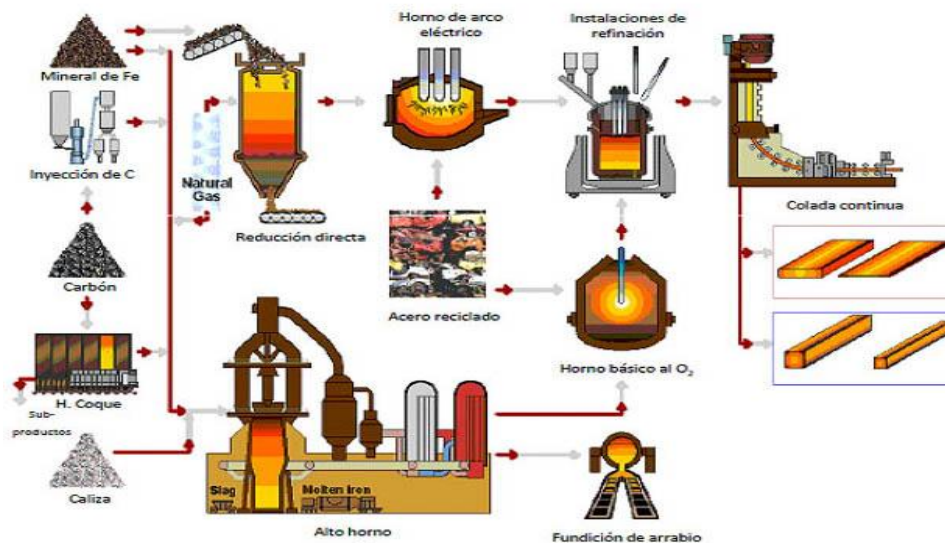


Figura 1.5 Métodos para fabricar acero.^[7]

I.2 Alambre ^[8]

Se denomina alambre a todo tipo de hilo delgado que se obtiene por estiramiento de los diferentes metales de acuerdo a la propiedad de ductilidad que poseen los mismos.

I.2.1 Laminación de Alambrón ^[9]

Para fabricar el alambre, primero es necesario obtener la forma cilíndrica que este tiene. Esto se hace por medio de la laminación, el cual es un proceso que se realiza cuando el acero aún se encuentra caliente; debido a que en ese instante los átomos de hierro y carbono tienen una mayor movilidad, además que el número de defectos disminuye considerablemente.

La laminación en caliente se realiza pasando una sección de acero caliente a través de dos rodillos que giran en diferentes direcciones creando una reducción.

Para conseguir la forma cilíndrica, se aprovecha que el acero es maleable, para así pasar el acero a través de un molino especial para varilla y alambón. Este normalmente consta de 18 castillos que utilizan dos rodillos cada uno, con características semejantes y geometrías que hacen al alambón adoptar su forma.

1.2.2 Trefilado

Se llama alambón a todo producto que tiene una laminación en caliente, sin importar el tamaño. Y cualquier producto que se obtiene mediante la laminación en frío o el trefilado en frío es llamado alambre.

Se le denomina proceso de trefilado de acero al carbono a la reducción del área transversal a través de un dado aplicando una fuerza de tensión en el extremo del alambre.

El proceso de trefilado lleva un tratamiento previo llamado decapado, este se realiza para remover los óxidos de hierro presentes en la superficie. Posteriormente se traslada a una serie de dados y tambores, formados consecutivamente en un acomodo de un dado por un tambor, necesitando la ayuda de un lubricante a la entrada de cada dado.^[10]

La función de los dados es estirar o trefilar el alambón, esto se logra debido a que el interior de los dados es de carburo de tungsteno. Cada dado tiene un diámetro, el cuál va disminuyendo a cada paso, hasta lograr llevar al alambre al diámetro requerido. Para lograr hacer pasar el alambre a través del dado, sin que este se desgaste se aplica un lubricante; este puede ser parafina, o bien lubricantes con base de sodio o calcio.^[11]

Por el otro lado, los tambores tienen como función aplicar la fuerza necesaria para mover el alambre a través del dado, esto gracias a una rotación sobre su eje. El proceso de trefilado necesita enfriamiento en cada paso para evitar la fusión del lubricante.^[5] El proceso de producción de alambre se esquematiza en la figura 1.6.

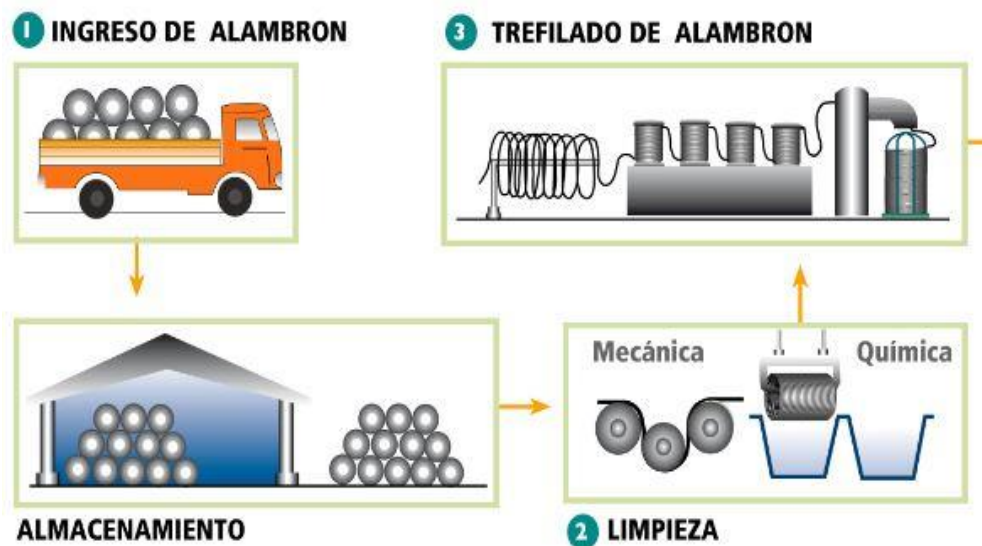


Figura 1.6 Proceso de producción de alambre ^[8]

I.2.3 Oxidación durante la Laminación

Antes que empiece la laminación los lingotes son enjuagados con agua para remover el óxido formado durante el calentamiento para llegar a la temperatura de laminación. De otra forma, el óxido frágil será comprimido en el alambre y causará deterioro en la calidad. A la alta temperatura de laminación (aproximadamente 1200 °C) la superficie es oxidada otra vez. Los óxidos FeO (hematita), Fe₃O₄ (magnetita) y Fe₂O₃ (wüstita) son formados. La composición de la capa de óxido está influenciada por la temperatura de formación.

A temperaturas bajas (600°C) la wüstita es inestable y es transformada en magnetita y en hierro. Después de temperaturas más altas, la wüstita domina en la escala, tal y como se presenta en la figura 1.7. Para reducir la formación de óxidos de hierro durante la laminación del alambón, en la actualidad se utiliza el enfriamiento Stelmor.

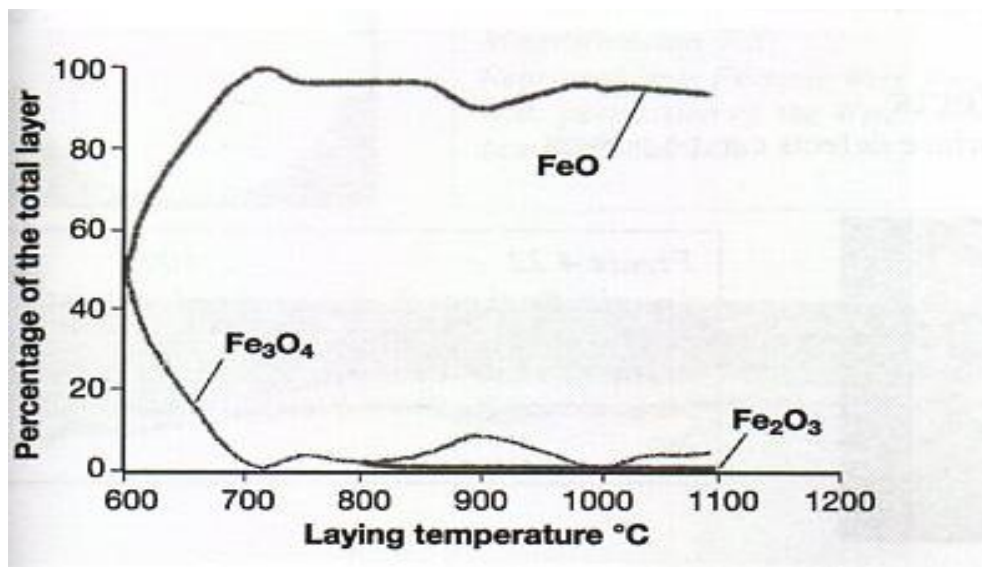


Figura 1.7 Composición de la capa de óxido dependiendo de la temperatura de formación. ^[13]

La cantidad de cascarilla en la superficie del alambro después del enfriamiento Stelmor se suele expresar como un porcentaje del peso total, tal como se muestra en la tabla I.1.

Tabla I.1 Cantidad de cascarilla en porcentaje peso por enfriamiento Stelmor.

Tipo de alambre	Temperatura de formación de cascarilla °C	Cantidad de cascarilla %
Bajo Carbono	700	0.3
	800	0.6
	900	1.0
Alto Carbono	700	0.1
	800	0.15
	900	0.4

Asimismo, durante el almacenamiento del alambón, se pueden generar capas delgadas de óxido de hierro debido a la acción del ambiente. Estas capas son superficiales y pueden desprenderse fácilmente por acción mecánica. ^[12]

Actualmente, se generan en el mundo 13.5 millones de toneladas anuales de cascarilla, esta puede ser reciclada devolviéndola a la planta de sinterización. Sin embargo, la contaminación de la cascarilla con aceites y fluidos hidráulicos durante la recogida puede restringir las posibilidades de reciclaje por razones técnicas y medioambientales. Se considera reutilizable para el sinter, sin pretratamiento, la cascarilla con tamaño de partícula entre 0.5 y 5 mm y un contenido de aceites menor al 1%. ^[13]

I.3 Decapado ^[14]

El objetivo del proceso de decapado es el de eliminar de la superficie del alambón, los polvos y óxidos que fueron generados por los procesos de fabricación o tratamientos térmicos. En la actualidad se practican dos tipos de decapado que son el mecánico y el químico.

I.3.1 Decapado Químico ^[13]

Conocido también como pickling, durante esta forma de decapado que se realiza en ácido clorhídrico o sulfúrico, el ácido penetra las grietas en la cascarilla y ataca la wustita, la cual es soluble en ácido. La parte exterior, los óxidos menos solubles, son desprendidos para formar un lodo de decapado.

La velocidad y eficiencia del decapado químico depende de que tan fácil el ácido pueda alcanzar los diferentes espacios dentro del rollo. Por esa razón, es muy importante tener rollos con suficiente separación. La eficiencia del baño químico depende también del contenido de ácido, el contenido de hierro en el baño, y la temperatura.

El tiempo de decapado no depende únicamente del espesor de la capa, sino también de la composición de la cascarilla. Un contenido alto de FeO y uno bajo de Fe₃O₄ son preferibles ya que hacen el decapado más sencillo. Sin embargo, no hay reglas disponibles que determinen como el tiempo de decapado dependa de la composición de acero y cascarilla. Estas reglas se basan en la experiencia.

I.3.1.1 Decapado en Ácido Clorhídrico ^[13]

El ácido clorhídrico es una solución acuosa del gas cloruro de hidrógeno (HCl). La concentración de ácido clorhídrico se expresa en g/L o en porcentaje peso (%w). La unidad más usada para concentración de HCl es g/L. El ácido clorhídrico concentrado tiene una densidad de 1.19 g/cm³.

Para el decapado químico con ácido clorhídrico la temperatura no es tan importante como lo es con el decapado mediante ácido sulfúrico. El decapado químico con ácido clorhídrico se puede realizar inclusive a temperatura ambiente, lo cual no es posible con ácido sulfúrico. El decapado es más rápido a mayores temperaturas; sin embargo, debido a que el ácido clorhídrico se puede evaporar, las temperaturas por encima de 50°C se deben evitar.

I.3.1.2 Decapado en Ácido Sulfúrico ^[13]

Para realizar un decapado químico con ácido sulfúrico, la temperatura es muy importante para obtener una eficiencia alta. No pasa lo mismo con la concentración. Como dato, un incremento en la concentración de ácido sulfúrico del 2 al 20% influye en la velocidad de decapado menos que un incremento en la temperatura de 50°C a 65°C. El ácido sulfúrico logra su mejor capacidad para disolver cuando su concentración es de 25%w (280 g/L)

I.3.2 Decapado Mecánico ^[13]

Para distintos tipos de alambre, el decapado mecánico elimina la necesidad de decapado químico. Algunas de las técnicas convencionales son: flexión y

cepillado, rasurado y granallado. Entre los métodos poco convencionales se encuentran: el decapado con plasma, el decapado por turbinas de aire/agua, el decapado con pellets de dióxido de carbono, el decapado con nitrógeno y la limpieza por ultrasonido.

Los aceros se comportan de diferente manera durante el decapado mecánico. Los aceros para resorte aleados con silicio (y cromo) son más difíciles de limpiar por medio de la flexión que los aceros al carbono. Parece que el (Fe_2SiO_4) penetra los huecos del grano e incrementa la adhesión entre el acero y la capa de óxido.

Debido a problemas ambientales, hay una fuerte tendencia hacia el cambio del decapado químico al mecánico. La remoción de cascarilla por medio de decapado químico fue una obligación por mucho tiempo en la producción de acero para soldadura y acero para resortes. Hoy en día, el decapado mecánico es más usado incluso para este grupo de productos.

I.3.2.1 Decapado por Flexión ^[13]

El principio del proceso de decapado mediante flexión es doblar el alambón sobre rollos en dos planos. Así las fibras externas en el alambón se estiran por encima del límite elástico del material. Con esto se desprende la cascarilla, la cual se puede retirar por completo por medio de cepillado.

La tensión necesaria para realizar el decapado se puede determinar estirando un alambón en una máquina de tensión piloto, sin llevarla al punto de ruptura, pero sí para otorgar diferentes deformaciones plásticas.

Una tensión del 6% en la fibra externa del alambón es el objetivo para el proceso de estirado. Durante el decapado mediante tensión es importante que el alambón se encuentre seco. Si no es el caso, algunas partículas de la cascarilla se impregnarán a la superficie, y así entorpecerán la lubricación y el trefilado.

I.4 Pigmentos^[15]

Un pigmento es la materia colorante que, combinada con resinas, forma pinturas. Los pigmentos son polvos finos que pueden reflejar toda la luz para producir un efecto blanco, o absorber ciertas longitudes de onda para producir un efecto coloreado. Los pigmentos se obtienen a partir de sustancias inorgánicas provenientes de cuevas y minas que se someten a una extracción selectiva para separar las partes colorantes que son sometidas a una serie de tratamientos (lavado, exposición al aire y al sol, quebrado, pulverizado, calcinado mediante cocción, molido, cocido y nuevo molido) para que la tinta adquiriera el tono deseado y el tamaño de partícula sea homogéneo. Este último es un factor de vital importancia para el color final del producto ya que el poder cubriente de una pintura es directamente proporcional a la finura del pigmento.

I.4.1 Pigmentos Orgánicos^[16]

Los pigmentos orgánicos tienen un amplio campo de aplicación, son destinados sobre todo a la coloración de materiales sintéticos y la producción de pinturas para vehículos. Actualmente, entre los representantes más especiales se encuentran los pigmentos especiales azo, quinoacridona, dicetopirrolopirrol, carbazol violeta, perileno, varios compuestos policíclicos y ftalocianinas especiales. Estos se pueden encontrar en pinturas para autos y aviones al igual que en productos cosméticos; son utilizados en la impresión de billetes de banco, así como para la coloración de carcasas de plástico de todo tipo de aparatos eléctricos o electrónicos.

I.4.2 Pigmentos Inorgánicos^[17]

Los pigmentos inorgánicos son una parte integral de diversos sistemas decorativos, protectores y de recubrimiento funcional; por ejemplo, acabados de automóviles, pinturas marinas, recubrimientos industriales, pinturas de tráfico, pinturas para mantenimiento, entre otras. Adicionalmente, proveen coloración de

masa para fibras, plásticos, papel, hule, elastómeros, vidrio, cemento, barnices y porcelana. Se utilizan como colorantes en tintas para impresión, cosméticos y marcadores como los crayones. Algunos son usados como pigmentación para cinta magnética y otros para productos de papel.

Los pigmentos inorgánicos pertenecen a diferentes clases químicas, las cuales incluyen elementos, óxidos, sulfuros, cromatos, silicatos, fosfatos y carbonatos. Los pigmentos disponibles son de diferentes colores: blancos, por ejemplo, dióxido de titanio y óxido de cinc; rojos, por ejemplo, sulfuro de cadmio y óxido de hierro [1345-25-1]; amarillos, por ejemplo, sulfuro de cadmio y óxido de hierro; verdes, por ejemplo, óxido de cromo; azules, por ejemplo, los azules ultramarino y cobalto; y negros, por ejemplo el negro carbón.

Los pigmentos pueden ser colorados, incoloros, negros, blancos y metálicos. Generalmente son sólidos con un tamaño pequeño de partícula y permanecen insolubles o relativamente insolubles en el medio en el que son dispersados. La producción del color es el resultado de la absorción selectiva de la luz visible; las partículas largas de pigmento pueden dispersar la luz y en consecuencia influenciar la opacidad de la cubierta. Los pigmentos brindan funciones protectoras: mediante la absorción de rayos uv y otras radiaciones, previenen la degradación y la fragilización de la película; cambiando la permeabilidad de la película, se puede incrementar la durabilidad; o mediante interacciones químicas con substratos, pueden retrasar la corrosión; pueden actuar como agentes anti-estáticos o pueden usarse para controlar las propiedades reológicas.

Entre las propiedades y características que son factores en la selección del pigmento están el matiz; el color; la fuerza de tintura; el brillo; la textura; la dispersión; la opacidad; la transparencia; la absorción de aceites; la resistencia a la luz; la resistencia al ambiente, la resistencia a solventes, químicos, calor, humedad, sangrado y migración; el flujo, arrastre y otras propiedades reológicas; y a la reactividad del aglutinante. Las propiedades de los pigmentos no están únicamente en función de la composición química; sino que están relacionadas con otras características físicas y químicas como lo son el tamaño de partícula, la

forma de la partícula, el tamaño de la distribución de partícula y la naturaleza de la superficie del pigmento. Adicionalmente, los contaminantes de la superficie como el agua, o los solventes pueden influenciar el comportamiento de los sistemas pigmentados.

I.4.2.1 Procesos de Obtención de Pigmentos Inorgánicos ^[18]

Debido a la gran variedad de productos de pigmentos inorgánicos, los procesos de producción se han desarrollado, en muchos casos, de forma individual empleando los procedimientos específicos de cada empresa.

Aunque se han desarrollado muchos procesos de producción, la producción puede desglosarse en dos actividades principales:

a) Síntesis de los pigmentos

Existen dos vías posibles para la síntesis de pigmentos:

- Proceso químico por vía húmeda
- Proceso de calcinación por vía seca

Mientras que la vía húmeda consume una mayor cantidad de reactivos, la vía seca consume una cantidad elevada de energía. Por tal motivo es necesario realizar un análisis económico de ambas posibilidades, además de la factibilidad de obtener los componentes necesarios para realizar una síntesis exitosa.

El proceso químico por vía húmeda tiene como principio la precipitación de sustancias de materia prima disueltas, seguida del aislamiento del producto.

Después de purificarse, las materias primas se disuelven individualmente en soluciones acuosas, ácidas, alcalinas o salinas. A continuación, las soluciones son mezcladas y vertidas en un depósito de precipitación para la reacción. La solubilidad del producto de reacción es mucho menor que la de las materias primas. Una vez consumada la etapa de reacción, el producto se deshidrata en filtros prensa de cámara. La etapa de deshidratación produce un lixiviado que

contiene algunos residuos de las materias primas iniciales, subproductos de la reacción (principalmente sales) y, en algunos casos, también una parte disuelta del producto de pigmento deseado.

El proceso químico por vía húmeda se utiliza cuando las materias primas son solubles, que es el caso de los sulfatos metálicos, los cloruros o los hidróxidos. Para los óxidos ligeramente solubles o insolubles, se utiliza el proceso de calcinación.

En la mayoría de las tecnologías de disolución o precipitación de pigmentos se requiere una determinada acidez/alcalinidad de la solución. Por lo tanto, el valor de pH de las aguas residuales derivadas de la producción de pigmentos inorgánicos empleando un proceso químico puede tener importancia desde el punto de vista medioambiental.

La calcinación se puede dividir en descomposición/conversión térmica y reacción a alta temperatura.

En la conversión térmica, la materia prima se descompone a alta temperatura (entre 500 y 1300 °C). Este es el caso de la oxidación de sulfato de hierro con oxígeno.

En la reacción a alta temperatura, las materias primas reaccionan entre sí en una reacción llamada fase sólida, que conduce a la formación de pigmentos deseados. La reacción se produce a temperaturas entre 500 y 1400 °C, por debajo de las temperaturas de fusión individuales de las materias primas.

Los productos de reacción gaseosa salen de la cámara de reacción a través del mismo punto de emisión.

b) Procesamiento de los pigmentos

En la elaboración de pigmentos se pueden encontrar las siguientes etapas de proceso:

- Lavado de producto para eliminar subproductos solubles (por ejemplo, sales)
- Secado (después de las etapas de proceso por vía húmeda)
- Calcinación para la reestructuración de las partículas de pigmento.
- Mezcla/molienda para disminuir el tamaño de partícula (la molienda se puede llevar a cabo mediante procesos por vía húmeda o por vía seca) seguida de filtración/cribado y secado en el caso de la molienda por vía húmeda.

Todas estas etapas no se deben aplicar necesariamente para producir cada tipo de pigmento; la opción de aplicar todas o algunas de estas etapas depende de las condiciones y del tipo de pigmento a elaborarse.^[13]

En la figura 1.8 se pueden observar las etapas principales de síntesis y procesamiento de pigmentos.

I.4.2.2 Pigmentos de Óxido de Hierro ^[19]

Hasta el principio del presente siglo, el óxido de hierro se obtenía a partir de los minerales de hematita (rojo) (Fe_2O_3), limonita (amarillo) ($\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-XH}_2\text{O}$) y magnetita (negro) (Fe_3O_4), los cuales comercialmente se les conoce como Umber o Siennas y Ocre. Estos óxidos naturales están compuestos primeramente por óxido de hierro hidratado, óxido de hierro y ocasionalmente óxidos de manganeso en asociación con óxidos de sílice, óxido de aluminio y cantidades menos importantes de otros óxidos.

A pesar de que los óxidos de hierro minerales están ampliamente distribuidos en la tierra, únicamente un número reducido de depósitos minerales son lo suficientemente puros y poseen una brillantez y color aceptable.

Debido a lo anterior, a partir del siglo XIX se inicia la fabricación de óxidos sintéticos, los cuales tienen características muy superiores a los óxidos naturales, y son fabricados mediante procesos que requieren de un control muy preciso para mantener una alta calidad y uniformidad de sus propiedades.

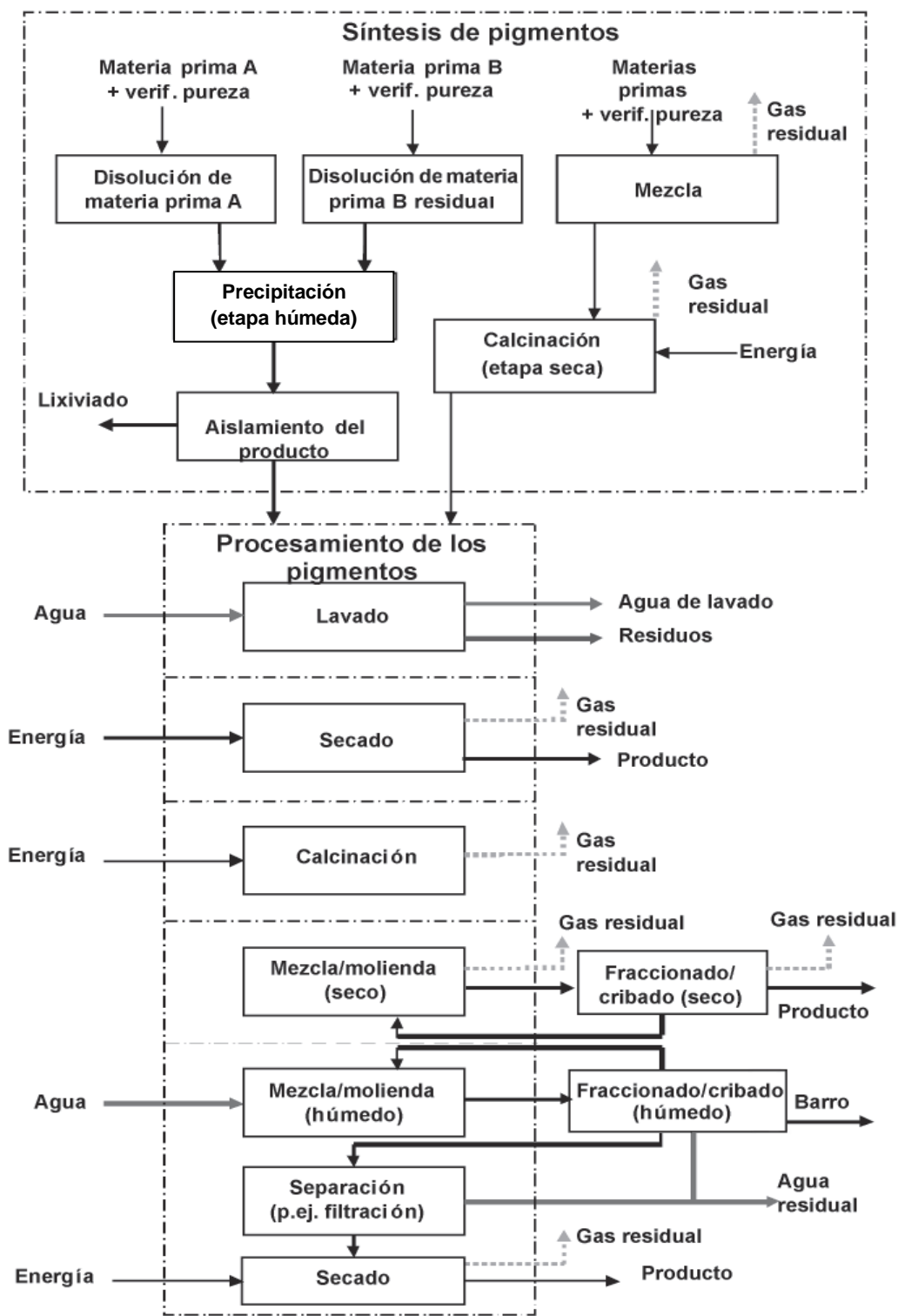


Figura 1.8 Síntesis y procesamiento de pigmentos. ^[18]

Las diferencias principales entre los óxidos naturales y sintéticos provienen de su diferente tamaño de partícula que no debe ser mayor a 44 μm , debido a su pureza química, el óxido de hierro sintético ha desplazado al natural en casi todos los campos de aplicación, aun cuando su costo es más elevado.

Los óxidos de hierro constan de sustancias de coloración muy distintas químicamente, como:

- $\alpha\text{-FeOOH}$ (amarillo)
- $\gamma\text{-FeOOH}$ (amarillo-naranja)
- Fe_3O_4 (negro)
- $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ (marrón)
- $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ (rojo).

I.4.2.2.1 Procesos de Obtención de Pigmentos de Óxido de Hierro

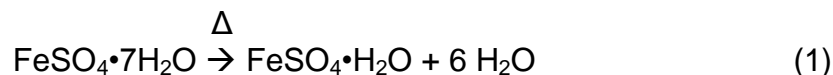
Los pigmentos de óxido de hierro constan principalmente de óxidos de hierro o hidróxidos de óxido de hierro en diferentes modificaciones de cristal. Industrialmente, se emplean varios procesos químicos para la producción de pigmentos de óxido de hierro:

- a) Proceso de calcinación
- b) Proceso de precipitación (pigmentos amarillos, rojos, naranjas y negros).
- c) Proceso de Penniman-Zoph (pigmentos amarillos, rojos, naranjas y negros).
- d) Procesos Laux (pigmentos negros, marrones, amarillos y rojos).

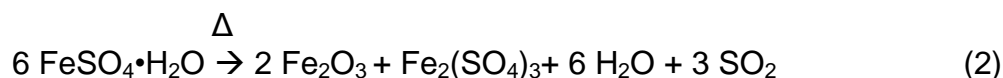
La sal ferrosa usada principalmente en la manufactura de los pigmentos de óxidos de hierro es el sulfato de hierro heptahidratado, $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ [7720-78-7]. Es un subproducto de los talleres de acero, por ejemplo los licores del decapado químico, y pueden ser producidos con la reacción de ácido sulfúrico y desperdicio de hierro. Otras sales que sirven como materia prima son el sulfato férrico, el cloruro ferroso y el cloruro férrico. ^[17]

- a) Calcinación^[17]

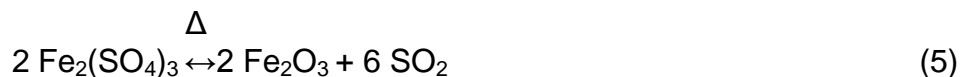
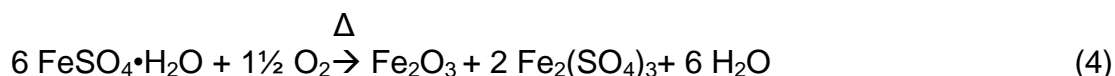
La preparación de la caparrosa roja involucra la calcinación del sulfato ferroso mediante un proceso de dos etapas, el primero involucra la deshidratación del sulfato ferroso:



La segunda etapa involucra la descomposición arriba de los 650 °C y en ausencia de aire:



o en presencia de aire:



Los subproductos de de estas reacciones son recolectados y reciclados. El color depende del tamaño de partícula que se forme, y el tamaño es controlado mediante la regulación del tiempo de retención en el horno y de la temperatura de calcinación. El producto calcinado es molido, lavado y clasificado.

La preparación del rojo ferrita involucra la calcinación del óxido de hierro amarillo sintético. Varios amarillos se pueden producir y, cuando son deshidratados, proporcionan rojos que difieren dependiendo principalmente del tamaño de partícula; mientras más fina sea la partícula, más claro será el tono.

b) Precipitación y proceso de Penniman-Zoph ^[18]

Por medio de la precipitación de las soluciones de sulfato de hierro (II) en determinadas condiciones de reacción y el uso de determinadas semillas, se

pueden fabricar pigmentos amarillos, negros y rojos, siendo los amarillos (α -FeOOH) los más importantes.

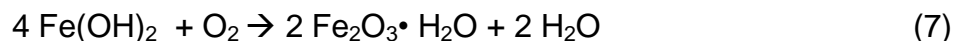
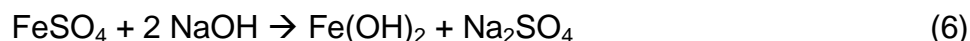
Las semillas de α -FeOOH cristalinos son muy finos y se pueden utilizar como pigmentos transparentes. Con el fin de obtener pigmentos con elevada potencia de ocultación, estas semillas tienen que aumentar hasta un determinado tamaño necesario para el tono. Para aumentar las partículas de pigmento se puede emplear tanto el proceso de precipitación como el proceso Penniman-Zoph.

Po lo general, los procesos de oxidación acuosa tienen dos fases:

- Generación de semillas definidas.
- Aumento hasta un determinado tamaño de partícula.

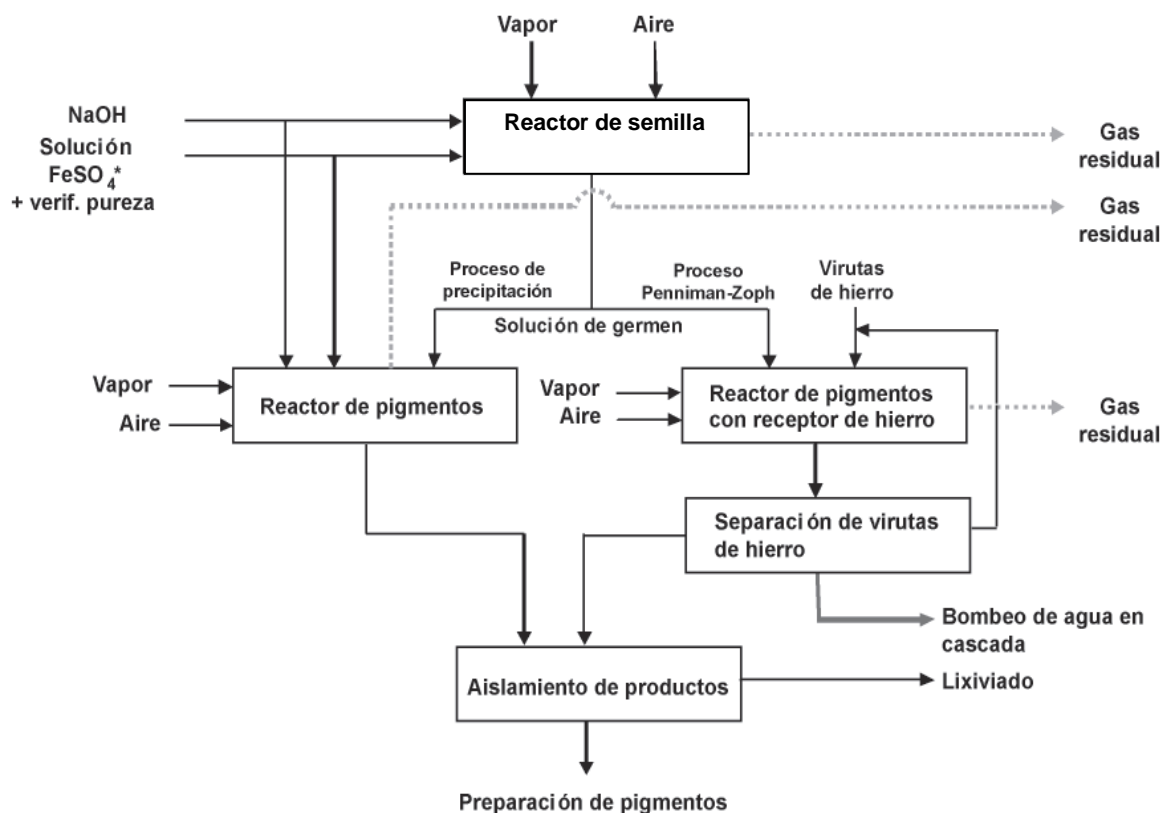
La figura 1.9 muestra las etapas de los procesos de oxidación acuosa.

En el proceso de precipitación se añade una solución de sulfato de hierro (III), hidróxido sódico (o cualquier otra base) y aire para obtener el pigmento. La oxidación del hierro se lleva a cabo en un reactor a una temperatura de unos 70°C con la adición de vapor. La ecuación de la reacción es la siguiente:



Las soluciones de sulfato de hierro (II) son residuos procedentes de otros sectores, como el licor del decapado de hierro y acero. Para garantizar una calidad de producto estable, estos residuos de producto sólo se pueden utilizar si no contienen iones de coloración, como manganeso (II) o cromo (III), debido a su efecto negativo en la calidad de los pigmentos de óxido de hierro.

La precipitación directa del óxido de hierro rojo involucra el crecimiento de las partículas de óxido de hierro en partículas nucleares preparadas especialmente o semillas de Fe_2O_3 . Las condiciones de precipitación son críticas, debido a que las condiciones normales de precipitación tienden a formar $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$. Las partículas pueden ser esféricas o romboédricas, dependiendo del material nuclear.



*Subproducto
proceso TiO_2

Figura 1.9 Procesos por vía húmeda para la producción de pigmentos de óxido de hierro ^[18]

El óxido de hierro negro, Fe_3O_4 o FeO , se puede calcinar a $370\text{ }^\circ\text{C}$ resultando en la oxidación del FeO . La forma cúbica del óxido de hierro negro se mantiene.

Los óxidos de hierro sintéticos de color rojo son preparados en una variedad de tonos, desde rojos claros hasta rojos oscuros y son vendidos bajo una gran variedad de nombres, por ejemplo: rojo Indio, rojo Turquía y rojo Venecia. El rango de colores del rojo Venecia no es tan amplio como lo es el de otros rojos.

El proceso Penniman-Zoph (el método de producción más extendido para los pigmentos amarillos de óxido de hierro) se lleva a cabo mediante la adición de virutas de hierro que se disuelven y oxidan con aire en el reactor de pigmentos sin

necesidad de añadir ninguna sustancia química. Mediante esta oxidación se obtiene una suspensión de pigmento con un valor de pH ligeramente ácido. La ventaja de este proceso, en comparación con el proceso de precipitación es que reduce la cantidad de sales neutras que se forman como subproductos debido a que el ácido sulfúrico generado por la hidrólisis-oxidación de sulfato de hierro (II) reacciona con las virutas de hierro para producir sulfato de hierro (II)

Para la aceleración de la reacción, la temperatura se mantiene estable a unos 80°C mediante la adición de vapor. La cantidad de aire también se tiene que controlar para minimizar el riesgo de explosiones y también para minimizar las emisiones de calor y gas residual..

El proceso Penniman-Zoph también se puede utilizar para la fabricación de pigmentos de óxido de hierro negros. Sin embargo, para el aumento del pigmento se da preferencia a la precipitación. Para obtener pigmentos negros, las soluciones de sales de hierro (II) se neutralizan mediante la adición de álcali y se oxidan con la adición de aire a temperaturas de 90 a 100°C, hasta el punto en el que se obtiene una relación de hierro (II) / hierro (II) de 0.5. En condiciones adecuadas para aumentar el germen, y un vez que concluyó la oxidación completa, se puede emplear un proceso similar para producir gérmenes de α - Fe_2O_3 fácilmente dispersables.

En la figura 1.10 se muestran los procesos por vía húmeda para fabricar pigmentos de óxido de hierro, así como las medidas para reducir emisiones.

La síntesis de los pigmentos que se lleva a cabo mediante el proceso de precipitación (solución FeSO_4 y álcali) o el proceso Penniman-Zoph (virutas de hierro) va seguida de la separación de los pigmentos. Como ya se ha descrito anteriormente, los pigmentos se lavan, se secan y, si es necesario, se calcinan y se muelen.

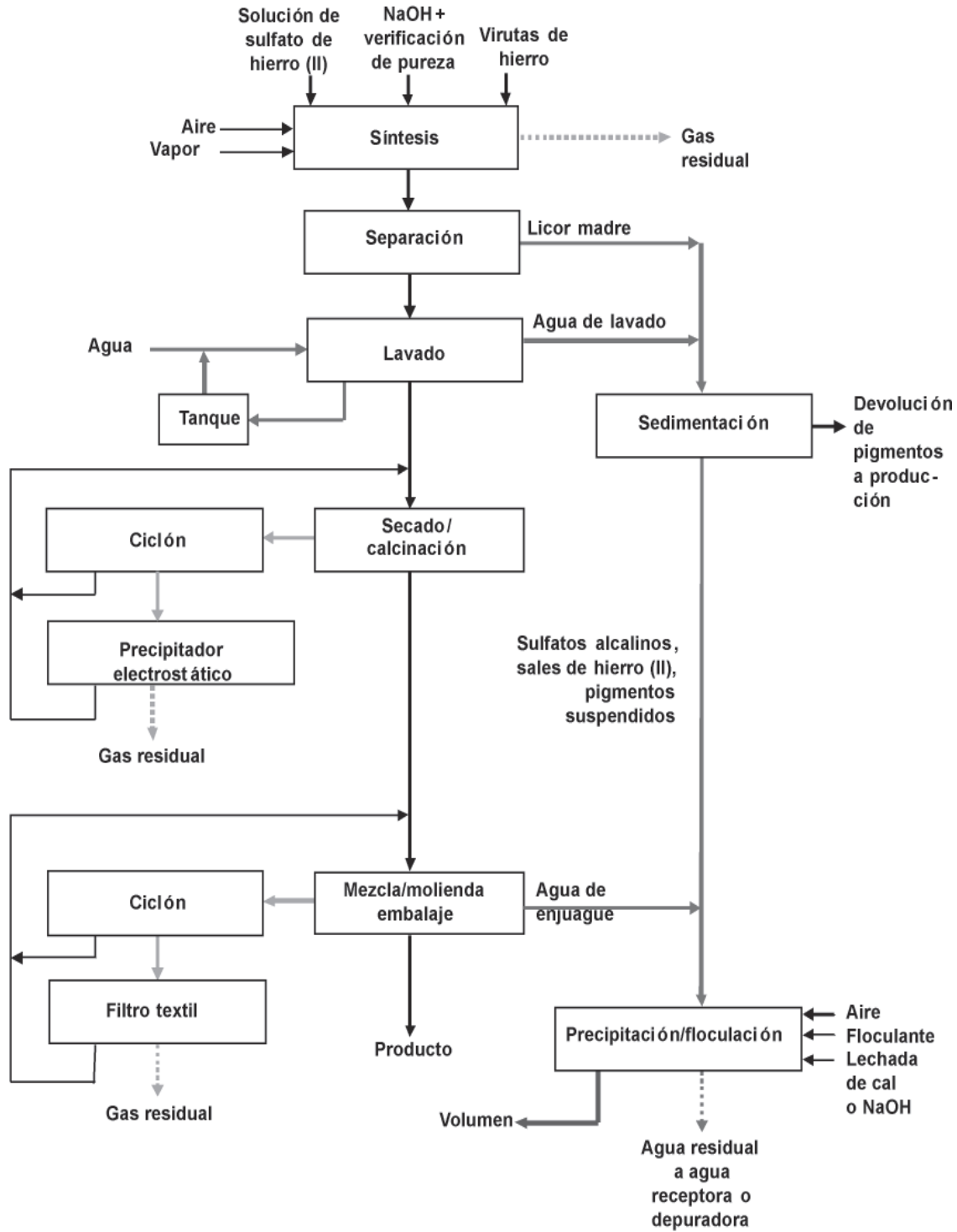


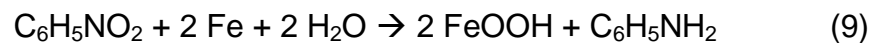
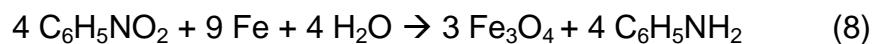
Figura 1.10 Etapas de los procesos de oxidación acuosa para producir pigmentos de óxido de hierro ^[18]

c) Proceso Laux ^[18]

Otro proceso de oxidación acuosa, para la producción de pigmentos de óxido de hierro, es el proceso Laux. Mediante la adición de soluciones de cloruro de hierro (II), ácido sulfúrico y ácido fosfórico (que actúan como catalizadores), Laux modificó el proceso de anilina para evitar los residuos de óxido de hierro no adecuados y obtener pigmentos de óxidos de hierro de alta calidad con una elevada intensidad de color. Los pigmentos de Fe₃O₄ se pueden usar directamente o se pueden convertir en pigmentos rojos de alta calidad α-Fe₂O₃ mediante calcinación. Al adicionar cloruro aluminico provoca la formación de pigmentos amarillos de alta calidad.

Las materias primas de hierro para el proceso Laux son principalmente trituraciones de hierro de colada o forjado de hierro, que deben estar prácticamente sin aceites ni grasas. El tamaño de partícula del hierro, el estado metalúrgico y el índice de adición de hierro y nitrobenzeno (u otro compuesto de nitrógeno) determinan la calidad de los pigmentos resultantes.

Las ecuaciones de reacción química para la producción de pigmentos negros Fe₃O₄ y pigmentos amarillos α-FeOOH son, respectivamente:

I.4.2.2.2 Aplicaciones ^[15]

Los pigmentos de óxidos de hierro tienen una gran variedad de aplicaciones, entre las más importantes están:

- Industria del cemento: Para pigmentar blocks de concreto, tabiques, estuco, lámina de asbesto, tejas de concreto, etc.
- Industria del hule: Usado para la fabricación de llantas para bicicletas, tapetes de hule, etc. El rojo es el más utilizado debido a su estabilidad.

- Industria del papel: Cualquier color se puede utilizar en la pigmentación del papel. Como en la pigmentación de cartoncillos y folders, boquillas de cigarros, etc.
- Pieles: Usado para dar diferentes tonalidades en acabados.
- Pinturas, tinturas y recubrimientos: Debido a la gran estabilidad que presenta el óxido de hierro frente a álcalis y ácidos, es un ingrediente primordial en la fabricación de esmaltes primarios y anticorrosivos.
- Plásticos: El óxido de hierro es usado para colorear el PVC, Polietileno, etc.
- Cosméticos

Actualmente, los óxidos de hierro tienen un papel como catalizadores en reacciones como la descomposición de peróxido de hidrógeno. Además que son buenos adsorbentes de vapor de agua.^[20]

CAPÍTULO II. DESARROLLO EXPERIMENTAL

II.1 Materiales

Para poder realizar el trabajo se requirió de cascarilla de laminación presente en alambrón. Esta fue proporcionada por la empresa G.O.H. Metal's S.A. de C.V. La cascarilla fue removida a través de decapado mecánico usando la técnica de flexión, este se realiza con máquinas trefiladoras, y la cascarilla cae en depósitos una vez removida. Los equipos para realizar el trefilado cuentan con diferentes características, las cuales se comparan en la tabla II.1.

Tabla II.1 Características de las Trefiladoras

Marca	Morgan	Herbor
Modelo	1963	1967
Potencia	30 hp con variación	50 hp con variación
Número de blocks	10	4
Diámetro de entrada (mm)	7 a 5.5	9 a 6.5

Las muestras de cascarilla, fueron recolectadas de los depósitos de ambas máquinas trefiladoras. En la figura 2.1 se pueden observar las máquinas trefiladoras de las marcas Morgan y Herbor utilizadas por la empresa, en la parte baja de la imagen se muestran las poleas que realizan la flexión para retirar la cascarilla presente en el alambrón, mientras que en la parte superior se observan los tambores que dan movimiento al alambrón, para que este pase a través de los dados y reduzca su diámetro.

Se recolectó un total de 1.1352 kg de cascarilla, el cual pasó a través de cuatro mallas que se clasifican de acuerdo al tamaño de abertura mediante la escala de tamices de la ASTM.



Figura 2.1 Trefiladoras Morgan y Herbor

Los cortes se dividieron en cinco, otorgando en cada uno el número de malla positivo a la malla sobre la cual se encontraba la cascarilla y el número de malla negativo a la malla sobre la cascarilla, el porcentaje de masa en cada corte con respecto al total se muestra en la tabla II.2.

Tabla II.2 Análisis de mallas

Malla (ASTM)	Equivalencia (mm)	Masa (kg)	Porcentaje (%)
+50	> 0.297	0.3742	32.96
-50 / +100	0.297 / 0.149	0.3964	34.92
-100 / +140	0.149 / 0.105	0.1275	11.23
-140 / +200	0.105 / 0.074	0.1466	12.91
-200	< 0.074	0.0904	7.96
	Total	1.1352	100

La cantidad de hierro presente en los alambres a los que les fue extraída la cascarilla fue variada; ya que se buscó realizar un proceso en el que intervinieran subproductos provenientes de diferentes lotes. Los aceros trefilados en ese periodo de tiempo fueron:

- Acero 1035
- Acero 1080
- Acero 1080 con Cromo

La composición de la cascarilla es principalmente de wustita (FeO) y magnesioferrita (MgFe_2O_4).

II.2 Reactivos

Para llevar a cabo la transformación química de la cascarilla del alambión, la cual está constituida principalmente por óxidos de hierro, es necesario llevar a cabo reacciones químicas; por tal motivo se debe de disponer de ciertos reactivos. En la tabla II.3 se muestran las especificaciones químicas de los reactivos químicos empleados.

Tabla II.3 Especificaciones químicas de los reactivos empleados

Reactivo	Fórmula	Marca	Pureza	Peso Molecular	Densidad (a 25°C)
Ácido Sulfúrico	H_2SO_4	Fermont	96.5%	98.08 g/gmol	1.84 g/cm ³
Ácido Nítrico	HNO_3	Meyer	70%	63.01 g/gmol	1.51 g/cm ³
Hidróxido de Sodio	NaOH	Fermont	98.5%	40 g/gmol	2.13 g/cm ³
Hidróxido de Amonio	NH_4OH	Fermont	27-30%	35.05 g/gmol	0.881 g/cm ³

II.3 Equipo

El equipo experimental empleado para la disolución de la cascarilla de hierro fue un reactor de vidrio de tres bocas con capacidad de 1 litro. Éste se montó sobre un baño térmico con control de temperatura, así como un agitador de propela para mantener un movimiento de las partículas. Este reactor de marca Precision y modelo Scientific 66643-25 Series180 Model-182 se muestra en la figura 2.2.



Figura 2.2 Reactor con agitación y calentamiento mediante baño térmico

La precipitación se llevó a cabo en reactores de vidrio cuya capacidad varió desde 250 mililitros hasta 1 litro. Todos los equipos utilizados para realizar operaciones intermedias que no fueron las dos reacciones principales se describen posteriormente conforme avanza el desarrollo experimental. Los equipos utilizados para realizar las reacciones de disolución y de precipitación fueron proporcionados por el laboratorio de hidrometalurgia de ESIQIE.

Para el procesamiento del pigmento se requirió de un horno de la marca Felisa y modelo FE291-A, el cual se muestra en la figura 2.3, este fue proporcionado por el Centro de Investigación e Innovación Tecnológica (CIITEC).

El equipo para la caracterización de la materia prima y los productos experimentales fue proporcionado por el CIITEC. Los equipos utilizados fueron:

- Equipo de difracción de rayos-X marca Bruker y modelo D8 ADVANCE ECO (Figura 2.4)
- Espectrofotómetro de absorción atómica marca Varian y modelo AA240F5 (Figura 2.5)
- Microscopio electrónico de barrido marca Hitachi y modelo TM3 (Figura 2.6)



Figura 2.3 Horno utilizado para llevar las muestras a sequedad

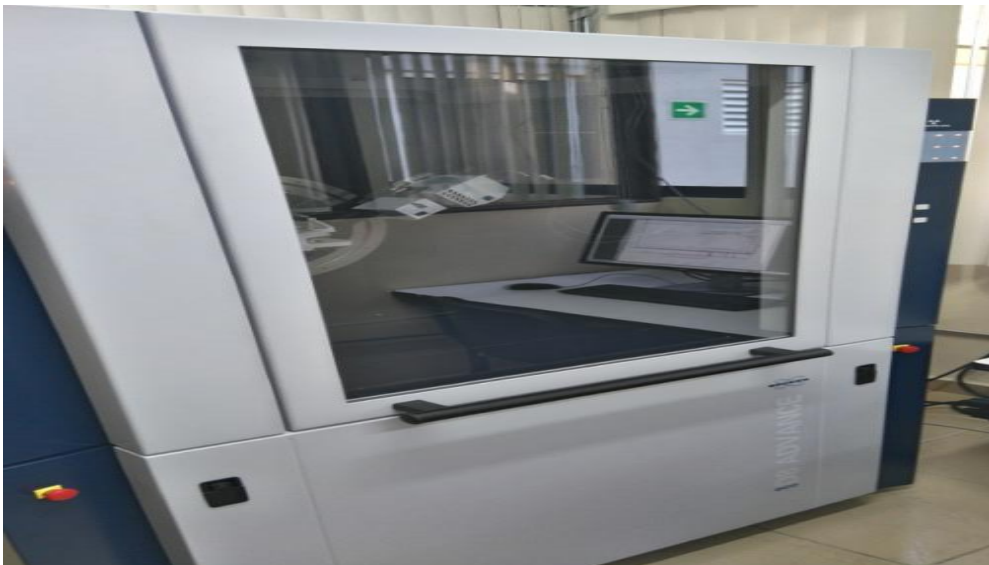


Figura 2.4 Equipo de difracción de rayos-X

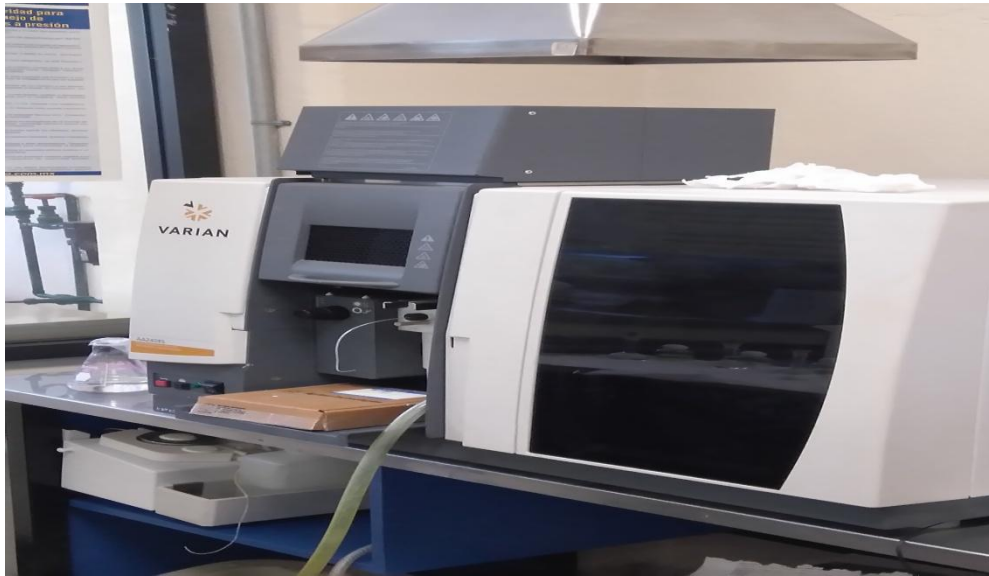


Figura 2.5 Espectrofotómetro de absorción atómica



Figura 2.6 Microscopio Electrónico de Barrido

II.4 Procedimiento Experimental

Debido a que el objetivo del presente trabajo es buscar un proceso en el cuál se minimicen los costos de producción, así como los reactivos más accesibles y económicos la decisión fue llevar a cabo el proceso de precipitación.

Debido a que los óxidos de hierro no son reactantes dentro del proceso de precipitación, fue necesario realizar un pre-tratamiento de la cascarilla para así obtener el sulfato de hierro (II) (FeSO_4) y así generar el pigmento.

El procedimiento experimental se llevó a cabo en 4 etapas generales y se muestran en el diagrama de la figura 2.7:

- a) Preparación
- b) Producción de licor
- c) Precipitación
- d) Procesamiento

II.4.1 Preparación

Antes de darle el tratamiento necesario a la cascarilla para formar el licor de FeSO_4 , se debe recolectar y seleccionar, esto es para facilitar la reacción. La toma de muestras, como ya se había mencionado, se hizo de los depósitos encontrados en el área de poleas de las máquinas trefiladoras Morgan y Herbor.

II.4.1.1 Análisis de composición mediante difracción de rayos-X

La difracción de rayos-X es una técnica analítica no destructiva y de las más importantes en la caracterización de materiales cristalinos. Como resultados se entrega un reporte de las sustancias identificadas, análisis de fases y Difractograma.

Este método se eligió debido a que ofrece el beneficio de la caracterización y conocimiento de los componentes de la cascarilla.

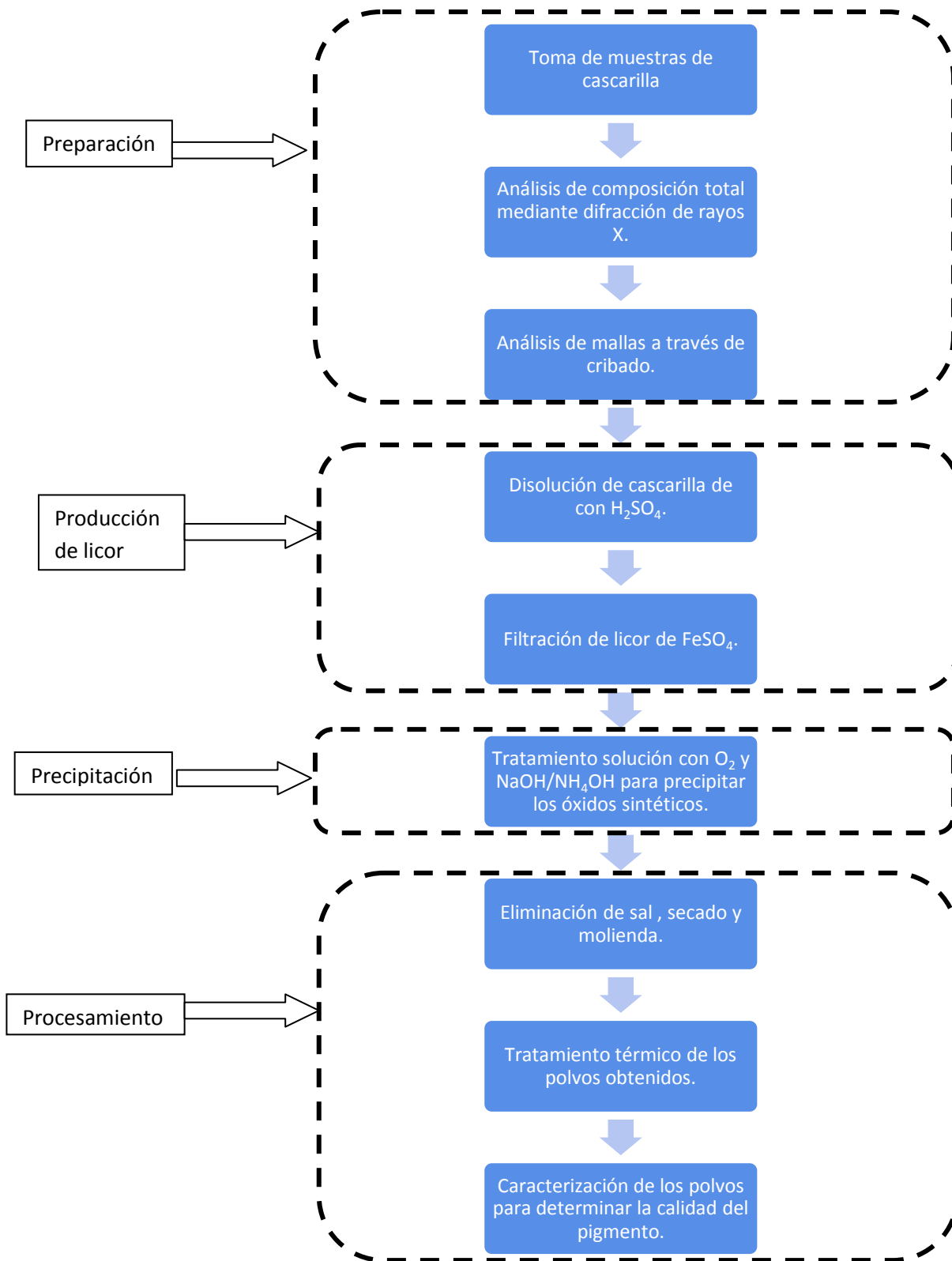


Figura 2.7 Diagrama de bloques del proceso

II.4.1.2 Análisis de mallas

Se realizó un cribado con ayuda del dispositivo Ro-Tap, esto con la intención de conocer el porcentaje que contenía la muestra en cada uno de los tamaños de partícula. El equipo utilizado es un modelo Rx-29 de la marca W.S. Tyler y fue proporcionado por ESIQIE.

El motivo del análisis de cribas fue saber si era necesario realizar una molienda para disminuir el tamaño de partícula de la cascarilla, el diámetro utilizado para realizar la disolución fue de +200/-140, esto debido a que fue el diámetro más pequeño encontrado en una cantidad suficiente (mayor al 10%) para realizar la disolución.

II.4.2 Producción de Licor

La segunda etapa del proceso es la reacción de transformación del óxido de hierro a una solución concentrada de sulfato de hierro (II). Esta se llevó a cabo mediante la combinación de un proceso unitario y una operación unitaria, las cuales se explican a detalle en los siguientes puntos.

II.4.2.1 Disolución de cascarilla

En este paso del proceso se lleva a cabo la primera reacción química, de dos que se tienen a lo largo de éste. Para poder producir un óxido de hierro sintético mediante precipitación, se debe partir de una solución rica en una sal de hierro, esto se logró haciendo reaccionar la cascarilla con ácido sulfúrico a determinada concentración. A lo largo de la experimentación fue necesario realizar mediciones de masa, las cuales hicieron con una balanza analítica modelo LE160015 de la marca Sartorius, dicha balanza es propiedad de ESIQIE,

Para la fabricación del licor de sulfato de hierro (II) se realizaron diferentes experimentos, los cuales tuvieron variaciones en diferentes parámetros, los cuales se muestran en la tabla II.4.

Tabla II.4 Parámetros para la disolución

Variables	Experimentos						
	1	2	3	4	5	6	7
Masa (g)	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	10.0	10.0
[] ácido sulfúrico (%vol.)	5	10	10	15	15	15	20
T (°C)	40	50	50	70	90	90	90
#malla	-50	-140	-140	-140	-140	-140	-140
t (hr)	2.5	3	3	1	3	3	3
HNO ₃ (mL)	0	0	3	3	3	3	3

El volumen de solución de ácido sulfúrico se mantuvo constante a 1 litro, utilizando el ácido nítrico como catalizador.

Al terminar la reacción, se obtuvo un licor de color verde lima. Este licor tuvo residuos en la mayoría de los casos, este residuo fue de color rojo ladrillo.

II.4.2.2 Filtración

Para aumentar la pureza de la solución y retener las partículas de óxido que no reaccionaron se realizó la operación unitaria de filtración.

Se realizó la filtración en embudo por medio de papel filtro, el cuál por su porosidad permitió el paso de la solución y retuvo los óxidos de hierro junto con las impurezas sólidas presentes en la solución. Para llevar a cabo la filtración se utilizó un papel filtro de la marca Whatman del número 40, este tiene un tamaño de poro de 8 μm .

II.4.3 Precipitación

Para convertir el sulfato en óxidos de hierro sintéticos se llevó a cabo la segunda reacción, esta como se mencionó anteriormente, consistió en hacer reaccionar el licor rico en hierro con una solución alcalina. La precipitación consistió en agregar, a alícuotas de 50 mL de licor, un volumen de hidróxido de sodio (NaOH) o hidróxido de amonio (NH₄OH) a una concentración determinada, hasta llegar a un pH de 7 y precipitar un sólido estable.

No se incrementó la temperatura en ninguno de los casos debido a que la reacción es exotérmica y una elevación en la temperatura podía presentar un riesgo. Se utilizó agitación magnética a 200 rpm.

II.4.4 Procesamiento

La etapa final del experimento fue hacer un compuesto estable, con cristales de forma definida y con la menor cantidad de sales. Para realizar esto se necesitó eliminar todo el sulfato posible y darle al óxido de hierro una forma definida mediante tratamiento térmico.

II.4.4.1. Eliminación de Sal, Secado y Molienda

El procedimiento efectuado para eliminar el agua residual del precipitado, y con ella las sales, fue la filtración con filtro Whatman No. 40. Esta se realizó con lavados previos vertiendo agua a 80 °C con la intención de disolver las sales. Los sólidos filtrados se llevaron a sequedad total a través del horno a 200°C, una vez secos se molieron con un mortero de porcelana.

II.4.4.2 Tratamiento térmico

Los polvos resultantes fueron llevados a tratamiento térmico en el horno a 250°C durante dos horas. Esto debido a que el equipo no podía elevar más su temperatura.

CAPÍTULO III. ANÁLISIS Y DISCUSIÓN DE RESULTADOS

III.1 Análisis de la Cascarilla

Para conocer la cantidad de hierro presente en la cascarilla, se llevó a cabo un estudio de espectroscopía de absorción atómica. El resultado del análisis arrojó que la cascarilla contiene 63.5%_{Fe}.

La lectura de la difracción de rayos-X de la cascarilla, mostrada en la figura 3.1, nos arrojó la presencia de wustita (FeO) y magnesioferrita (MgFe₂O₄), por lo cual, a partir de la cantidad de hierro presente en una muestra de 10 gramos se puede conocer el porcentaje de cada una de las especies. La composición de la cascarilla es de 65% MgFe₂O₄ y 35% FeO. Las secuencias de todos los cálculos del capítulo III se muestran en el anexo B.

III.2 Análisis de la Disolución

Para analizar la disolución se retoma la tabla de datos experimentales, la cual se presenta en la tabla II.4. Los volúmenes de solución de ácido sulfúrico fueron constantes a 1 L.

Para el primer experimento la disolución obtenida fue mínima, por lo cual se determinó hacer una disminución significativa en el tamaño de partícula para aumentar la superficie de contacto, además que se aumentó la concentración de ácido para hacerlo más reactivo. El resultado fue una disolución parcial de la cascarilla y la formación del licor verde lima, este tenía en su superficie manchas con la apariencia de aceite.

Debido a que se determinó que el tamaño de partícula influye en la disolución de la cascarilla se retoma el análisis de mallas de la cascarilla mostrado en la tabla II.2 para determinar cuál es la cantidad de cascarilla que se puede utilizar sin ser tratada previamente por molienda.

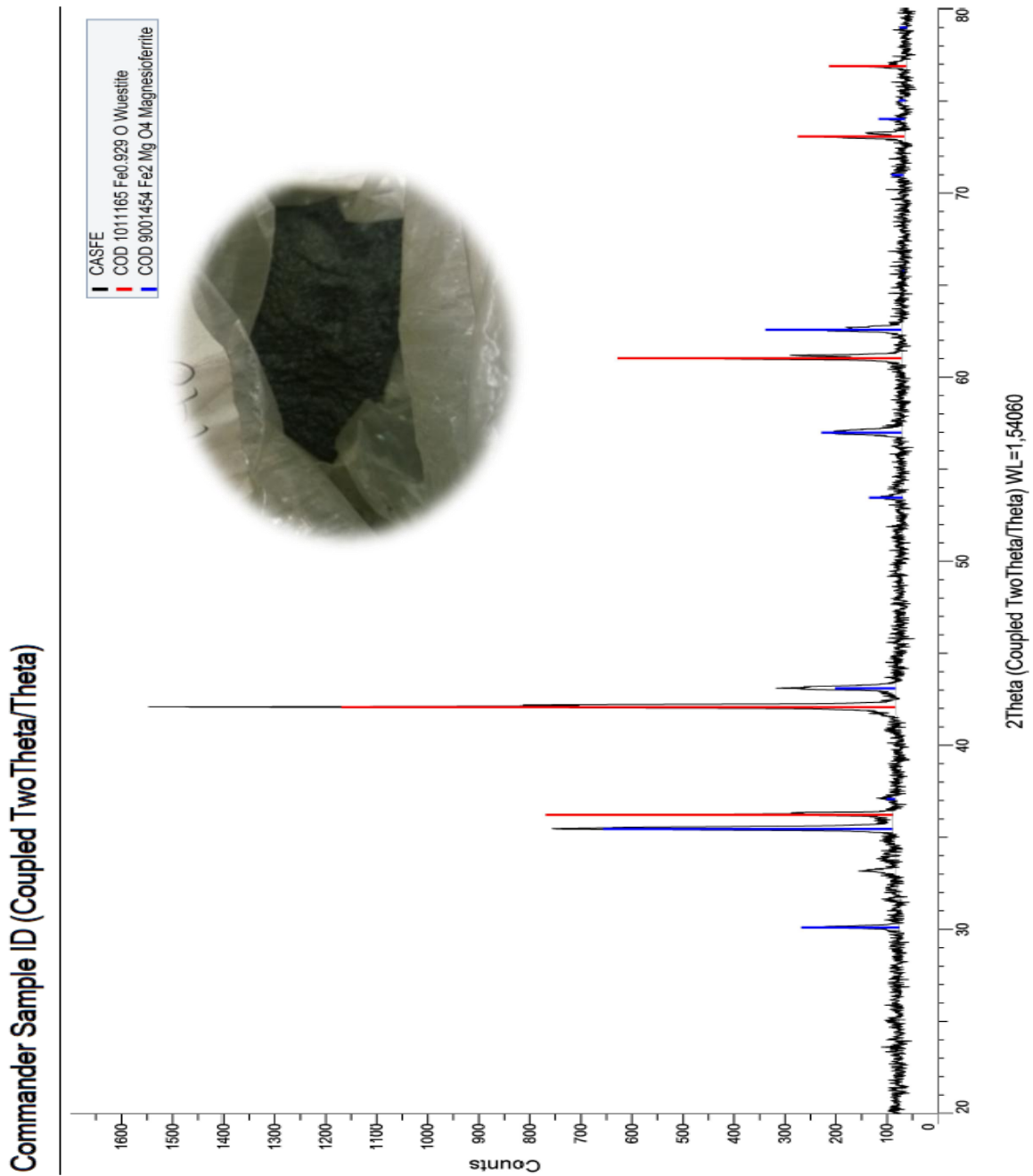


Figura 3.1 Resultado de difracción rayos-X de la cascarilla de alambón

- Wüstita (FeO)
- Magnesioferrita (MgFe₂O₄)

El análisis nos dice que el 20% de la cascarilla cuenta con el tamaño de partícula deseado para ser disuelto de forma eficaz, el resto debe de ser pasado por un proceso de trituración. No es viable llevar esta cascarilla a sinterización debido a que el tamaño de partícula de más del 50% de la cascarilla es mayor a .5 mm, además que no se conoce el contenido de aceites.

Posteriormente se utilizó ácido nítrico como catalizador para reducir el tiempo de residencia dentro del reactor, el resultado fue una menor cantidad de residuo; sin embargo, conforme a la información proporcionada por De Mateo y Cía. S.A. de C.V. la concentración óptima para llevar a cabo la disolución es de 15%, además de llevar a cabo un aumento de temperatura a 80°C.

Así se llevaron a cabo las reacciones 4 y 5, la única variable que se modificó fue el tiempo, debido a que en el experimento 4 se logró disolver todo y se intentó minimizar el tiempo de reacción; sin embargo el resultado no fue satisfactorio y se determinó que el tiempo adecuado es tres horas.

Para los experimentos 6 y 7 se determinó primero si el ácido sulfúrico al 15% era capaz de disolver toda la cascarilla, acción que no sucedió; sin embargo el residuo fue de únicamente 1.32 g.

Posteriormente se verificó si la información proporcionada acerca de la capacidad corrosiva del ácido sulfúrico era cierta, aumentando la concentración a un 20%, lo que en teoría nos daría una mejor disolución, pero el residuo tuvo una masa de 2.44 g constatando así que la concentración óptima de ácido sulfúrico es de 15% en volumen.

En la figura 3.2 se muestra el licor obtenido mediante la disolución de 5 g de cascarilla con una concentración del 10% a una temperatura de 50°C durante tres horas, este licor corresponde al experimento 2 de la tabla de experimentación. El licor tuvo una coloración verde lima con residuos de color rojo ladrillo que se pueden observar en el fondo del reactor además que tenía partículas aceitosas en la superficie, por lo tanto el licor tuvo que ser filtrado para eliminar las impurezas.



Figura 3.2 Licor obtenido por disolución de cascarilla con H_2SO_4 sin filtrar.

Para conocer la cantidad teórica necesaria de H_2SO_4 se tomó como referencia la reacción 4. El $FeSO_4$ obtenido a partir de las ecuaciones 10 y 11 se calcula mediante estequiometría, dichas ecuaciones se retoman a continuación:



Con estas ecuaciones y a partir de la composición porcentual de la cascarilla tenemos que por cada 5 g de cascarilla alimentado se obtienen 8.63 g de $FeSO_4$. Mientras que para el ácido sulfúrico únicamente es necesario alimentar 7.17 g.

Conociendo la masa utilizada y la masa reaccionante se puede calcular el exceso a partir del cálculo de la masa utilizada de ácido sulfúrico con la densidad de este:

$$\% \text{ exceso}_{H_2SO_4} = \frac{276 \text{ g}_{H_2SO_4}}{7.17 \text{ g}_{H_2SO_4}} * 100 = 3012\%$$

Este porcentaje de exceso es demasiado alto, y debido a que el equipo únicamente podía ser adiabático y con agitación constante y el volumen del

reactor es de 1L, se procedió a calcular la cascarilla necesaria para reaccionar con 500 mL de ácido sulfúrico al 15%, concentración ideal, para generar menos gasto. El resultado fue 93 g de cascarilla.

III.3 Análisis de la precipitación

La diferencia principal entre los dos agentes precipitantes radicó en que al adicionar la solución con hidróxido de amonio y precipitar el hidróxido de hierro, la capa acuosa formada tuvo un menor volumen que al agregar hidróxido de sodio.

Se realizaron varios experimentos con las dos bases tomando alícuotas de 50 mL de licor, en ellos se adicionaron diferentes cantidades de álcali, esto para observar si se precipitaban otros compuestos diferentes al óxido de hierro. Al final, los resultados fueron similares en todos los casos, los volúmenes de base a los que se formó el precipitado deseado y sus concentraciones se muestran en la tabla II.1.

Tabla II.1 Parámetros para precipitar $\text{Fe}(\text{OH})_2$ con 50 mL de licor

Variables	Agente Precipitante	
	NH_4OH	NaOH
Concentración (% _w)	30	9
Volumen (mL)	40	120

Los cambios que sufrió el licor mediante la adición de hidróxido de amonio por dosis de 10 mL hasta llegar a la precipitación se muestra en la siguiente secuencia de imágenes, cada una con su respectiva descripción:



Solución Inicial

La solución de sulfato tiene un color verde lima, con un aspecto transparente y un pH de 3 y una temperatura de 19°C.

**Solución con 10 mL de NH_4OH**

Se forman gotas color rojo ladrillo. Estas gotas son inestables ya que desaparecen. El pH se mantuvo de 3 y su temperatura se elevó a 36 °C.

**Solución con 20 mL de NH_4OH**

Las gotas aumentaron su volumen y su presencia se hizo más frecuente. El pH no varió, sin embargo su temperatura aumentó a 52°C.

**Solución con 30 mL de NH_4OH**

La solución se tornó de un color rojo escarlata, la aparición de gotas se siguió registrando. El pH varió a 4 y su temperatura aumentó a 56°C.

**Solución con 40 mL de NH_4OH**

Se formó un precipitado color rojo ladrillo, este precipitado no se desvaneció al agitar la solución. El pH de la solución fue de 7 y la temperatura se mantuvo en 56 °C.

**Solución precipitada y con ½ hora de reposo**

El precipitado rojo se asentó en el fondo del vaso de precipitados, observando la separación de la fase líquida y la fase sólida.

El hidróxido de sodio que se debió agregar teóricamente se calculó a partir del sulfato de hierro calculado de la solución con 6.3 g/L de Fe. Esta solución fue una mezcla de todos los licores producidos a partir de la cascarilla y, por lo tanto para una alícuota de 50 mL se calculó una masa de 0.857 g de FeSO_4 .

Por lo que teóricamente se necesitarían 0.45 g de hidróxido de sodio en solución; pero se utilizaron 12 g debido a la gran cantidad de ácido sulfúrico sin reaccionar. Esto se puede observar en la precipitación con hidróxido de amonio, cuando la solución mantiene su pH en 3 hasta los 30 mL debido a que antes de empezar a formar el hidróxido de hierro es necesario neutralizar la cantidad de ácido sulfúrico en exceso. La cantidad generada de polvo filtrado y lavado para alícuotas de 200 mL se presenta en la tabla III.2.

Tabla III.2 Masas recuperadas de los productos obtenidos mediante filtración

Muestra	Peso (g)
Precipitado con NH_4OH	2.18
Precipitado con NaOH	2.15

La figura 3.3 muestra los sólidos obtenidos mediante precipitación hidróxido de sodio en estas se muestran los polvos sin y con tratamiento térmico, para así poder observar las diferencias en las tonalidades de estos, ya que los polvos sin tratamiento tuvieron un color marrón, mientras que al ser tratados térmicamente se tornaron de color rojo ladrillo. Se determinó esquematizar únicamente un precipitado debido a que ambos polvos tuvieron el mismo aspecto.



Figura 3.3 Precipitado formado con NaOH filtrado, seco y molido. a) Sin tratamiento térmico. b) Con tratamiento térmico.

III.4 Balance de hierro a partir de la alimentación estequiométrica para una solución de 500 mL de H₂SO₄ al 15%

Para realizar el balance de hierro en el proceso y determinar la posibilidad de optimizar la cantidad de reactivos se realizó un nuevo proceso. Para obtener un balance de reacción se realizó un experimento alimentando la cantidad estequiométrica de reactivos, dicho balance fue a partir de las reacciones presentadas en el orden en que se llevaron a cabo:



Las reacciones A y B se realizaron con 93 g de cascarilla a +200 mallas, y 72 mL (132.5 g) de ácido diluidos en agua para tener un 15% en volumen. Como el ácido sulfúrico tiene una pureza del 96% se utilizaron 75 mL de ácido. La reacción se llevó a cabo durante 3 horas a 80°C y con agitación constante, además de 3 mL de ácido nítrico para acelerar la reacción y el resultado de la reacción fue una solución de 220 mL sumamente concentrada, de color café y que al enfriarse precipitó cristales verdes, como se muestra en la figura 3.4.

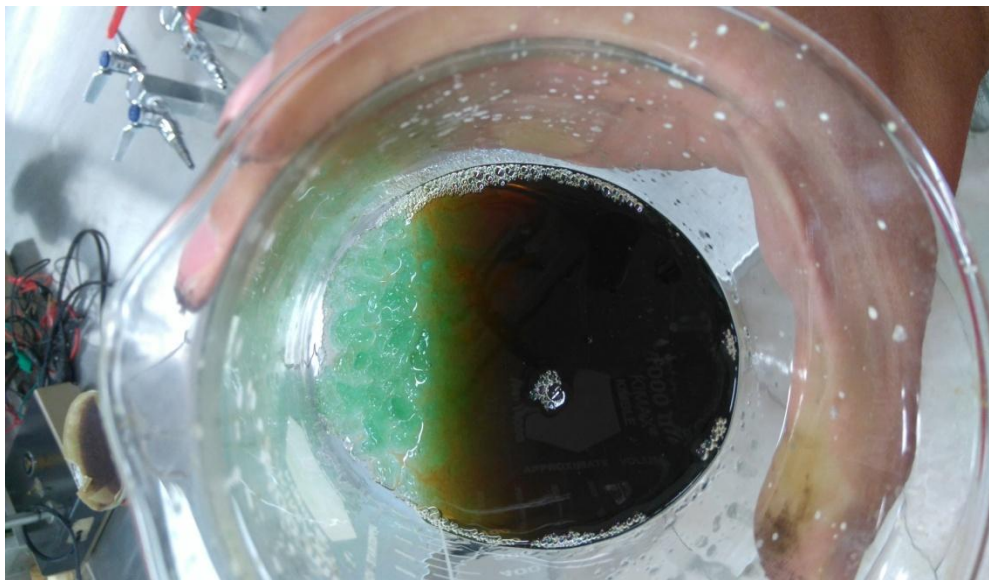


Figura 3.4 Licor concentrado de sulfato de hierro con cristales precipitados.

La reacción de formación de sulfato de hierro (II) dejó como residuo una masa de 35.91 g, dicha masa fue una mezcla de cascarilla sin reaccionar y sulfato que se quedó en el papel filtro.

Para conocer la composición de hierro del licor se utilizó el equipo Varian el cual arrojó una concentración resultante de 63.91 g/L.

Para esto se separaron los cristales de sulfato de hierro (II), los cuales se llevaron a sequedad y se pesaron, obteniendo la medición de 14.88 g.

Y así, se obtiene el total de sulfato ferroso producido en la reacción, el cual es 103.71 g de FeSO_4 .

A partir de ello se puede obtener la eficiencia de las reacciones A y B a partir de la relación obtenida con los 93 g de cascarilla. El sulfato de hierro teórico es 160 g de FeSO_4

Por lo tanto la eficiencia de la reacción es:

$$\text{eficiencia}_{\text{disolución}} = \frac{103.71 \text{ g}_{\text{FeSO}_4}}{160 \text{ g}_{\text{FeSO}_4}} \times 100 = 64.82\%$$

Para la precipitación, se tomó como referencia la reacción C y se calculó la cantidad teórica de hidróxido de sodio para reaccionar tomando como referencia la reacción con una alícuota de 50 mL de licor disuelto.

El hidróxido de sodio teórico necesario fue de 12.42 g de NaOH. El hidróxido de sodio real utilizado fue de 9.3 g, lo que significa que el sulfato de hierro no se disolvió completamente.

Para el caso del hidróxido de hierro, se tomó únicamente la cantidad de hierro obtenida después de la reacción, debido a que el hidróxido de hierro (II) es un compuesto inestable y que al secarse se transformó en óxido de hierro. El resultado del hierro teórico obtenido es de 6.49 g de Fe.

Al filtrarse y secarse, el precipitado tuvo un color marrón, parecido al color resultante de los polvos obtenidos por filtración en los experimentos anteriores, tal y como se puede apreciar en la figura 3.5. Cabe destacar que al realizarse la reacción, no se obtuvo una fase acuosa tan voluminosa como sucedió en las reacciones anteriores, por lo que para filtrar el precipitado fue necesario adicionar agua a 80°C, además que el pH inicial fue de 4 y se detuvo la adición de álcali hasta que este llegó a 7.



Figura 3.5 Polvos obtenidos a partir de la precipitación con NaOH del licor concentrado.

Dichos polvos fueron analizados con el equipo Varian, arrojando un resultado de 27.69% de Fe.

Este resultado se tomó a partir de una muestra de 12.59 g, por lo tanto se obtuvo una cantidad total de 3.49 g de Fe.

Y por lo tanto podemos calcular la eficiencia de la reacción:

$$eficiencia = \frac{3.49 g_{Fe}}{6.49 g_{Fe}} \times 100 = 53.77\%$$

Con los resultados obtenidos se puede hacer un balance de hierro a partir del esquema presentado en la figura 3.6, dicho balance se presenta en la tabla III.2.

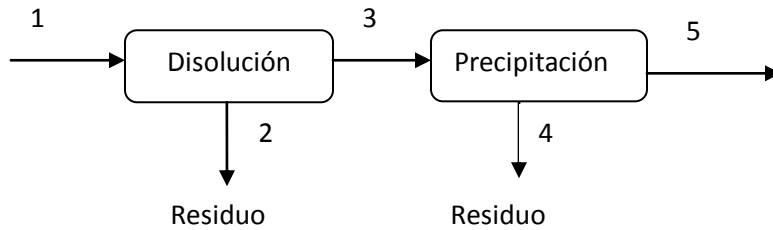


Figura 3.6 Esquema de reacciones para balance de hierro.

Tabla III.2 Balance de hierro en las reacciones

Corriente	1	2	3	4	5
Fe (g)	59.055	20.911	38.144	22.788	15.356

Este balance nos indica que el proceso donde disminuye considerablemente la eficiencia es en la precipitación. Y si se realiza un análisis rendimiento por reacción y uno global de hierro obtenemos que:

$$\text{rendimiento disolución}_{Fe} = \frac{38.14 \text{ g}_{Fe}}{59.05 \text{ g}_{Fe}} \times 100 = 64.6\%$$

$$\text{rendimiento precipitación}_{Fe} = \frac{15.36 \text{ g}_{Fe}}{38.14 \text{ g}_{Fe}} \times 100 = 40.27\%$$

$$\text{rendimiento global}_{Fe} = \frac{15.36 \text{ g}_{Fe}}{59.05 \text{ g}_{Fe}} \times 100 = 26\%$$

La reacción de disolución tiene un rendimiento aceptable; sin embargo este se puede aumentar elevando el volumen de baño un 10% y recirculando el agua evaporada, esto puede beneficiar a la precipitación, ya que su rendimiento fue muy bajo por la solidificación de cristales debido a la sobresaturación del licor

Si bien la recuperación de hierro fue baja, se puede detectar que el paso del proceso en el cual se desperdicia la mayor cantidad de hierro es en la precipitación y las dos razones más importantes por las que esto sucede es

debido a la solidificación del producto y a la sobresaturación del licor, y es que el transporte de productos sólidos es más difícil que el de fluidos.

Otra de las alternativas para evitar estos asentamientos es la adición de agua para diluir el licor y disolver los cristales, ya que esta no va a reaccionar con el álcali precipitante y va a dar un precipitado más fácil de transportar.

III.5 Análisis de Productos

Finalmente se realizó el análisis de los productos. Los análisis ejecutados fueron:

- Difracción Rayos-X
- Espectroscopía de Absorción Atómica
- Microscopía Electrónica de Barrido

El objetivo de estos estudios es corroborar la obtención de óxidos de hierro, además de observar las sales que se forman en la reacción.

III.5.1 Difracción Rayos-X

Este método fue el primero en utilizarse debido a que así se lograron conocer las especies presentes en el polvo. Las primeras muestras obtenidas fueron tratadas sin filtración y llevadas a sequedad total, el resultado fue un polvo de hierro envuelto en sales de sodio y amonio, la presencia de estas sales se puede observar en las figuras 3.7 y 3.8.

Analizando los difractogramas podemos observar que es necesario realizar los lavados para eliminar las sales presentes, estas se pueden disolver en el agua de lavado y así ser eliminadas. Además el resultado de estos difractogramas es un parámetro importante para determinar el agente precipitante, ya que el sulfato de amonio $((\text{NH}_4)_2\text{SO}_4)$, subproducto de la precipitación con hidróxido de amonio, es un fertilizante utilizado industrialmente para el crecimiento de vegetación.

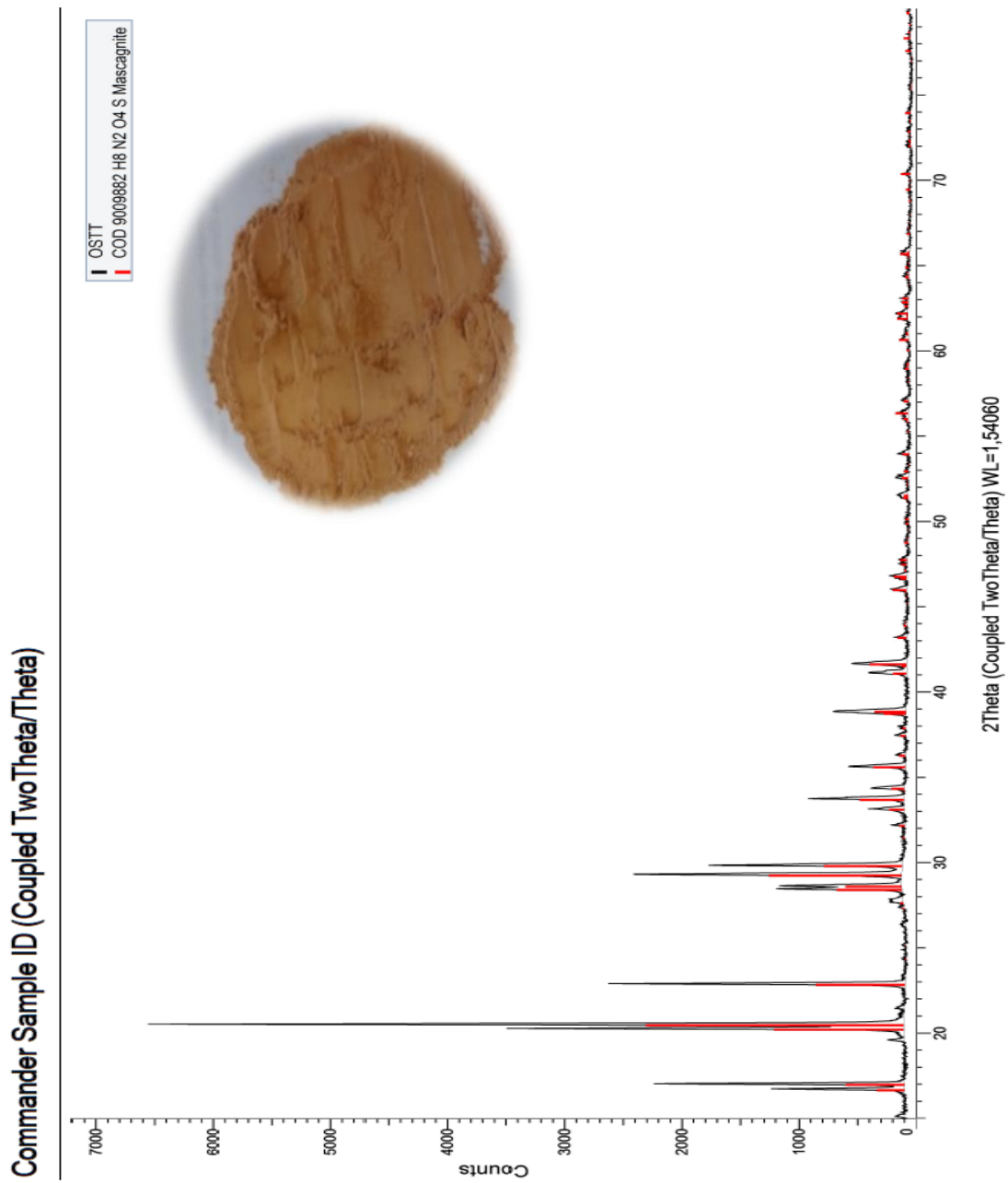


Figura 3.7 Difractograma de muestra sin lavar. (Precipitada con NH_4OH)

■ Mascagnita $((\text{NH}_4)_2\text{SO}_4)$

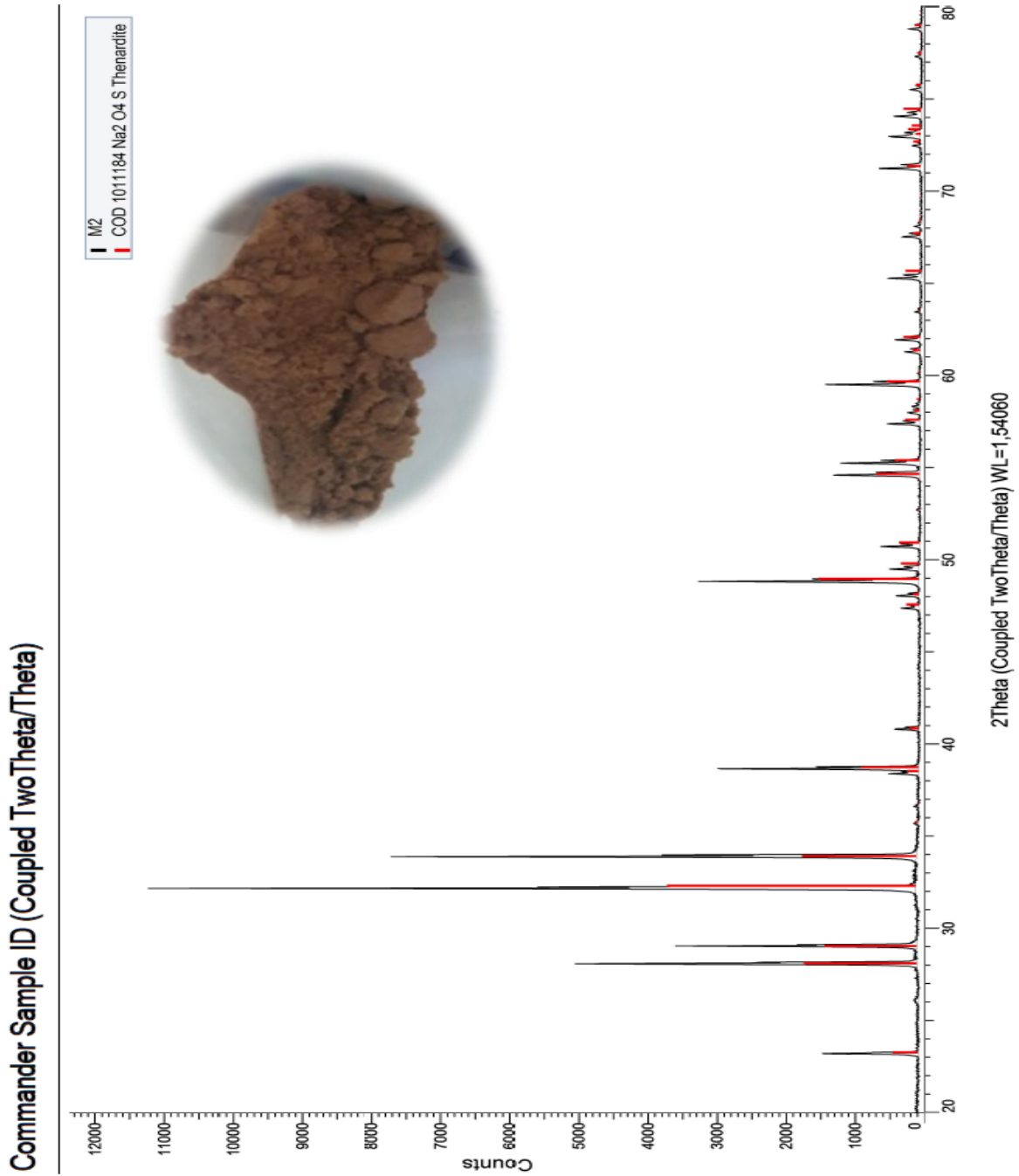


Figura 3.8 Difractograma de muestra sin lavar. (Precipitada con NaOH)

■ Thenardita (Na_2SO_4)

Los productos obtenidos después de filtrarse y lavarse tuvieron una característica muy importante, que fueron compuestos con propiedades magnéticas. Esta propiedad es característica de la magnetita (Fe_3O_4); sin embargo la apariencia marrón puede significar que el compuesto sea maghemita ($\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$). La pureza de este compuesto no es comprobable en este punto, sin embargo como resultado preliminar se puede tener que la cantidad de sales es baja.

Se realizaron lecturas con y sin tratamiento térmico; además de pruebas con ambos agentes precipitantes.

Para hacer la comparación entre muestras con y sin tratamiento térmico se presentan las muestras precipitadas con hidróxido de sodio a partir de una solución con exceso de ácido sulfúrico. Los resultados los presentan las figuras 3.9 y 3.10, siendo el primer difractograma el resultado sin tratamiento térmico y el segundo, con tratamiento térmico.

Estas figuras muestran difractogramas muy similares, con picos poco definidos que se pueden deber a la sal sin eliminar; sin embargo la diferencia esencial que caracteriza a estos compuestos que aparentemente son iguales es la forma del cristal, ya que mientras la muestra sin tratamiento térmico es de forma cúbica y da como resultado la presencia de magnesioferrita, la figura con tratamiento térmico tuvo un cambio en su estructura cristalina, obteniéndose una forma tetragonal, característica de la maghemita. Las características de las especies se muestran en el anexo A.

Así se puede hacer un análisis que mientras más tiempo se mantenga el polvo en el calor, sus estructuras cristalinas van a cambiar de forma, sin embargo esto no quiere decir que su forma va a estar más definida.

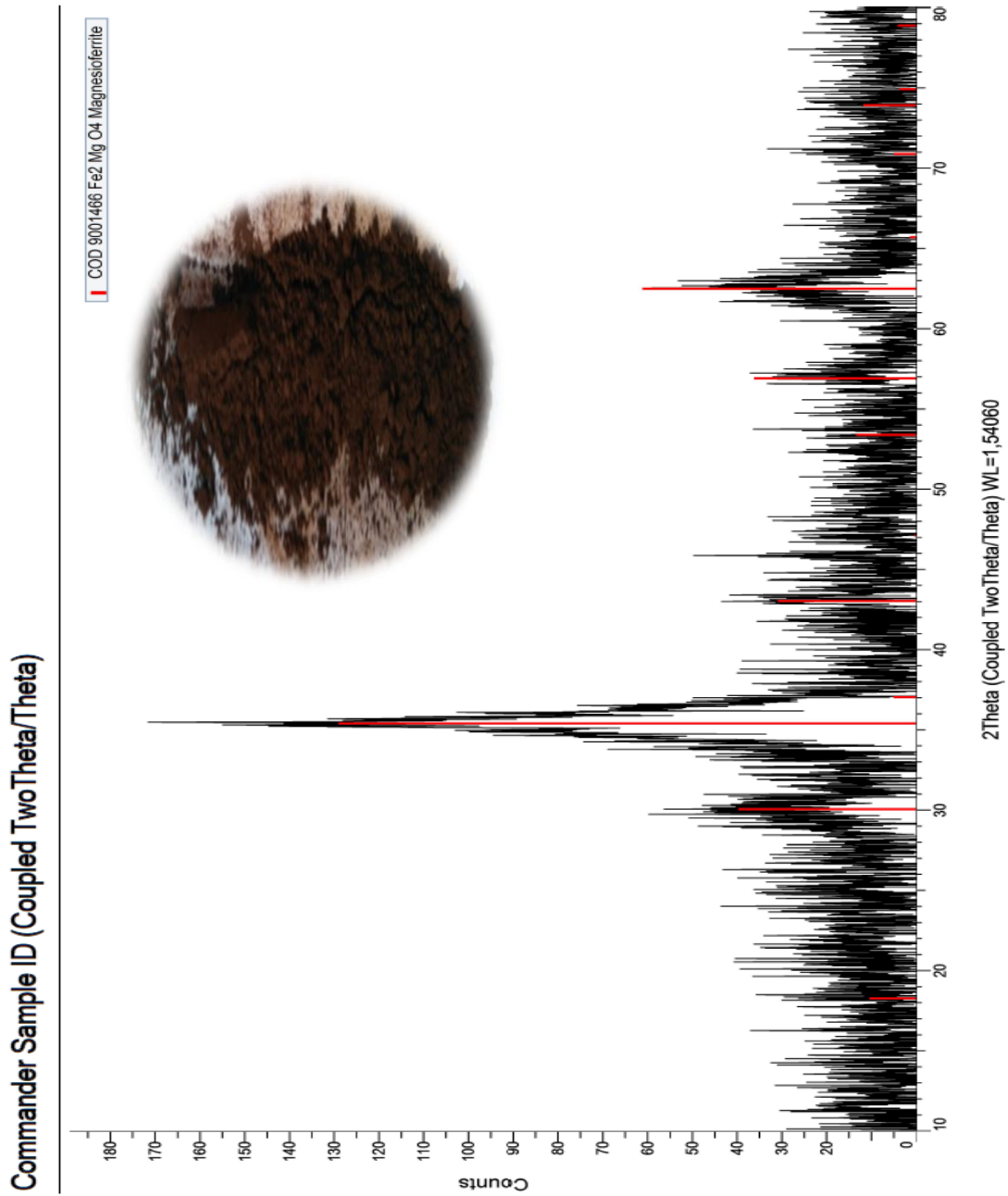


Figura 3.9 Difractograma de muestra filtrada sin tratamiento térmico. (Precipitada con NaOH)

■ Magnesioferrita (MgFe₂O₄)

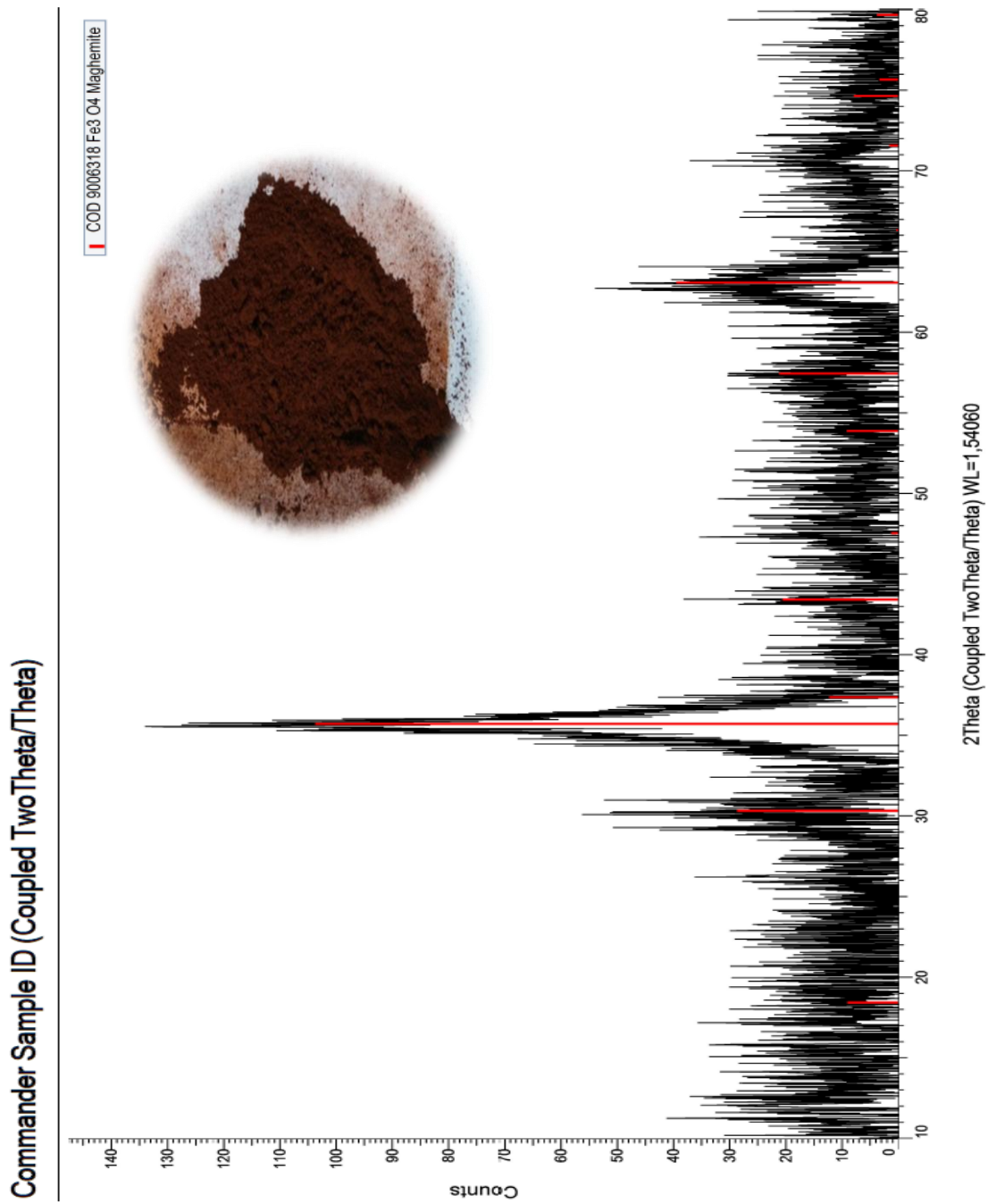


Figura 3.10 Difractograma de muestra filtrada con tratamiento térmico. (Precipitada con NaOH)

■ Maghemita (Fe_3O_4) ($\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$)

Para las figuras 3.11 y 3.12 se analizaron las muestras utilizadas para realizar el balance final, el difractograma de la figura 3.9 muestra el polvo resultante por precipitación con hidróxido de amonio, y el difractograma de la figura 3.10 esquematiza los resultados del sólido precipitado con hidróxido de sodio. A pesar que ambos difractogramas mostraron picos característicos similares, la lectura por software señaló la presencia de especies diferentes.

En la figura 3.11 se presenta la muestra precipitada con hidróxido de amonio, esta muestra picos característicos de la goethita y un óxido de cobalto y manganeso. Esto no es posible debido a que ni el manganeso ni el cobalto estuvieron presentes durante el proceso, existe la posibilidad de que estas especies se encuentren, pero no en la cantidad expuesta en el difractograma.

Un error en la lectura del software para la lectura del difractograma del polvo precipitado con hidróxido de amonio se puede percibir al observar la figura 3.12, que esquematiza el polvo obtenido con hidróxido de sodio como agente precipitante, ya que esta figura arroja como resultado un difractograma muy similar, pero con picos ligeramente más elevados, esto resulta en una lectura que tiene goethita con cobalto y maghemita. Esta lectura comprueba el error en la figura 3.11 porque las características del polvo, que en apariencia y capacidad magnética es igual en ambas situaciones y la similitud de los difractogramas, con un pico alto en la región $2\theta = 35.5$ que, a partir de revisión bibliográfica, es un pico característico de la magnetita y maghemita, nos dicen que el compuesto que se encuentra en el polvo es la maghemita.

Otro error que se puede identificar por parte del software es la composición que se le da a la maghemita, porque la composición real de la maghemita es $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$, mientras que el software indica que esta es igual a la magnetita (Fe_3O_4). Se puede indicar que se trata de maghemita porque los resultados dicen que se trata de un cristal tetragonal, forma característica de la maghemita.

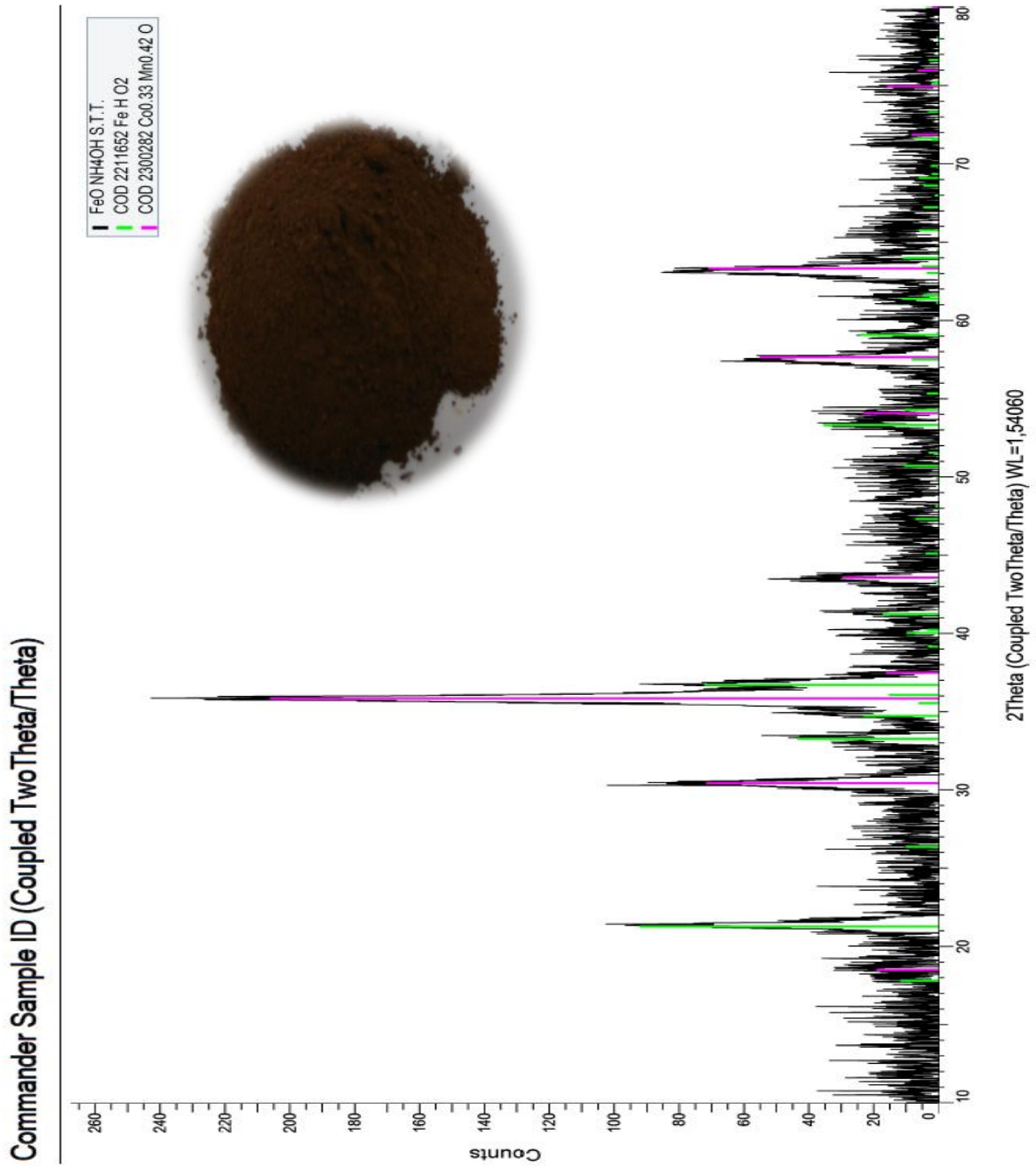


Figura 3.11 Difractograma de muestra filtrada. (Precipitada con NH₄OH)

- Goethita (Fe(OOH))
- Co_{0.33}Mn_{0.42}O (γ-Fe₂O₃)

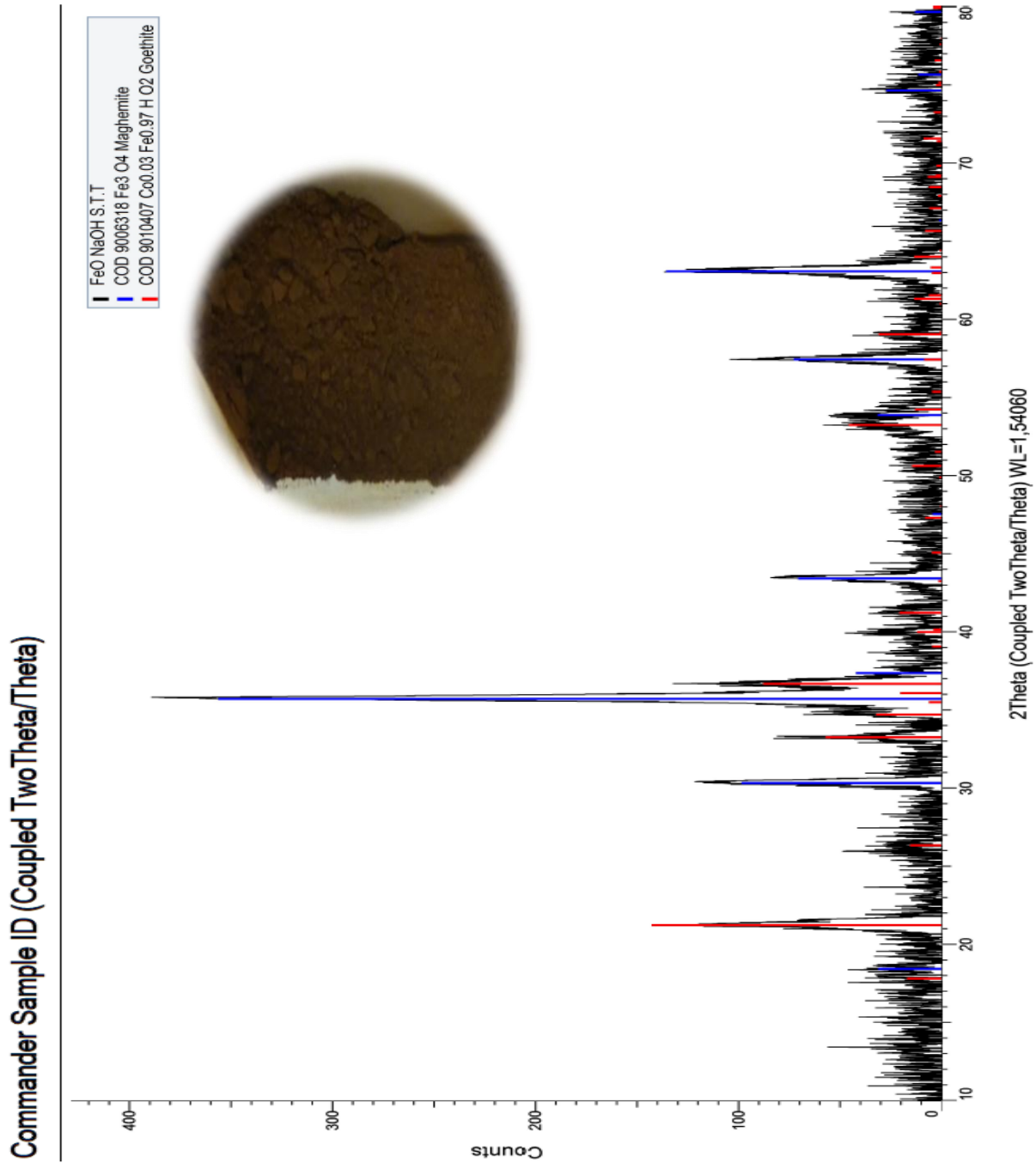


Figura 3.12 Difractograma de muestra filtrada. (Precipitada con NaOH)

■ Maghemita (Fe_3O_4) ($\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$)

■ Goethita ($\text{Co}_{0.03}\text{Fe}_{0.97}(\text{OOH})$)

Tras analizar los primeros dos difractogramas se puede observar que el cambio de temperatura de 200 a 250 °C, además del tiempo de residencia en el horno, va a modificar la estructura de los cristales, sin embargo los cristales no van a tener una mejor definición. Se designo el tiempo de dos horas debido a que un menor tiempo no provocaba un cambio de coloración en los polvos.

Los otros dos difractogramas nos llevan al análisis que el precipitado con hidróxido de sodio tiene una mayor facilidad de producir cristales definidos con la estructura deseada; además que se pueden observar sólidos que al tener menos sales presentes, cuentan con una estructura más definida, comparada con la estructura de las dos primeras figuras. Asimismo se puede observar que los sólidos de las figuras 3.11 y 3.12 no tuvieron sequedad total, ya que la goethita es un óxido de hierro hidratado, por lo que el tiempo de secado de estos debe ser mayor a dos horas.

III.5.2 Espectroscopía de Absorción Atómica

Este proceso de análisis fue empleado para conocer la cantidad de hierro presente en cada uno de los sólidos. Para este análisis únicamente fue analizada la muestra precipitada con NH_4OH . Esto debido a que el hierro presente no varía ni por el agente precipitante ni al aplicarse calor. Obteniendo la cantidad de hierro podemos analizar la pureza del compuesto.

Para el sólido filtrado y lavado con agua a 80 °C se utilizaron los resultados obtenidos para el balance de hierro. En dicho balance, los polvos resultantes después de filtrarse y lavarse dieron como resultado mediante espectroscopía $27.69\%_{\text{Fe}}$.

Este resultado se obtuvo a partir de la muestra precipitada con NH_4OH que pesó 12.59 g. Así se determinó que hay un total de 3.49 g_{Fe} .

Esto, al ser a partir de una alícuota de 50 mL, nos dice que en 220 mL tenemos 15.356 g_{Fe} .

Este peso está lejos de los 59 g alimentados originalmente, además que el porcentaje de hierro en el polvo es significativamente más bajo que el porcentaje de la cascarilla original. Este resultado nos indica que aún existen sales en el polvo y la pureza del óxido no es la esperada.

Para aumentar la pureza es necesario realizar una mayor cantidad de lavados, además que al no ser agua libre de sales esta no fue eficaz a la hora de realizar los lavados.

III.5.3 Microscopía Electrónica de Barrido

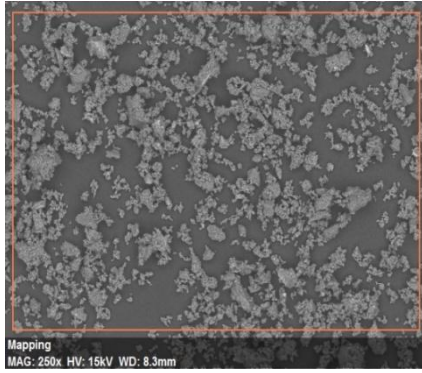
Este análisis se llevó a cabo con la finalidad de obtener la distribución de los elementos presentes en cada una de las muestras, así como el mapeo que muestre la distribución de dichos elementos y el tamaño de la partícula. La técnica se llevó a cabo con el MEB.

Para hacer el análisis mediante MEB se retomó la muestra llevada a sequedad, sin filtrarse, para saber si efectivamente el sulfato estaba enmascarando al hierro producido; además que se tomó una muestra lavada y filtrada para ver si el óxido de hierro producido era puro o aún tenía sulfatos. Las figuras 3.13 y 3.14 muestran las formas geométricas de las partículas, el análisis elemental de estas, la distribución de las partículas mediante la técnica de mapeo y la distribución de cada elemento contenido en las partículas.

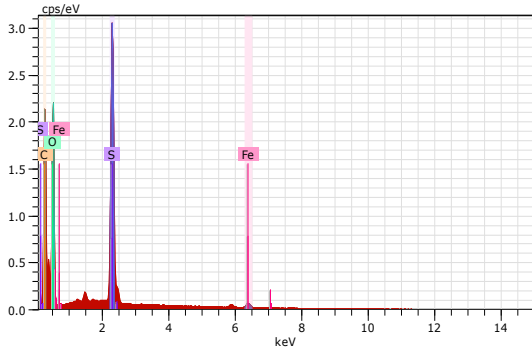
En la figura 3.13 se muestra el resultado del polvo llevado a sequedad sin lavar precipitado con NH_4OH , en este se puede observar que el sulfato predominó superficialmente y por tal motivo el hierro no se aprecia en los difractogramas.

En la tabla III.3 se muestra la composición porcentual de cada elemento en el punto señalado en el diagrama (e) de la figura 3.13. En ella se observa la presencia de los elementos componentes del sulfato de amonio, sin embargo se puede observar la presencia de hierro en una cantidad muy pequeña. A partir de ello se puede concluir que es necesario lavar el producto para eliminar el sulfato de amonio mediante disolución.

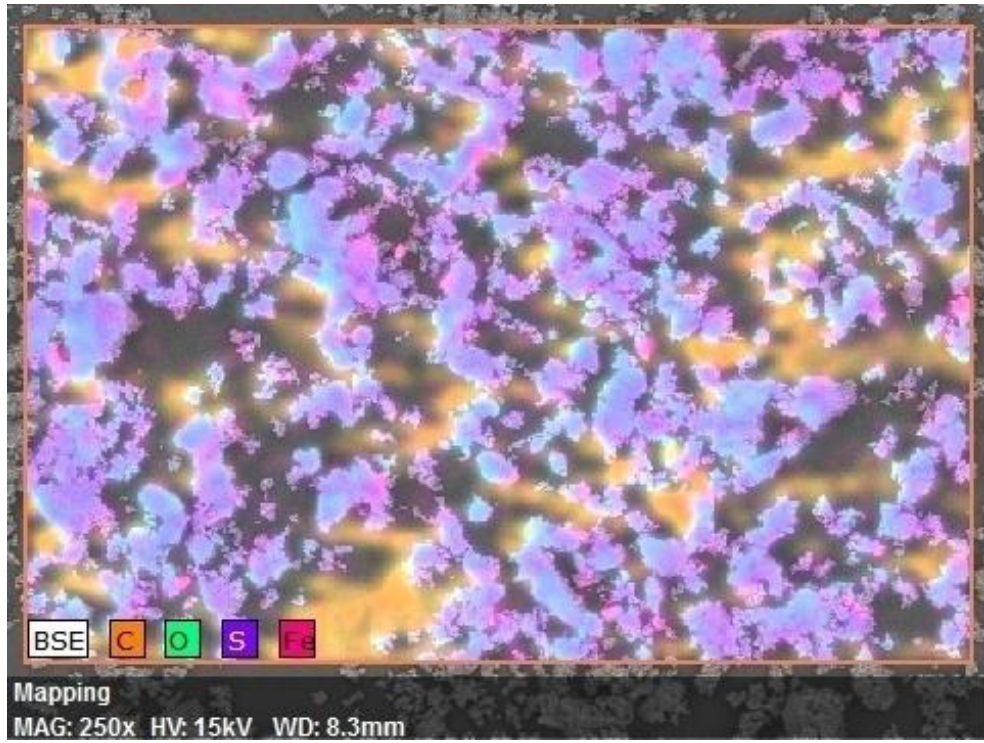
(a)



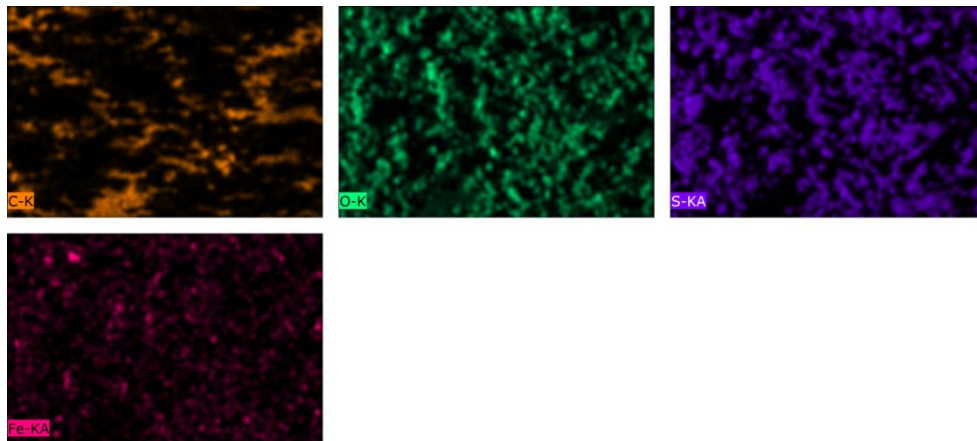
(b)



(c)



(d)



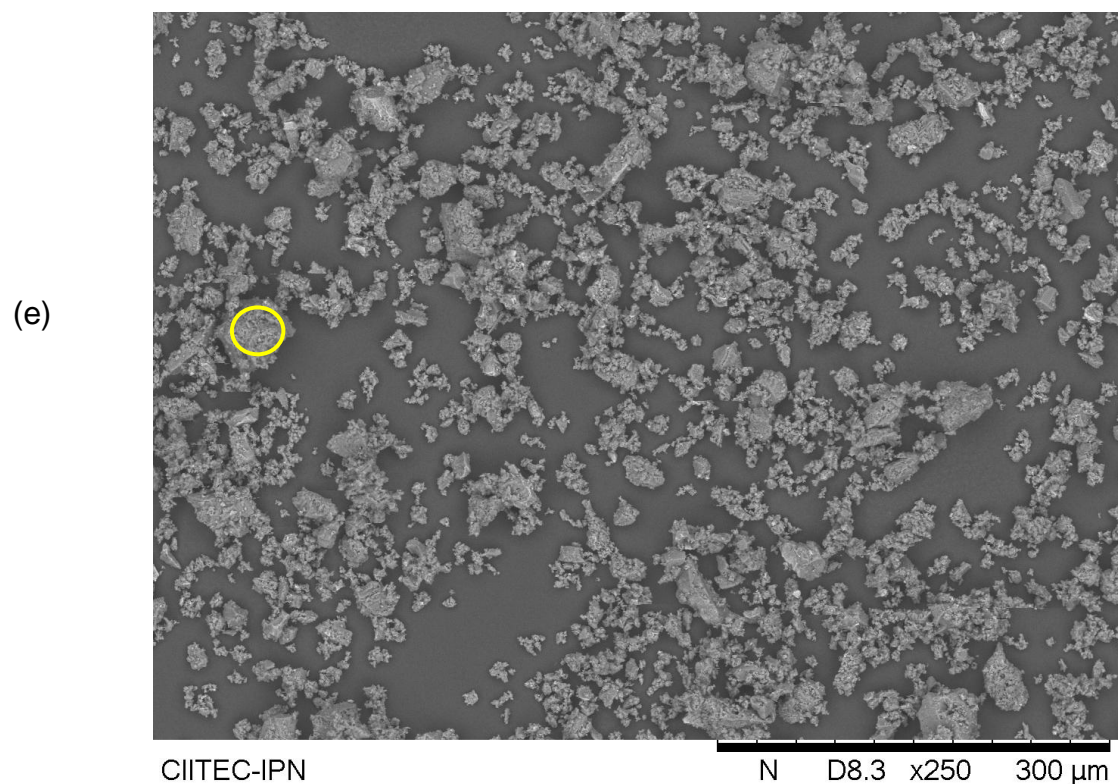


Figura 3.13 Análisis MEB de muestra precipitada con NH_4OH sin lavar. a) Formas geométricas de las partículas. b) Análisis elemental de las partículas. c) Distribución de partículas mediante mapeo. d) Distribución de cada elemento en las partículas. e) Partícula con escala de referencia y punto al que se analizó composición.

Tabla III.3 Composición del punto señalado en la figura 3.13-(e)

Elemento	N. Atómico	Series	Norm. C (% _w)	Atom C. (% _{at})
Oxígeno	8	K-Series	52.53	59.04
Azufre	16	K-Series	25.07	14.06
Nitrógeno	7	K-Series	20.47	26.28
Hierro	26	K-Series	1.92	0.62
Total			100.0	100.0

En las imágenes de la figura 3.14 el producto de la precipitación con NaOH nos muestra que el magnesio está presente en el sólido, además que se puede observar la presencia de sodio y azufre, lo cual indica que el sulfato de sodio no se eliminó por completo. Estas se pueden eliminar haciendo una mayor cantidad de lavados con agua libre de sales, además que una filtración al vacío podría lograr que las sales no se concentren y se vayan disueltas en el agua

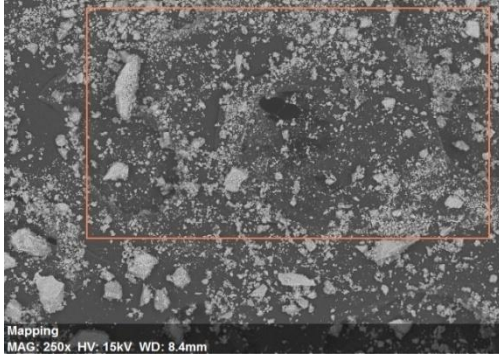
De acuerdo a lo que nos indica el mapeo por elementos, el oxígeno está presente en gran cantidad debido a que se encuentra en el óxido de hierro y en el sulfato de sodio. Así podemos observar que el Cobalto no estuvo presente en ningún momento y efectivamente se trata de maghemita.

Además que podemos observar que la lectura de la cascarilla es acertada, ya que el magnesio estuvo presente en todo momento a lo largo del proceso; pero este no tiene ninguna influencia en el color del pigmento, como es el caso del cromo o el cobre que pueden dar tonos verdes o azules, sin embargo lo puede hacer más claro debido a que el óxido de magnesio es blanco.

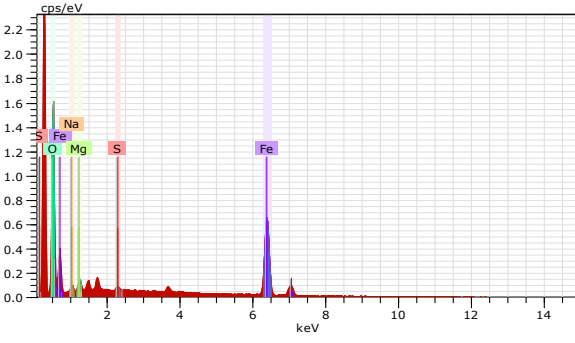
El tamaño promedio de partícula del polvo es de 23 μm , por debajo del límite que lo define como pigmento; sin embargo las imágenes aumentadas se percibe la presencia de estructuras impregnadas en los cristales, que no cuentan con una forma definida pero se acercan a la forma tetragonal (maghemita), con aspecto de impurezas.

El estudio de composición mostrado en la tabla III.4 nos muestra un alto porcentaje de carbono, el cual puede ser por una lectura en la cinta de grafito sobre la que se pone el polvo a analizar. Eliminando el carbono tenemos ciertas impurezas, entre las que predominan el sodio y el magnesio, los cuales son elementos presentes en el mapeo; sin embargo estos se encuentran en una cantidad mínima. Por lo tanto se puede concluir que los óxidos de hierro están presentes en forma de cristales, pero cuentan con impurezas que se necesitan eliminar.

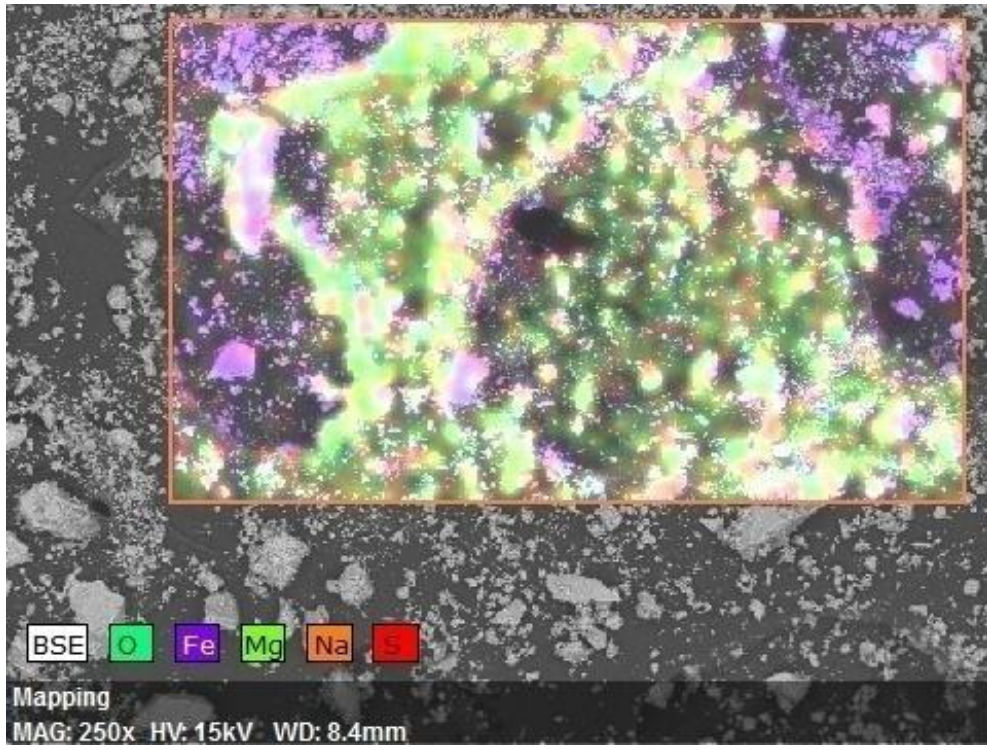
(a)



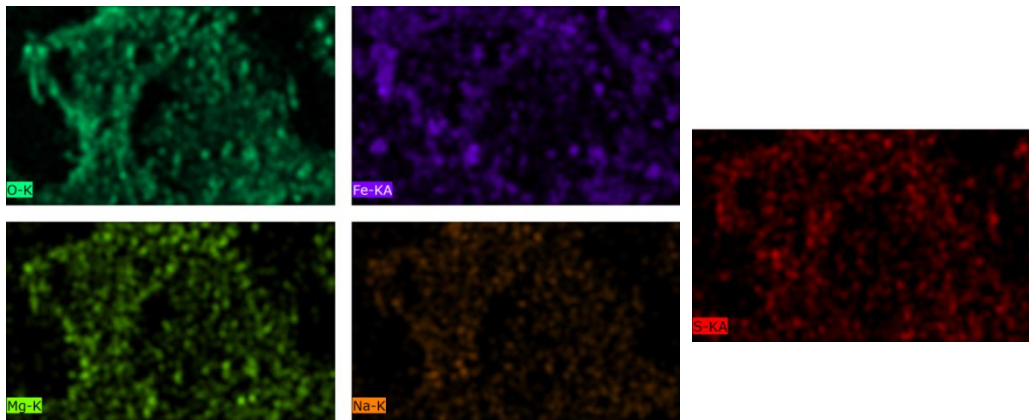
(b)



(c)



(d)



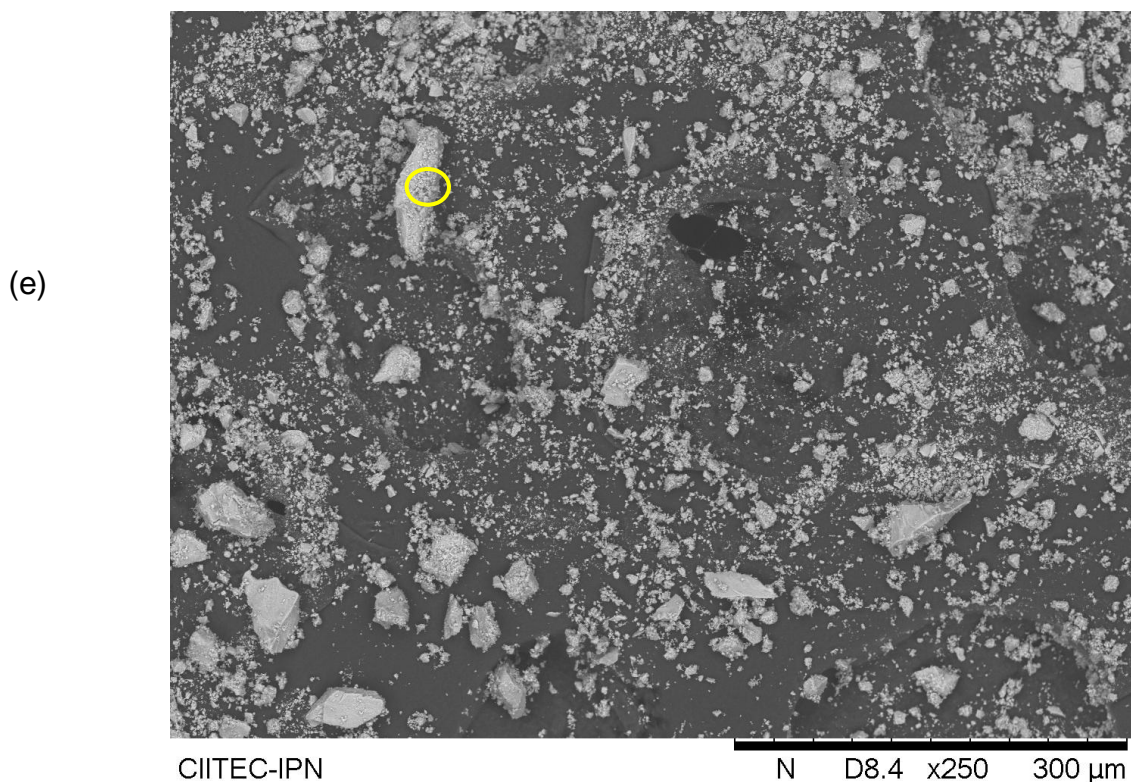


Figura 3.14 Análisis MEB de muestra precipitada con NaOH lavada. a) Formas geométricas de las partículas. b) Análisis elemental de las partículas. c) Distribución de partículas mediante mapeo. d) Distribución de cada elemento en las partículas. e) Partícula con escala de referencia y punto al que se le analizó la composición.

Tabla III.3 Composición del punto señalado en la figura 3.13-(e)

Elemento	N. Atómico	Series	Norm. C (% _w)	Atom C. (% _{at})
Hierro	26	K-Series	50.39	21.50
Oxígeno	8	K-Series	27.86	41.49
Carbono	6	K-Series	16.14	32.00
Magnesio	12	K-Series	1.47	1.44
Silicio	14	K-Series	1.34	1.13
Sodio	11	K-Series	1.33	1.37
Calcio	20	K-Series	0.83	0.49
Aluminio	13	K-Series	0.64	0.57
Total			100.0	100.0

CONCLUSIONES

1. Un aumento en la temperatura aumenta la velocidad de reacción, y esto se puede comprobar al obtener una mejor disolución cuando se aumentó la temperatura a 80°C. La influencia del tamaño de partícula data en que al existir una partícula de menor tamaño la superficie de contacto entre el soluto y el solvente es mayor, favoreciendo la disolución, esto se observó claramente al obtener una mayor producción de licor con un tamaño de malla de +200 que con un tamaño de malla de +100, la cascarilla de mayor tamaño se puede tratar previamente mediante trituración.
2. Se comprobó que la concentración óptima de ácido es del 15% como fue sugerida por la empresa productora de pigmentos, ya que es el punto donde es más corrosivo, además que el tiempo mínimo para que se ejecute la reacción y se obtenga una buena disolución es de tres horas. Se recomienda la utilización de ácido nítrico como catalizador, ya que al cabo de tres horas se logra una mayor producción de sulfato de hierro.
3. Para aumentar la eficiencia de reacción es preferible aplicar una condensación o un mayor tiempo de reacción que un volumen de baño muy grande, además que se debe cuidar mantener el volumen de agua. Un volumen de baño muy grande se traduce en un gasto muy grande de ácido, y por lo tanto en un proceso más caro. Sin embargo, siempre es recomendable mantener la concentración de ácido al 15%, para tener una mayor capacidad de disolución. Al utilizar un exceso muy alto de ácido sulfúrico en la disolución es necesario utilizar una cantidad muy grande de álcali, esto debido a que la base primero debe de actuar neutralizando el ácido para así crear un ambiente propicio para la precipitación del hierro. Un volumen alto de álcali se traduce en un gasto elevado.
4. Al utilizar la cantidad estequiométrica de ácido sulfúrico la eficiencia de reacción es buena, ya que es superior al 60%, sin embargo se recomienda

hacer una solución con mayor volumen, debido a que el sulfato de hierro puede superar su límite de solubilidad, lo que forma una mezcla sobresaturada, que se solidifica al tratarse con álcali, por lo que es más difícil de transportar que un precipitado disuelto.

5. Se recomienda utilizar sulfato de amonio como agente precipitante, esto debido a que es más económico, además que el sulfato de amonio (producto de la reacción) es un fertilizante muy recomendado, por lo que se puede obtener un subproducto útil; sin embargo la desventaja de utilizar sulfato de amonio es que las estructuras cristalinas de los óxidos de hierro resultantes necesitan un mayor tiempo para formarse, traduciéndose en un proceso ligeramente más largo.
6. Para separar las sales es necesario realizar lavados con agua a 80 °C para disolver las sales; sin embargo esto no elimina por completo su presencia, por lo que se requiere buscar y evaluar otros métodos para eliminar las sales casi al 100%.
7. El proceso se puede llevar a cabo a nivel industrial para beneficiar a la empresa G.O.H. Metal's S.A. de C.V. siempre y cuando se logre una eliminación casi completa de sales y se aumente la recuperación de hierro.
8. Los polvos obtenidos tienen un color marrón cuando se llevan a sequedad, sin embargo este matiz se torna rojizo cuando el polvo se trata térmicamente. Esto se debe a que el tratamiento cambia la forma del cristal y por lo tanto la especie obtenida. Y es que si bien el difractograma generado a partir de difracción de rayos-X es similar cuando hay o no tratamiento térmico, la forma del cristal genera un resultado diferente. Las especies encontradas mediante difracción de rayos-X tienen como elemento común al hierro, el cual no forma un óxido fijo; sin embargo la especie encontrada la mayoría de las veces fue la maghemita. Esta especie se confundió en el difractograma cuando la muestra fue precipitada con

hidróxido de amonio, sin embargo el color marrón y la capacidad magnética nos indican que hay maghemita.

9. Mediante la microscopía electrónica de barrido se observó la presencia de cristales de hierro y magnesio, elemento que no interfiere significativamente en la coloración; sin embargo el resultado también mostró que el sulfato producido en la precipitación no se pudo eliminar por completo, por lo cual es necesario encontrar un método de purificación del pigmento, ya que a la larga las sales ayudan a que se genere corrosión. Por lo tanto el polvo aún no cuenta con el grado de pureza deseable para ser pigmento ya que es una mezcla. Por otro lado, los cristales disminuyeron su tamaño de partícula a un promedio de 23 μm , abajo del límite superior, por lo que únicamente se necesita mejorar el lavado.

REFERENCIAS

- [1] Neely, J. (1999), *Metalurgia y Materiales Industriales*. México, D.F. México: Limusa Noriega. ISBN 968-18-5892-1
- [2] Asociación Latinoamericana del Acero. (2015). Proceso Siderúrgico. Consultado 28/03/2016. Recuperado de: <http://www.arquitecturaenacero.org/uso-y-aplicaciones-del-acero/materiales/proceso-siderurgico>
- [3] Altos Hornos de México S.A.B. de C.V. (2016). Proceso de Fabricación del Acero. Consultado 28/03/2016. Recuperado de <http://www.ahmsa.com/proceso-de-fabricacion-del-acero>
- [4] Tecno Marco. (2016). Convertidor LD. Consultado 28/03/2016. Recuperado de: <http://tecnomarco.weebly.com/fabricacioacuten-del-acero.html>
- [5] Altos Hornos de México S.A.B. de C.V. (2004.). Acero AHMSA para la Industria Petrolera y de Construcción [Diapositivas de PowerPoint]. Consultado 28/03/2016. Recuperado de: <http://slideplayer.es/slide/102282/>
- [6] Martínez Peña, O.J.(1982). Proceso Tecnológico de Fusión de Aceros Microaleados al Nb-Mo y el Efecto Sobre las Propiedades Físicas y mecánicas. Tesis (Licenciatura en Ingeniería Metalúrgica). México D.F.Instituto Politécnico Nacional. Escuela Superior de Ingeniería Química e Industrias Extractivas,
- [7] INCHALAM S.A. (2014). Proceso de Producción. Consultado 28/03/2016. Recuperado de: <http://inchalam.bekaert.com/es-MX/empresa/proceso-de-produccion>
- [8] Hierro y Aluminio. (2015). Alambre. <http://www.hierroyaluminio.com/2007/06/21/alambre.html>
- [9] Servín Castañeda, R. (1999) Caracterización y Análisis de Rodillos de Laminación en Caliente y Frío. Tesis (Maestría en Ciencias de la Ingeniería Mecánica con Especialidad en Materiales). Nuevo León, México. Universidad Autónoma de Nuevo León. Facultad de Ingeniería Mecánica y Eléctrica.

- [10] The Wire Association International, Inc. (2008), *Ferrous Wire Handbook*. Connecticut, USA: The Wire Association International, Inc. ISBN 1-877836-26-5
- [11] King, Jas. y Eckard, Alan. Un Procedimiento para Preparar una Composición para Trefilado. España., 490.571. (C10M5, B21C1/00). 15 Abril 1980.
- [12] Enghag, P. (2010), *Steel Wire Technology*. Örebro, Suecia: *Repro Örebro University*. ISBN 91-631-1962-5
- [13] Gaballah, N., y Zikry, A. (2013). *Production of Iron Mill Scale Industrial Waste Vía Hydrogen*. *Open Journal of Inorganic Non-Metallic Materials*, 1.
- [14] Loza, R. (s.f.). Proceso de Trefilado. [Diapositivas de PowerPoint]. Consultado 27/05/2015. Recuperado de: <http://www.antaac.org.mx/assets/04-proceso-de-trefilado.pdf>
- [15] De Mateo y Cia., S.A. de C.V. (1998), *Óxidos de Hierro*. Km. 11.5 Carretera Los Reyes-Zumpango, Edo. De México
- [16] Rodríguez Rivera, A. L. (2005). Elaboración de Pigmentos Inorgánicos a partir de residuos sólidos. Tesis (Licenciatura en Ingeniería Química con área en Ingeniería de Procesos). Puebla, México, Universidad de las Américas Puebla, Departamento de Ingeniería Química y Alimentos,
- [17] Kirk-Othmer, (1982). Pigments (Inorganic). *Encyclopedia of Chemical Technology* (Tercera ed., Vol. 19, pp 788-817). Estados Unidos: John Wiley & Sons, Inc. ISBN 0-471-02070-2
- [18] Ministerio de Agricultura, Prevención y Medio Ambiente. (2012). Mejores Técnicas Disponibles de referencia europea para la producción de Especialidades Químicas Inorgánicas: Ministerio de Agricultura, Prevención y Medio Ambiente. Madrid, España, págs. 171-200. ISBN: 978-84-491-1205-8
- [19] De Mateo y Cia., S.A. de C.V. (1998), *Información Técnica*. Km. 11.5 Carretera Los Reyes-Zumpango, Edo. De México.

[20] Castaño, G.V. y Arroyave, C. (1998) La funcionalidad de los óxidos de hierro. Revista de Metalurgia, 34 (3), 274-280.

[20] Centro de Innovación e Investigación Tecnológica. (2015). Laboratorio de Caracterización Estructural. Consultado 15/03/2016. Recuperado de:
<http://www.ciitec.ipn.mx/posgrado/pages/labs/2015caractE.html>

[21] Perry, R.H. y Green, D.W. (2010), Manual del Ingeniero Químico. McGraw Hill/Interamericana de España S.A. U., Madrid, España, (vol. 3, cap. 19), ISBN: 84-481-3344-7

[22] Perry, R.H. Y Green, D.W. (2010), Manual del Ingeniero Químico.. : McGraw Hill/Interamericana de España S.A. U., Madrid, España, (vol. 1, cap. 2), ISBN: 84-481-3342-0

[23] Perry, R.H. Y Green, D.W. (2010), Manual del Ingeniero Químico. : McGraw Hill/Interamericana de España S.A. U., Madrid, España, (vol. 4, cap. 25), ISBN: 84-481-3345-5

[24] Fosfamet. (2012).Proceso de decapado de metales. Consultado 29/05/2015. Recuperado de:
http://fosfamet.cl/proceso_de_decapado_para_metales_fosfamet_cl.pdf

[25] G.O.H. Metal's S.A. de C.V.(2009). Consultado 29/05/2015. Recuperado de:
<http://gohmetals.com.mx/principal.htm>

[26] Escuela Politécnica Nacional, & Berrones, M. (2012, Mayo 28). Síntesis de Nanopartículas de Hematita por el Método de Precipitación Controlada [Video]. Consultado 15/11/2015. Recuperado de <https://www.youtube.com/watch?v=2A-rJWuqLhw>

ANEXOS

Pattern: COD 9006318 Radiation: 1,54060 Quality: Quality
Unknown

Formula		Fe ₃ O ₄		d	2θ	l	h	k	l
Name				4.80930	18,433	87	-1	-1	-3
Name (mineral)		Maghemite		2.94510	30,324	138	-2	-2	0
Name (common)				2.94510	30,324	276	-2	0	-6
				2.51160	35,721	999	-3	-1	-3
				2.51160	35,721	500	-1	-1	-9
				2.40470	37,366	118	-2	-2	-6
				2.08250	43,418	198	-4	0	0
Lattice:		Tetragonal		2.08250	43,418	99	0	0	-12
S.G.:		P 43 21 2 (96)		1.91100	47,543	6	-3	-3	-3
		Mol. weight =		1.91100	47,543	12	-3	-1	-9
		Volume [CD] = 1734.03		1.70040	53,874	88	-4	-2	-6
		Dx =		1.70040	53,874	44	-2	-2	-12
		Dm =		1.60310	57,437	204	-5	-1	-3
		l/lloor = 6.160		1.60310	57,437	102	-3	-3	-9
a = 8.33000	alpha =			1.60310	57,437	102	-1	-1	-15
b =	beta =			1.47250	63,084	190	-4	-4	0
c = 24.99000	gamma =			1.47250	63,084	380	-4	0	-12
a/b = 1.00000	Z =			1.40800	66,335	3	-5	-3	-3
c/b = 3.00000				1.40800	66,335	3	-5	-1	-9
				1.40800	66,335	3	-3	-1	-15
				1.31710	71,584	15	-6	-2	0
				1.31710	71,584	15	-6	0	-6
				1.31710	71,584	15	-2	0	-18
				1.27030	74,658	76	-5	-3	-9
				1.27030	74,658	38	-3	-3	-15
				1.25580	75,671	32	-6	-2	-6
				1.25580	75,671	16	-2	-2	-18
				1.20230	79,686	36	-4	-4	-12
				1.16640	82,662	2	-7	-1	-3
				1.16640	82,662	2	-5	-1	-15
				1.11310	87,582	15	-6	-4	-6
				1.11310	87,582	15	-6	-2	-12
				1.11310	87,582	15	-4	-2	-18
Primary Reference				1.08450	90,516	41	-7	-3	-3
Pecharrroman C., Gonzalez-Carreno T, Iglesias J. E., "The infrared dielectric properties of maghemite, gamma-Fe ₂ O ₃ , from reflectance measurement on pressed powders Sample: c) idealized, either one of Fe-oct 1-6, or both Fe-oct 6-7 have zero occupancy", Physics and Chemistry of Minerals 22 (1995) 21-29.				1.08450	90,516	41	-7	-1	-9
				1.08450	90,516	20	-5	-5	-9
				1.08450	90,516	41	-5	-3	-15
				1.08450	90,516	41	-3	-1	-21
Radiation:		Filter: Not specified							
Wavelengt	1,54060	d-spacing:							
h:									
SS/FOM:									

Pattern: COD 2211652 Radiation: 1,54060 Quality: Quality
Unknown

Formula Fe H O2		d	2θ	l	h	k	l	d	2θ	l	h	k	l
Name		4,9755 0	17,813	127	0	-2	0	1,4535 0	64,006	119	0	-6	-1
Name (mineral)		4,1739 0	21,270	999	-1	-1	0	1,4440 0	64,478	6	0	-2	-2
Name (common)		3,3768 0	26,372	108	-1	-2	0	1,4190 0	65,755	66	-1	-1	-2
		2,6901 0	33,279	471	-1	-3	0	1,3913 0	67,236	51	-3	-3	0
		2,5803 0	34,739	250	0	-2	-1	1,3776 0	67,996	12	-1	-2	-2
		2,5229 0	35,555	66	-1	0	-1	1,3665 0	68,825	51	-3	0	-1
		2,4878 0	36,074	165	0	-4	0	1,3581 0	69,109	66	-1	-7	0
		2,4455 0	36,720	783	-1	-1	-1	1,3538 0	69,360	21	-3	-1	-1
		2,2989 0	39,154	33	-2	0	0	1,3450 0	69,879	25	-2	-6	0
		2,2502 0	40,037	106	-1	-2	-1	1,3177 0	71,547	23	-3	-2	-1
		2,2400 0	40,227	36	-2	-1	0	1,3160 0	71,653	82	-1	-3	-2
		2,1880 0	41,226	185	-1	-4	0	1,3049 0	72,358	2	-3	-4	0
		2,0869 0	43,322	15	-2	-2	0	1,2901 0	73,323	33	0	-4	-2
		2,0081 0	45,113	43	-1	-3	-1	1,2635 0	75,129	23	-3	-3	-1
		1,9196 0	47,317	77	0	-4	-1	1,2615 0	75,269	12	-2	0	-2
Color: brown: Temperature of data collection: 273.00 K:		1,8895 0	48,118	9	-2	-3	0	1,2514 0	75,984	10	-2	-1	-2
		1,8264 0	49,891	7	-1	-5	0	1,2422 0	76,648	31	-1	-4	-2
		1,7986 0	50,717	114	-2	-1	-1	1,2385 0	76,919	2	-1	-7	-1
		1,7714 0	51,552	32	-1	-4	-1	1,2285 0	77,662	6	-2	-6	-1
		1,7165 0	53,329	385	-2	-2	-1	1,2208 0	78,093	4	-2	-2	-2
		1,6884 0	54,268	111	-2	-4	0	1,1977 0	80,054	41	-3	-4	-1
		1,6585 0	55,350	37	0	-6	0	1,1791 0	81,581	3	-2	-3	-2
		1,6015 0	57,500	88	-2	-3	-1	1,1633 0	82,931	2	-1	-5	-2
		1,5625 0	59,075	262	-1	-5	-1	1,1500 0	84,107	31	0	-8	-1
		1,5601 0	59,175	5	-1	-6	0	1,1495 0	84,152	4	-4	0	0
		1,5148 0	61,130	7	-3	-1	0	1,1419 0	84,843	37	-4	-1	0
Primary Reference Yang Hexiong, Lu Ren, Downs Robert T., Costin Gelu, "Goethite, α -FeO(OH), from single-crystal data", Acta Crystallographica Section E 62(12) (2006) i250-i252.		1,5089 0	61,395	121	0	0	-2	1,1265 0	86,283	13	-3	-5	-1
		1,5047 0	61,585	53	-2	-5	0	1,1256 0	86,368	12	-3	-6	0
		1,4735 0	63,036	37	-2	-4	-1	1,1251 0	86,416	44	-2	-4	-2
		1,4647 0	63,459	55	-3	-2	0	1,1224 0	86,675	12	-2	-7	-1
Radiation: Wavelength 1,54060 h: SS/FOM:		Filter: Not specified d-spacing:											

Anexo B Cálculos

Para calcular la composición de la cascarilla se tuvieron que conocer los siguientes factores gravimétricos:

$$\frac{200 \frac{\text{g}_{\text{MgFe}_2\text{O}_4}}{\text{gmol}}}{2 * 55.84 \frac{\text{g}_{\text{Fe}}}{\text{gmol}}} = 1.79$$

$$\frac{71.8 \frac{\text{g}_{\text{FeO}}}{\text{gmol}}}{55.84 \frac{\text{g}_{\text{Fe}}}{\text{gmol}}} = 1.286$$

Sabiendo la composición de hierro se puede hacer el siguiente sistema de ecuaciones:

$$1.79x + 1.286y = 10 \quad (A)$$

$$x + y = 6.35 \quad (B)$$

x = Cantidad de hierro presente en la Magnesioferrita

y = Cantidad de hierro presente en la wustita

Resolviendo el sistema de ecuaciones tenemos que:

$$x = 3.64 \text{ g}$$

$$y = 2.71 \text{ g}$$

Tomando estos resultados tenemos que

$$65\% \text{ MgFe}_2\text{O}_4$$

$$35\% \text{ FeO}$$

Para calcular la cantidad producida de FeSO_4 nos vamos a la reacción 10, que nos dice que para producir un mol de FeSO_4 se necesita un mol de FeO y sabiendo que la cascarilla contiene 35% de FeO , se calcula el FeSO_4 con la siguiente ecuación:

$$w_{FeSO_4} = \frac{w_{FeO} * PM_{FeSO_4}}{PM_{FeO}} \quad w_{FeSO_4} = \frac{w_{MgFe_2O_4} * 4 PM_{FeSO_4}}{2PM_{MgFe_2O_4}} \quad (I) \text{ y } (II)$$

$$w_{FeSO_4} = \frac{(5 * .35 g_{FeO}) * 151.8 \frac{g_{FeSO_4}}{gmol}}{71.8 \frac{g_{FeO}}{gmol}} = 3.7 g FeSO_4$$

$$w_{FeSO_4} = \frac{(5 * .65 g_{MgFe_2O_4}) * (4 * 151.8 \frac{g_{FeSO_4}}{gmol})}{2 * 200 \frac{g_{MgFe_2O_4}}{gmol}} = 4.93 g FeSO_4$$

Sumando ambas cantidades tenemos:

$$8.63 g FeSO_4$$

Para conocer el exceso de H_2SO_4 utilizado en la reacción, en primer lugar se calculó la masa real utilizada de H_2SO_4 mediante la conversión de volumen a masa a partir de la densidad.

$$m_{H_2SO_4} = 1.84 \frac{g}{ml} * 155 ml * .965 = 276 g_{H_2SO_4}$$

$$w_{H_2SO_4} = \frac{w_{FeO} * PM_{H_2SO_4}}{PM_{FeO}} \quad w_{H_2SO_4} = \frac{w_{MgFe_2O_4} * 6 PM_{H_2SO_4}}{2PM_{MgFe_2O_4}} \quad (III) \text{ y } (IV)$$

$$w_{H_2SO_4} = \frac{(5 * .35 g_{FeO}) * 98.08 \frac{g_{H_2SO_4}}{gmol}}{71.8 \frac{g_{FeO}}{gmol}} = 2.39 g H_2SO_4$$

$$w_{H_2SO_4} = \frac{(5 * .65 g_{MgFe_2O_4}) * (6 * 98.08 \frac{g_{H_2SO_4}}{gmol})}{2 * 200 \frac{g_{MgFe_2O_4}}{gmol}} = 4.78 g H_2SO_4$$

Para calcular la cantidad necesaria de cascarilla en 500 mL se realizó el cálculo primero para 1L. Esto se logró mediante el despeje de las ecuaciones IV y V utilizando la masa de la cascarilla como variable, además de agregar una tercera ecuación, resultando el sistema de ecuaciones de la siguiente manera:

$$\frac{(X * .35 g_{FeO}) * 98.08 \frac{g_{H_2SO_4}}{gmol}}{71.8 \frac{g_{FeO}}{gmol}} = Y g H_2SO_4 \quad (C)$$

$$\frac{(X * .65 \text{ g}_{\text{MgFe}_2\text{O}_4}) * (6 * 98.08 \frac{\text{g}_{\text{H}_2\text{SO}_4}}{\text{gmol}})}{2 * 200 \frac{\text{g}_{\text{MgFe}_2\text{O}_4}}{\text{gmol}}} = Z \text{ g}_{\text{H}_2\text{SO}_4} \quad (D)$$

$$Y + Z = 276 \text{ g}_{\text{H}_2\text{SO}_4} \quad (E)$$

X= Gramos de cascarilla adicionados

Y= Cantidad de H_2SO_4 reaccionante en la ecuación 12

Z= Cantidad de H_2SO_4 reaccionante en la ecuación 13

La resolución del sistema de ecuaciones da como resultado:

$$Y = 92.29 \text{ g}_{\text{H}_2\text{SO}_4} \quad Z = 183.71 \text{ g}_{\text{H}_2\text{SO}_4}$$

Despejando X de la ecuación C tenemos:

$$192.9 \text{ g de cascarilla}$$

Para conocer la cantidad producida de sulfato de hierro en la solución concentrada se hizo mediante gravimetría, tomando la relación que el volumen de licor medido para análisis que fue de 50 mL. La cantidad de sulfato presente en un litro y calculado mediante gravimetría es de:

$$W_{\text{FeSO}_4} = \frac{63.91 \frac{\text{g}}{\text{l}_{\text{Fe}}} * 151.8 \frac{\text{g}_{\text{FeSO}_4}}{\text{gmol}}}{55.84 \frac{\text{g}_{\text{Fe}}}{\text{gmol}}} = 173.74 \text{ g}_{\text{FeSO}_4}$$

Esta cantidad se calcula para los 50 mL de alícuota.

$$\frac{50 \text{ ml} * 173.74_{\text{Fe}}}{1000 \text{ ml}} = 8.69 \text{ g}_{\text{FeSO}_4}$$

A dicha cantidad se le agregan los gramos obtenidos de sulfato sólido, obteniendo un total de

$$23.57 \text{ g de FeSO}_4$$

Para la precipitación, se tomó como referencia la reacción C y se calculó la cantidad teórica de hidróxido de sodio para reaccionar tomando como referencia la reacción con una alícuota de 50 mL de licor disuelto, esto mediante la siguiente ecuación:

$$w_{NaOH} = \frac{w_{FeSO_4} * 2PM_{NaOH}}{PM_{FeSO_4}} \quad (VIII)$$

$$w_{NaOH} = \frac{23.57 \text{ g}_{FeSO_4} * (2 * 40 \frac{\text{g}_{NaOH}}{\text{gmol}})}{151.8 \frac{\text{g}_{FeSO_4}}{\text{gmol}}} = 12.42 \text{ g}_{NaOH}$$

Por lo tanto, la cantidad de hidróxido de hierro obtenida se puede calcular con la relación estequiométrica de hidróxido de hierro e hidróxido de sodio.

$$w_{Fe(OH)_2} = \frac{w_{NaOH} * PM_{Fe(OH)_2}}{2 * PM_{NaOH}} \quad (IX)$$

$$w_{Fe(OH)_2} = \frac{9.3 \text{ g}_{NaOH} * 89.84 \frac{\text{g}_{Fe(OH)_2}}{\text{gmol}}}{2 * 40 \frac{\text{g}_{NaOH}}{\text{gmol}}} = 10.44 \text{ g}_{Fe(OH)_2}$$

Por gravimetría se calcula la cantidad de hierro teórico obtenida en la reacción:

$$w_{Fe} = \frac{10.44 \frac{\text{g}}{\text{l}_{Fe(OH)_2}} * 55.84 \frac{\text{g}_{Fe}}{\text{gmol}}}{89.84 \frac{\text{g}_{Fe(OH)_2}}{\text{gmol}}} = 6.49 \text{ g}_{Fe}$$