Universidad Nacional de San Agustín
Arequipa
Facultad Profesional de Ingeniería de Procesos
Escuela Profesional de Ingeniería de Materiales

"Síntesis y Caracterización de Pigmentos de Hematita Obtenidos a Partir de Cascarilla de Laminación"

Tesis presentada por los bachilleres en Ingeniería De Materiales:

- Zevallos Zamudio, Pablo Cesar
- Flores Hualpa, Diego Andres

Para optar por el título profesional de INGENIERO DE MATERIALES.

AREQUIPA – PERU
2015

UNSA - SADI
No. Doc. B2-M-18321
No Ej. 01 Fecha 15/12/07
Firma Registrador

Dedicado a:

A dios, por habernos otorgado la inteligencia y paciencia y la guía en nuestras vidas para poder cumplir nuestros objetivos.

A nuestros padres y hermanos por su amor, trabajo y sacrificios en todos estos años, gracias a ustedes hemos logrado llegar hasta aquí y convertirnos en lo que somos.

AGRADECIMIENTOS

- La universidad San Agustín nos dio la bienvenida al mundo tal como es en la noble Escuela de Ingeniería de Materiales, las oportunidades que nos han brindado son incomparables, y antes de todo esto ni pensaba siquiera que fuera posible me topara con algunas de ellas.

- Agradecemos por mucho la ayuda de mis maestros, mis compañeros y a la Universidad Nacional de San Agustín, en especial a nuestra querida y noble Escuela de Ingeniería de Materiales que en el tiempo que duro nuestra preparación fue un segundo hogar para nosotros, sin más que agregar solo nos queda agradecer por los copiosos conocimientos que nos han otorgado.

RESUMEN

Este trabajo de tesis, presenta los resultados de una investigación realizada para reciclar la cascarilla de laminación provenientes de los procesos de conformado en caliente de acero, y explorar la posibilidad de obtener pigmentos de hematita con calidad industrial.

Una vez realizada la prueba granulométrica preparamos una mezcla de 10 gr. de cascarilla de laminación con un tamaño de grano menor a tamiz 325, agregándole 100 ml de HCl (Ac. Clorhídrico), para después mezclarlo homogéneamente a 80°C en el agitador magnético por un tiempo no menor a 30 minutos. Obteniendo por el presente método FeCl (Cloruro Ferrico) y un residuo el cual separamos e hicimos secar en el horno a una temperatura de 80 °C, para analizarlo por el método de Fierro Total.

Con la solución de FeCl regulamos el pH llevándolo de un pH inicial de 0 a los niveles de pH requeridos de acuerdo a la matriz de procedimientos. Para lo cual utilizamos NaOH (2 a 3 gr) dependiendo del pH requerido obteniendo un precipitado de color plomo, el cual después de filtrar, lavar y secar al horno a una temperatura de 60°C por un tiempo de 24horas se lleva al horno a las temperaturas requeridas en la matriz (500°C, 600°C, 700°C) en un periodo de tiempo de a 1 a 3 horas, obteniendo así la síntesis de la hematita.

INDICE GENERAL

	PAGINA
1. CAPITULO I GENERALIDADES	1
1.1 Introduccion	1
1.2 Antecedentes	2
1.3 Definicion del problema	3
1.4 Hipotesis	4
1.5 Objetivos	4
1.6 Justificacion	5
2. CAPITULO II RESIDUOS DE LA INDUSTRIA DEL ACERO	6
2.1 Tipos de residuos producidos	6
2.1.1 Escorias	6
2.1.2 Polvos	7
2.1.3 Cascarillas	7
2.1.4 Lodos	7
2.2 Procesamiento de los residuos	7
2.2.1 Procesamiento de las escorias	7
2.2.2 Procesamiento de los polvos	8
2.2.3 Procesamiento de las cascarillas	9
2.2.4 Procesamiento de los lodos	10
3. CAPITULO III ESTRUCCTURAS,PROPIEDADES,REACCIONES ,OCURRENCIAS Y USOS DE LA HEMATITA	12
3.1 Introduccion a los oxidos de hierro	13
3.2 Estructura cristalina de la hematita	17
3.3 Sustitucion cationica de la hematita	20
3.3.1 Generalidades	20
3.3.2 Sustitucion con Al	25
3.4 Morfologia y tamaño de los cristales	28
3.4.1 Generalidades	28
3.4.1.1 Crecimiento del Cristal	29
3.4.1.2 Morfologia del Cristal	30
3.4.1.3 Tamaño de los cristales	34
3.4.2 Los oxidos de hierro	35
3.4.2.1 La hematita	36

3.5 Area superficial y porosidad 47

3.5.1 Area superficial 47
3.5.2 Porosidad 52
3.5.3 Rugosidad superficial y dimensiones fractales 55
3.5.4 Los oxidos de hierro 57
3.5.4.1 La hematita 57

3.6 Color y propiedades electronicas electricas y magneticas 59

3.6.1 Propiedades electronicas 59
3.6.1.1 Iones de Fe+3 y Fe+2 libres 59

3.6.2 Propiedades electricas 61
3.6.2.1 Propiedades semiconductoras de los oxidos de hierro 63
64
3.6.3 Propiedades magneticas 65
3.6.3.1 Definiciones basicas 65
3.6.3.2 tipos de magnetismo 67
3.6.3. comportamiento magnetico de lo oxidos de hierro 71

3.6.4 Color 73
3.6.4.1 Generalidades 73
3.6.4.2 Colores 76

3.6.5 Propiedades del pigmento 82

3.7 Termodicamica del sistem FeO2-H2O 84

3.7.1 Generalidades 84
3.7.2 Energia libre estandar de reccion y la constante de equilibrio 85

3.8 Reacciones redox 90

3.8.1 Efecto de los agentes complejantes sobre potencial redox 93

3.9 Estabilidad de los oxidos de hierro 94

3.9.1 Macrocristales 94
3.9.2 Efecto del tamaño de particulas en la sustitucion de Al 100

3.10 Aplicaciones 103
3.10.1 Antecedentes historicos 103

CAPITULO IV METODOS DE LA SINTESIS DE HEMATITA 104

4.1 Nucleacion y crecimiento de cristales de oxido de hierro 104

4.1.1 Nucleacion 104
4.1.2 Crecimiento de cristales 106
4.1.3 Produccion de particulas monodispersadas 107
4.1.4 Produccion de nanoparticulas 108

4.2 Metodos de sintesis de oxidos de hierro 109

4.2.1 Reaccion de estado solido de compuestos de hierro 111
4.2.2 Procesos de precipitacion 113
4.2.3 El proceso de Laux 116
4.2.4 Otros procesos de produccion 118

CAPITULO V PROCESO EXPERIMENTAL DE SINTESIS DE LA HEMATITA 119

5.1 Diseño de experimentos 119
5.1.1 Diseño de experimentos en la investigacion 121
5.1.2 Deficiones basicas en el diseño de experimentos 123
5.1.3 Etapas en el diseño de experimentos 127

5.1.3.1 Planeacion y realizacion 128
5.1.3.2 Analisis 129
5.1.3.3 Interpretacion 129

5.1.3.4 Control y conclusiones 130

5.1.4 Consideraciones practicas del uso de metodos estadisticos 130

5.1.5 Principios basicos 131

5.1.6 Clasificacion y selección de los diseños experimentales 133
5.1.7 Conceptos basicos de diseños factoriales 135
5.1.8 Representacion de los efectos principales y la interaccion 137
5.1.9 Ventajas de los diseños factoriales 141
5.1.10 Diseños factoriales 2k 142

5.2 Selección del diseño experimental 143

5.2.1 Fundamento teorico del proceso seleccionado 143
5.2.2 Definicion del objetivo de la experimentacion 151
5.2.3 Selección de las respuestas para el logro de los objetivos 151
5.2.4 Selección de los factores 151
5.2.5 Defnicion de los niveles de los factores 154

5.3 Selección del diseño experimental 154

CAPITULO VI: ANALISIS DE LOS RESULTADOS EXPERIMENTALES 157

6.1 Ejecucion del diseño experimental 157
6.2 Interpretacion de los resultados 158

6.2.1 Conversion de Goethita a Hematita 158

6.2.1.1 Determinacion de los efectos 158
6.2.1.2 Analisis de varianza 160
6.2.1.3 Representacion de los efectos y las inteacciones 162

6.2.2 Determinacion de las condiciones de operación para la conversion 168
6.2.3 Optimizacion del proceso de conversion 168

CAPITULO VII: CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES 169

7.1 CONCLUSIONES 169
7.2 RECOMENDACIONES 170

REFERENCIAS BIBLIOGRAFICAS 171
ANEXOS 174

ANEXO A Resultados de analisis quimicos 175
ANEXO B Informe fotografico 180

CAPITULO I
Generalidades

1.1. Introducción

Entre todos los metales que se procesan en el mundo, el acero desempeña un papel crítico en la infraestructura y el desarrollo económico general. Es uno de los sectores de más rápido crecimiento de las industrias de fabricación de todo el mundo. En el año 2011, el comercio mundial de minerales de hierro ascendió a 1120 millones de toneladas en los países en desarrollo, representando al 49,5%. Además, la producción mundial de producción de acero crudo fue de 1517 millones de toneladas durante el año 2011.

La producción de acero se puede dividir en dos procesos principales:

- el horno básico con inyección de oxígeno (BOF. blast/basic oxygen furnace), con el 60-70% de la producción mundial de acero, y
- el horno de arco eléctrico (EAF, electric arc furnace) que representa a la diferencia de la producción.

La principal diferencia entre estos dos tipos de hornos, ilustrado en la Fig. 1.1, son las diferentes materias primas utilizadas; el BOF utiliza mineral de hierro, mientras que el EEP utiliza chatarra como el portador principal de hierro.

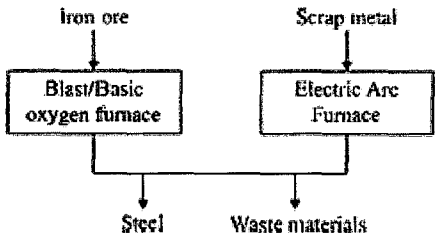


Fig. 1.1. Tipos de hornos para la producción de acero.

An assessment on the recycling opportunities of wastes emanatin from scrap metal processing in Mauritiu .S.Mauthoor, R. Mohee, P.Kowlesser.

Hasta la fecha, no se ha realizado ningún estudio de este tipo sobre el reciclado de los residuos industriales en el Perú, con un enfoque de ecología industrial.

Además, se conoce un inventario aproximado de residuos peligrosos en base a la escala de producción y/o conformado, pero los resultados sólo se limitan a la cantidad de residuos generados y no se propone las medidas correctivas que son los principales aspectos a tener en cuenta con la saturación de la capacidad de almacenamiento.

1.2. Antecedentes

Síntesis industriales se ocupan principalmente de la producción de óxidos de hierro para su uso como pintura o pigmentos magnéticos o como productos químicos. La pureza del producto varía desde alrededor de 97% para ciertos pigmentos de la pintura hasta 99,99% para pigmentos magnéticos. En particular, para los pigmentos de pintura el proceso de síntesis debe dar un producto con propiedades controladas cuidadosamente a saber. Tamaño de partícula, distribución de tamaño y morfología, todos los cuales influyen en el color y la dispersabilidad en el vehículo de pintura. Los factores económicos son importantes, sobre todo el coste de las materias primas, los mercados de derivados y la eliminación de productos de desecho de acuerdo con regulations. Medio ambiente Los materiales de partida para la síntesis de óxido de hierro son casi siempre sales FE en lugar de sales de Fem, porque los primeros son mucho más barato. Las sales Fe se utilizan sólo en síntesis hidrotermal para la producción de productos de alto valor.

La ruta de síntesis elegida para un producto en particular se rige por todas las consideraciones anteriores.

Hay tres principales métodos de síntesis de pigmentos industriales:

- transformaciones de estado sólido, incluyendo la descomposición térmica de sales de hierro y de óxido-hidróxidos. Este método produce pigments.2 rojo, negro y marrón)
- El proceso de reducción orgánico también denominado el proceso de anilina, laux o nitrobenceno. Este método conduce a pigmentos de negro, amarillo o rojo.
- La precipitación de sales solubles FE con álcali, seguido por oxidación. Hay dos variaciones ofthis método. Los pigmentos obtenidos pueden ser de color amarillo, rojo, naranja o negro.
- Otros métodos que incluyen precipitación hidrotermal, hidrólisis a la llama, la descomposición térmica de Fe (CO) s y reacción de alta temperatura de cloruro de Fe con hierro, sólo se utilizan en pequeña escala para obtener productos de especialidad.
- La fábrica de Bayer Pigmento en Krefeld (FRG) instaló una planta de tratamiento de aguas residuales en la década de 1960, muy por encima de los requisitos ambientales del día.
- Debe tenerse en cuenta que los pigmentos se hace referencia en la industria por color en lugar de por la composición. Sin embargo, en este capítulo el uso en el resto del libro se sigue y se utilizan nombres de minerales.

Los detalles completos de los diferentes síntesis industriales se proporcionan en la Kirk-Othmer Encyclopaedia of Chemical Technology (1982), Enciclopedia de Química Industrial de Ullmann (1992, y sus referencias) y en Buxbaum y Printzen (1993).

1.3. Definición del Problema

Las Industrias metálicas contribuyen significativamente a la generación de residuos. Por lo tanto, estas industrias apoyan los estudios que investigan el uso de estos materiales para aplicaciones en otros procesos, agregando valor a los materiales que son tratados como desechos.

La producción de pigmentos de óxido de hierro podría llegar a ser un enfoque para reducir el problema de estas industrias, ya que generan residuos con alto contenido de hierro en forma de óxidos y metales en sus procesos.

1.4. Hipótesis

Es posible usar la cascarilla de laminación para sintetizar hematita con partículas de tamaños menores de 10 µm por la formación de sales solubles acuosas para su uso como pigmento de pinturas con alta fuerza de teñido, poder cubriente de calidad y buena absorción de aceite. La absorción de aceite es una propiedad del pigmento que está estrechamente relacionada con la facilidad de dispersión.

1.5. Variables independientes

- pH de precipitación
- Temperatura de calcinación
- Tiempo de calcinación

1.6. Variable Dependiente

- Eficiencia de conversión de la cascarilla de laminación en el pigmento de hematita.

1.7. Objetivos

1.7.1. Objetivo General

Sintetizacion y caracterización de pigmentos de hematita obtenidos a partir de la cascarilla de laminación.

1.7.2 Objetivos Específicos

1. Disolver la cascarilla de laminación en medio clorurante para obtener cloruro férrico.
2. Formar goethita (FeOOH-α) a partir del precursor $Fe(OH)_3$ formado por cambio de pH de la solución ácida de iones férricos.
3. Sintetizar pigmento de hematita por transformación térmica de la goethita (FeOOH-α)

1.8. Justificación

El uso de estos materiales con alto contenido de hierro es esencial debido a la creciente demanda de nuevos pigmentos, impulsado por el aumento de las actividades de construcción. La importancia de los pigmentos de óxido de hierro también se basa en su no toxicidad, estabilidad química, durabilidad, variedad de colores y en particular su bajo coste para los mercados emergentes y una creciente preocupación sobre el uso de metales pesados en la producción de pigmentos.

CAPITULO II

Residuos de la Industria del Acero

2.1. Tipos de Residuos Producidos

En una planta de reciclaje de chatarra de acero, se produce un promedio de 200 kg de subproductos como escorias, polvos, cascarilla de laminación los lodos por tonelada de acero procesado. Los diferentes procesos implicados así como las etapas donde se generan los

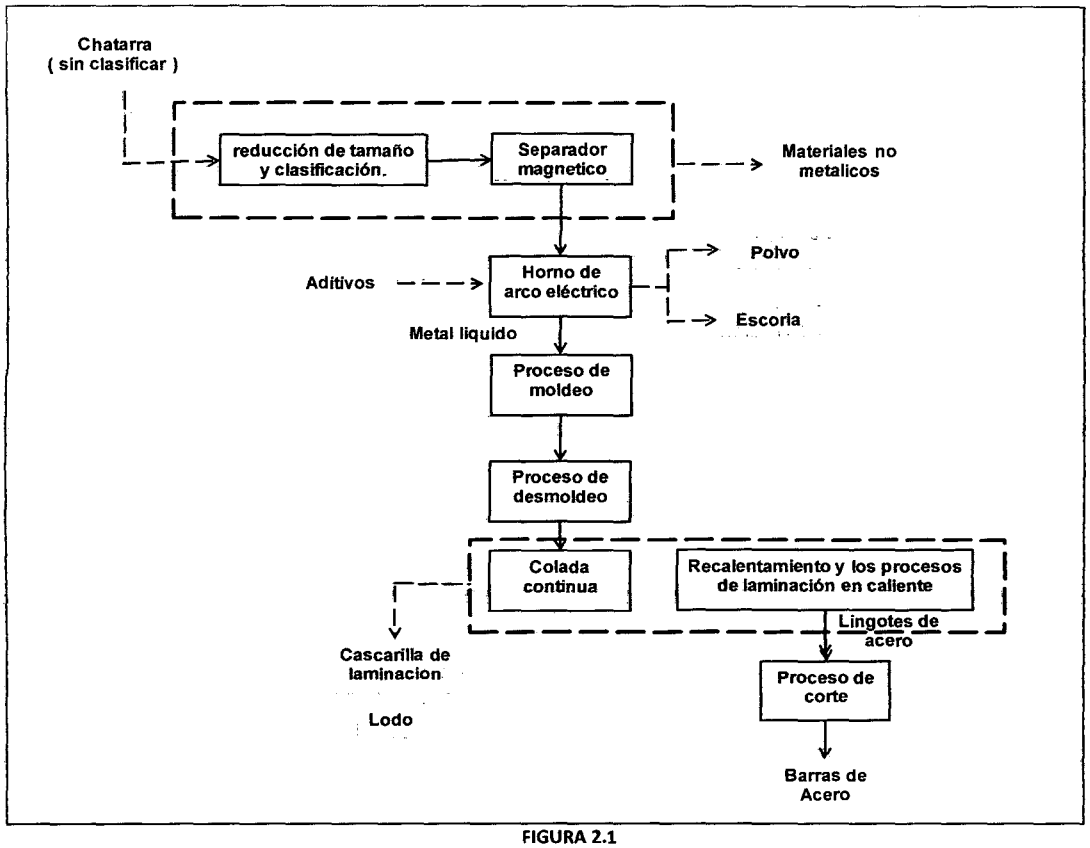


FIGURA 2.1

The iron oxides structure, properties, reactions, occurrences and uses r.m. Cornell, u. Schwertmann

2.1.1. Escorias

Las reacciones entre el oxígeno, carbono, silicio, manganeso, fósforo y algo de hierro en forma de óxidos líquidos producen compuestos oxidados que reaccionan con la cal o cal dolomítica para formar escoria.

2.1.2. Polvos

Además, el polvo del horno eléctrico es uno de los residuos críticos y peligrosos que se genera en las industrias de fabricación de acero. Se produce cuando los componentes volátiles durante el proceso de fusión de acero son emitidos y se coleccionados con el material particulado con el sistema de limpieza de gases.

2.1.3. Cascarillas

Además, durante la colada continua, el recalentamiento y los procesos de laminación en caliente, se forman óxidos de hierro sobre la superficie del metal. Estos se eliminan con pulverizadores de agua y se conocen como cascarilla de laminación.

2.1.4. Lodos

Por otra parte, la industria del acero genera aguas residuales del proceso de producción de acero, de los equipos y productos de enfriamiento, lavado de gases de combustión, así como desde las instalaciones de lavado. Cuando sedimentan las partículas en suspensión presentes en el agua, se produce lodos a razón de 20 kg por tonelada de acero.

2.2. Procesamiento de los Residuos

Se han realizado diversos estudios sobre las posibilidades de reciclaje de desechos procedentes de las plantas de procesamiento de aceros.

2.2.1. Procesamiento de las Escorias

De los residuos producidos por las plantas de procesamiento de aceros, la escoria es el más significativo.

Se pueden recuperar metales valiosos de la escoria aplicando las tecnologías de procesamiento de minerales, como:

- Trituración y Molienda.
- Separación Magnética.
- Separación con Corrientes Eddy.

- Flotación.
- Lixiviación o Tostación.
- Extracción desde Sales Fundidas.

Además, la escoria se puede utilizar como un adsorbente para la eliminación de metales pesados de aguas residuales contaminadas.

Además de las aplicaciones anteriormente mencionadas de la escoria, también se puede emplear como fertilizante de hierro para suelos calcáreos deficientes en Fe. Se ha reportado que cuando se utiliza escoria de acero como fertilizante, los rendimientos de los cultivos experimentales fueron superiores a los obtenidos con otros materiales de abono.

Otro proceso en el que la escoria de acero se puede utilizar es en la biolixiviación.

La escoria de acero también se puede emplear en un proceso nuevo para la precipitación del carbonato de calcio de grado de la fabricación de papel.

Otra área de aplicación de escoria de horno eléctrico es como aditivo del concreto y para la construcción de caminos. En este sentido, la escoria de horno eléctrico ha demostrado tener un contenido de cal más bajo por lo que es muy estable para su uso en el asfalto, aumentando al mismo tiempo su afinidad por la brea.

La escoria de horno eléctrico también se puede añadir como un componente en el desarrollo de pisos cerámicos vítreos. Además, las propiedades mecánicas indican que la escoria de acero se ser utilizar en la producción de baldosas.

2.2.2. Procesamiento de los Polvos

Entre los residuos generados en la planta de reciclaje de chatarra de acero, se debe dar importancia primordial al polvo porque sus propiedades son peligrosas. Los principales métodos utilizados para el tratamiento de los polvos son los procesos hidrometalúrgicos y pirometalúrgicos.

La extracción hidrometalúrgica del zinc desde los polvo de EAF se realizan utilizando ácido sulfúrico, o nítrico y/o clorhídrico-

Sin embargo, entre los métodos utilizados para tratar los polvos, los procesos pirometalúrgicos son los únicos que tienen aplicación comercialización debido a las características especiales y a la estructura de los polvos residuales.

Además, numerosos estudios se han realizado sobre el uso de los polvos residuales como aditivo del concreto. Además, se ha investigado las propiedades de los productos de construcción de cerámica a base de arcilla extruidos, así como productos de dolomita-concreto con hasta 20% en peso de polvos residuales.

2.2.3. Procesamiento de las Cascarillas

Además de las escorias y los polvos residuales, las cascarillas de laminación es otro de los residuos que se generan en las plantas de procesamiento de acero. Los componentes presentes en ella permiten su uso en muchas aplicaciones.

Se puede ser utilizar como aditivo fino para el cemento. Como tal, las mezclas de concreto preparadas con cascarilla de laminación se podrían utilizar en estructuras de concreto armado.

Se ha demostrado que se puede usar la cascarilla de laminación como adsorbente de iones de plomo de efluentes acuosos porque la cascarilla de laminación se comporta como un adsorbente eficaz de iones de plomo en un amplio intervalo de concentraciones.

Cascarilla de laminación también se puede reducir con el monóxido de carbono para producir polvo de hierro que se podría utilizar en la metalurgia de polvos.

Además de estas aplicaciones, la cascarilla de laminación también se puede reciclar en el proceso de sinterización. Sin embargo, la cascarilla de laminación debe tener un tamaño de partícula de 0,5 a 5,0 mm y un contenido menor del 1,0% para poder usarla en la planta de sinterización.

Además, la cascarilla de laminación se puede aplicar para la estabilización de suelos expansivos.

La cascarilla de laminación se puede reciclar en otra aplicación: la transformación de la cascarilla de laminación en partículas de nano escala. Estas partículas se podrían utilizar para las tecnologías de celdas combustibles de hidrógeno, imágenes médicas y remediación de agua residuales y contaminadas con arsénico y otros metales.

Además, la cascarilla de laminación procedente de la planta de fabricación de acero se puede utilizar para preparar algunos pigmentos de óxido de hierro a través de precursores específicos.

La cascarilla de laminación también se puede emplear como una mezcla en los blindajes de interferencia electromagnética y materiales de construcción absorbentes.

Además de todas estas aplicaciones, los residuos procedentes de las plantas de hierro y acero se pueden utilizar de manera eficiente en la producción de briquetas. Se ha demostrado de que los polvos de combustión y la cascarilla de laminación se podrían utilizar para elaborar briquetas que se podrían añadir al horno eléctrico arco para producir acero. También se ha demostrado que las propiedades mecánicas de las briquetas mejoran cuando se aumenta la proporción de cascarilla de laminación en la mezcla.

2.2.4. Procesamiento de los Lodos

El reciclaje de los lodos de acero depende de su contenido de hierro. Los lodos de acero con alto contenido de hierro se pueden reciclar económicamente en muchas aplicaciones. Sin embargo, si el contenido de hierro es bajo, no es adecuado para el reciclaje y el método de tratamiento tradicional es depositarlos en los vertederos. Debido a sus propiedades beneficiosas, los lodos de acero se pueden reciclar como cerámico rojo.

Junto con la escoria y la cascarilla de laminación, el lodo de acero también se puede emplear para eliminar metales pesados de aguas residuales. Se ha demostrado que los lodos residuales de las plantas de acero se pueden utilizar como adsorbentes de zinc de las aguas residuales. La capacidad máxima de adsorción de 7,26 mg/g de iones de zinc se obtiene cuando el pH inicial es de 5,0 y si el intervalo de tamaño de partícula es de 75 a 150 µm.

Otra aplicación de los lodos de acero es en la producción de desulfurizador para la eliminación del H_2S del metano generado por los procesos de digestión anaeróbica.

CAPÍTULO III

ESTRUCTURA, PROPIEDADES, REACCIONES, OCURRENCIAS Y USOS DE LA HEMATITA

3.1. Introducción a los óxidos de hierro

Los óxidos de hierro son compuestos comunes que están muy extendidos en la naturaleza y se pueden sintetizar fácilmente en el laboratorio. Están presentes en casi todos los diferentes compartimentos del sistema global: atmósfera, pirósfera, biosfera, hidrosfera y litosfera y participan en las diversas interrelaciones entre estos compartimentos como se muestra en la Fig. 3.1.

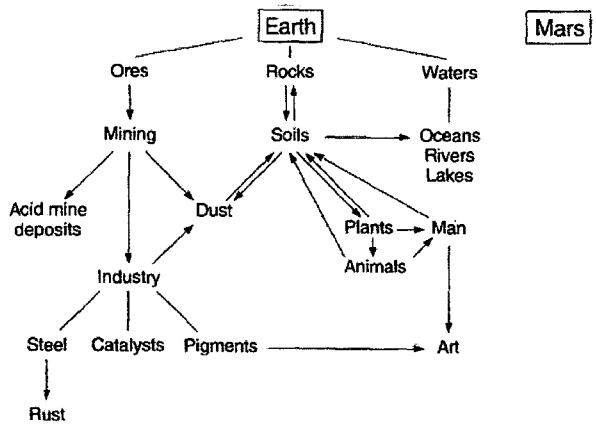


Fig. 1.1 Iron oxides in the global system

Fig. 3.1 El hierro en el sistema global

"the iron Oxides: Estructure, Properties, Reactions, Occurrences and Uses", R.M. Cornell, U. Schwartzman

Inicialmente, la formación de óxidos de Fe^{+3} involucra predominantemente la meteorización aeróbica de las rocas magmáticas (principalmente de la superficie de la tierra) tanto en ambientes terrestres y marinos; pueden seguir los procesos de redistribución entre los distintos compartimentos globales. Estos procesos pueden incluir el transporte mecánico por el viento y la erosión hídrica de la esfera edafológica en la hidrosfera y atmósfera, o, lo que es más importante, la disolución reductora seguida por la migración del Fe^{+2} y la re precipitación oxidativa en un nuevo compartimento.

La formación del mineral de hierro y la precipitación de óxido de hierro en la biota son ejemplos importantes de redistribución. El hombre participa en estos procesos no sólo como un organismo vivo, sino también como consumidor del metal de hierro y óxidos de Fe para diversas aplicaciones industriales. El resultado global de todos estos procesos es un aumento neto continuo de los óxidos de Fe en el sistema mundial a expensas de hierro en las rocas magmáticas ("primarias").

La consecuencia lógica de esta amplia distribución de los óxidos de Fe es que muchas disciplinas científicas diferentes (Fig. 3.2) tienen un interés en los óxidos de Fe. Naturalmente, esto ha dado lugar a una fructífera e interdisciplinaria comunicación e interacción, que ha dado lugar al desarrollo de la ciencia y tecnología de los óxidos de hierro.

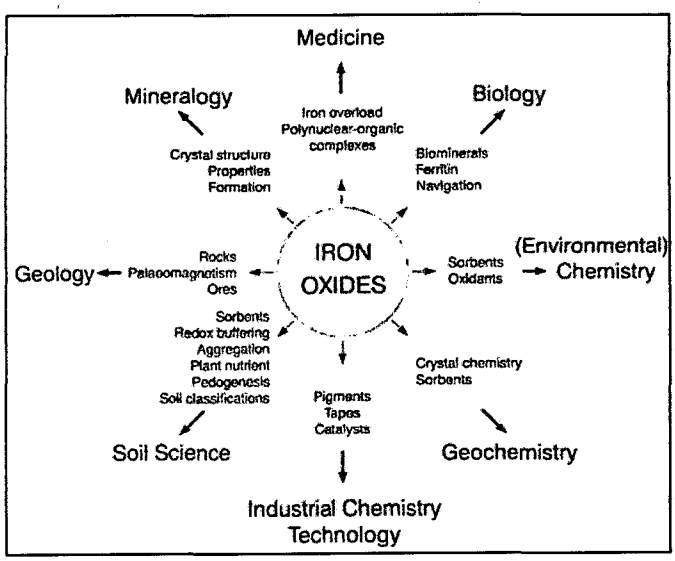


Fig. 3.2 El carácter multidisciplinario de la ciencia y tecnología de los óxidos de hierro.

"The iron Oxides: Structure, Properties, Reactions, Occurrences and Uses", R.M. Cornell, U. Schwartzman

Existen 16 óxidos de hierro (Tabla 3.1). Estos compuestos son

- óxidos,
- hidróxidos
- óxidos-hidróxidos

Denominados colectivamente como óxidos de hierro.

Los óxidos de hierro contienen Fe con O y/o OH. En la mayoría de compuestos el hierro está en el estado trivalente; tres compuestos contienen Fe^{+2} - FeO, Fe $(OH)_2$ y Fe_3O_4.

Los óxidos de hierro forman matrices de aniones con empaquetamiento compacto (por lo general como estructura hexagonal (hcp) o como cúbico con empaquetamiento compacto (ccp)), donde los intersticios están parcialmente ocupados por Fe divalente o trivalente predominantemente en coordinación octaédrica (VI) - Fe (O, OH)6 - pero en algunos casos - en coordinación tetraédrica (IV) - FeO_4. Los diversos óxidos difieren en la forma en la que las unidades estructurales básicas - Fe $(O, OH)_6$ o Fe $(O)_4$ - están dispuestas en el espacio. En algunos casos, pequeñas cantidades de aniones (Cl^-, SO_4^{-2}, CO_3^{-2}) también pueden participar en la estructura. Existen cinco polimorfos de FeOOH y cuatro de Fe_2O_3.

Tabla 3.1 Los óxidos de hierro

Oxide–hydroxides and hydroxides	*Oxides*
Goethite α-FeOOH	Hematite α-Fe_2O_3
Lepidocrocite γ-FeOOH	Magnetite Fe_3O_4 ($Fe^{II}Fe^{III}_2O_4$)
Akaganéite β-FeOOH	Maghemite γ-Fe_2O_3
Schwertmannite $Fe_{16}O_{16}(OH)_y(SO_4)_z \cdot n\ H_2O$	β-Fe_2O_3
δ-FeOOH	ε-Fe_2O_3
Feroxyhyte δ'-FeOOH	Wüstite FeO
High pressure FeOOH	
Ferrihydrite $Fe_5HO_8 \cdot 4\ H_2O$	
Bernalite $Fe(OH)_3$	
$Fe(OH)_2$	
Green Rusts $Fe^{III}_xFe^{II}_y(OH)_{3x+2y-z}(A^-)_z$; $A^- = Cl^-$; ½ SO_4^{2-}	

Fuente: "the iron Oxides: Structure, Properties, Reactions, Occurrences and Uses", R.M. Cornell, U. Schwartzman

Los óxidos-hidróxidos se pueden deshidroxilizar a sus homólogos óxidos. En parte, esto se debe a la similitud entre las estructuras de los aniones que

asegura que el reordenamiento de los cationes y la pérdida de OHs sean los que se requieren para efectuar una transformación. Otros características de estos compuestos incluyen:

- baja solubilidad (= alta estabilidad) de los óxidos de Fe^{+3},
- colores brillantes
- sustitución parcial del Fe en la estructura por otros cationes, en particular, Al
- actividad catalítica.

Debido a su alta energía de cristalización, los óxidos de Fe forman sólo cristales pequeñísimos tanto en ambientes naturales como cuando se producen industrialmente. Tienen, por lo tanto, una superficie específica grande, > 100 m^2 g^{-1}. Esto hace que sean absorbentes eficaces para una gran variedad de iones y moléculas disueltas y gases. Las propiedades seleccionadas de los óxidos de hierro se resumen en las Tablas 3.2 y 3.3.

Tabla 3.2 Propiedades generales de los óxidos de hierro

Mineral name	*Goethite*	*Lepidocrocite*	*Akaganéite*	*Schwertmannite*	*Feroxyhyte*
	orthorhombic	orthorhombic	monoclinic	tetragonal	hexagonal
Cell dimensions (nm)	$a = 0.9956$ $b = 0.30215$ $c = 0.4608$	$a = 0.307$ $b = 1.253$ $c = 0.388$	$a = 1.0546$ $b = 0.3031$ $c = 1.0483$ $\beta = 90.63°$	$a = 1.065$ $c = 0.604$	$a = 0.293$ $c = 0.456$
Formula units, per unit cell, Z	4	4	8	2	2
Density (g cm^{-3})	4.26	4.09		≈3.8	4.20
Octahedral occupancy	1/2	1/2	1/2	1/2	1/2
Colour	yellow-brown	orange	yellow-brown	orange-brown	red-brown
Hardness	5–5 1/2	5	–		–
Type of magnetism	antiferromag.	antiferromag.	(antiferromag.)	(antiferromag.)	ferrimag.
Néel (Curie) temperature (K)	400	77	290	–	440–460
Standard free energy of formation ΔG_f^o (kJ mol^{-1})	−488.6	−477.7	n.k.		n.k.
Solubility product (pFe + 3 pOH)	40–44	~42	34.8[3)]		n.k.

n.k. = not known; 1) blocking temperature; 2) Curie temperature; 3) pFe + 2.7 pOH; 4) $\log(Fe^{2+})^3/(H)^8 \cdot (e^-)^2$

Fuente: "the iron Oxides: Structure, Properties, Reactions, Occurrences and Uses", R.M. Cornell, U. Schwartzman

Tabla 3.3 Punto de fusión, punto de ebullición, el calor de fusión, descomposición y vaporización de óxidos de Fe.

Oxide	*Melting point °C*	*Boiling point °C*	*Heat of fusion*	*Heat of decomposition kJ mol^{-1}*	*Heat of vaporization*
Hematite	1350 (1562)[a)]	–	–	461.4	–
Magnetite	1583–1597	2623	138.16	605.0	298 at 2623 °C
Maghemite	–	–	–	457.6	–
Wüstite	1377	2512	31.4 (for $Fe_{0.97}O$)	529.6	230.3 at 2517 °C (for $Fe_{0.97}O$)

Tabla 3.2 (continuación)

Ferrihydrite	*Bernalite*	*Hematite*	*Magnetite*	*Maghemite*	*Wüstite*
hexagonal	Orthorhombic	rhombohedral hexagonal	cubic	cubic or tetragonal	cubic
$a = 0.2955$ $c = 0.937$	$a = 0.7544(2)$ $b = 0.7560(4)$ $c = 0.7558(2)$	$a = 0.50356(1)$ $c = 1.37489(7)$	$a = 0.8396$	$a = 0.83474$	$a = 0.4302–0.4275$
4	8	6	8	8	4
3.96	3.32	5.26	5.18	4.87	5.9–5.99
<⅔	½	⅔	–	–	–
red-brown	dark green	red	black	reddish-brown	black
–		6 ½	5 ½	5	5
speromag.		weakly ferromag. or antiferromag.	ferrimag.	ferrimag.	antiferromag.
25–115[1)]		(956)[2)]	(850)[2)]	(820–986)[2)]	203–211
–699		–742.7	–1012.6	–711.1	–251
38.0–39.5		42.2–43.3	35.7[4)]	40.4	n.k.

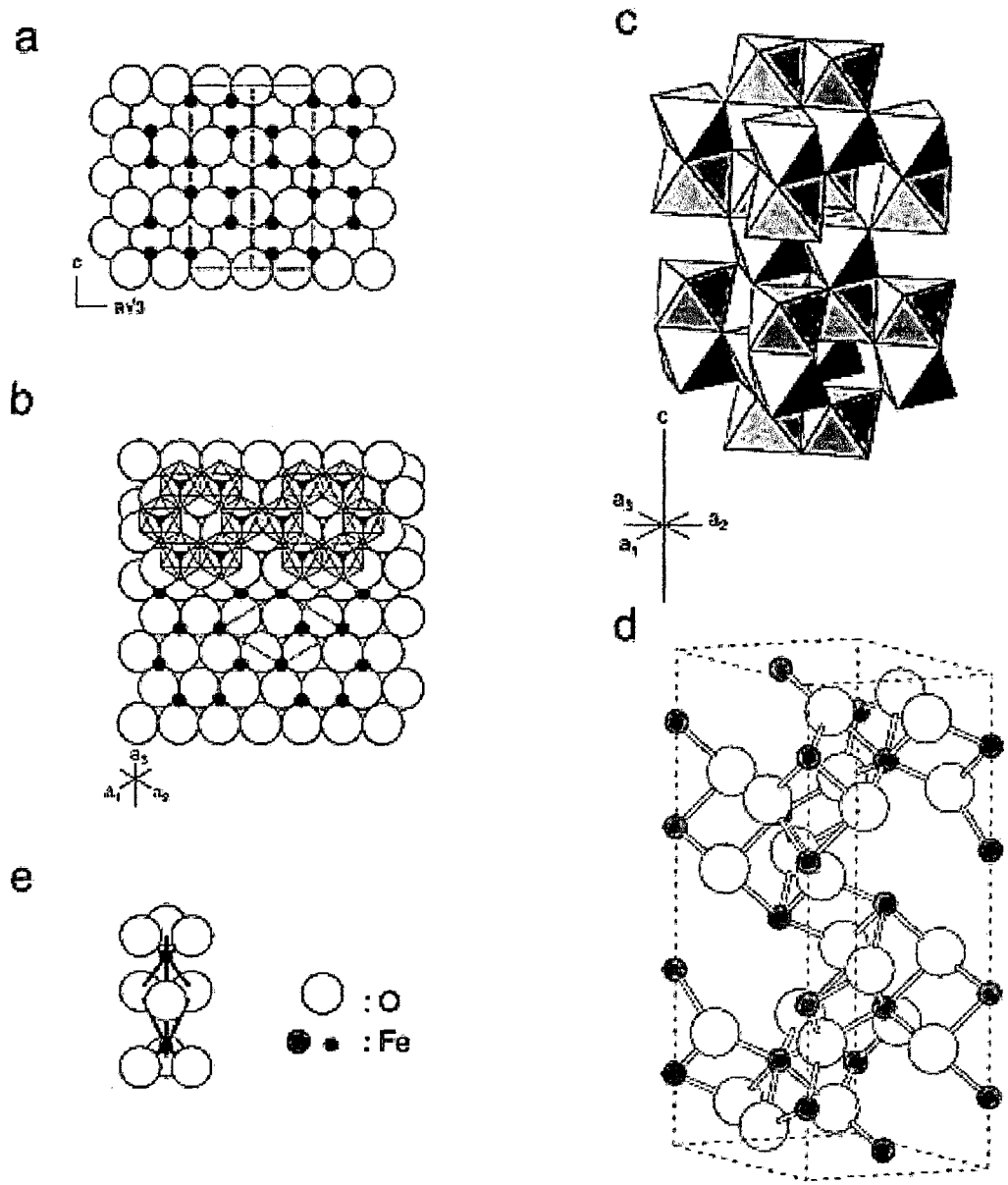
Fuente: "the iron Oxides: Structure, Properties, Reactions, Occurrences and Uses", R.M. Cornell, U. Schwartzman

3.2 Estructura Cristalina de la Hematita Fe_2O_3–α

La hematita (griego: haima = sangre) es isoestructural con el corindón. La celda unitaria es hexagonal con a = 0,5034 nm y c = 1,375 nm. Existen seis unidades fórmula por celda unitaria. Por la simetría hexagonal, los índices de Miller son (hkil); i se puede sustituir con un punto u omitir porque h + k = -i. La hematita también se puede indexar en el sistema romboédrico. Para la celda unitaria romboédrica, a_{rh} = 0,5427 nm y α = 55,3° y tiene dos unidades de fórmula por celda.

La estructura de la hematita se puede describir como un conjunto de matrices hcp de iones de oxígeno apilados a lo largo de la dirección [001], es decir, los planos de aniones son paralelas al plano (001) (Fig. 3.3ª). Dos tercios de los sitios se llenan con iones Fe^{+3} que están dispuestos regularmente con dos sitios ocupados que es seguido por un sitio vacante en el plano (001), formando de esta manera seis clases de anillos (Grafico 3.3b).

La disposición de los cationes produce pares de octaedros de $Fe(O)_6$. Cada octaedro comparte bordes con tres octaedros vecino en el mismo plano y una cara con un octaedro en un plano adyacente (Fig. 3.3c). El compartimiento de cara se produce a lo largo del eje c. Este compartimiento de cara de octaedros es responsable de la distorsión de la subred de cationes según el empaquetamiento ideal; los átomos de Fe en los octaedros que comparten las caras son repelidos lo largo de la dirección normal a la dirección [001], haciendo que los cationes se desplacen más cerca de las caras sin compartir. Las distancias O-O a lo largo de la cara compartida de un octaedro son más cortas (0,2669 nm) que la distancia a lo largo del borde no compartido (0,3035 nm), por lo tanto, el octaedro tiene una distorsion trigonal (Fig. 3.3d). El oxígeno y el arreglo del Fe alrededor de una cara común se representa en la figura 3.3e; esta estructura triplete Fe-O_3-Fe influye en las propiedades magnéticas de óxido.



Fuente: "the iron Oxides: Structure, Properties, Reactions, Occurrences and Uses", R.M. Cornell, U. Schwartzman

Fig. 3.3 Estructura de la hematita,

a) Empaquetamiento hexagonal compacto de oxígenos con cationes distribuidos en los intersticios octaédricos. Celda unitaria delineada.

b) Vista descendente del eje c que muestra la distribución de los iones de Fe sobre una capa de oxígeno dada y el arreglo hexagonal de octaedros.

Celda unitaria desalineada, c) Disposición de octaedros. Observe su compartimiento de cara.

d) Modelo de barras y esferas. Celda unitaria delineada. e) Triplete O_3-Fe-O_3-Fe-O_3.

Existen relaciones estructurales entre determinados planos de la estructura de la hematita y las de los otros óxidos de hierro, es decir, magnetita y goethita (Tabla 3.4). Por ejemplo, existe una relación entre el plano (111) de la magnetita y el plano (001) de la hematita, por lo tanto, a veces se observa la nucleación y el crecimiento de magnetita sobre el plano (001) de la hematita. Del mismo modo, como un resultado de la coincidencia estructural entre los planos (100) de la goethita y el plano (003) de la hematita, puede ocurrir el crecimiento epitaxial de la goethita sobre la hematita.

Tabla 3.4 orientación estructural entre los óxidos de hierro

Oxide pair	*Crystal plane*	*Crystal direction*
Goethite	(100) (004) (200)	[100]
Hematite	(003) (110) (100)	[100]
Hematite	(001)	[100]
Magnetite	(111)	[110]
Lepidocrocite	(100)	[001] [051]
Maghemite	(001)	[110] [111]

Fuente: "the iron Oxides: Structure, Properties, Reactions, Occurrences and Uses", R.M. Cornell, U. Schwartzman

Para equilibrar la carga eléctrica, el O^{-2} puede ser sustituido parcialmente con OH^- acompañado por vacancias de Fe^{+3}. Estos hematites sustituidas con aniones a veces se llaman hidrohematita (mejor: hematita hidroxilo) o protohematita. La fórmula general es $Fe_{2-x/3}(OH)_{xO3-x}$. Para hematitas sintéticas con Al sustituido, la incorporación de grupos hidroxilo es una función de la sustitución del Al y de la temperatura de síntesis. Cuanto menor sea la temperatura, mayor es el nivel de sustitución de aniones. La hematita que contiene OH también se puede formar como una transformación de fase durante la deshidroxilación de la goetita. Tiene una estructura con defecto y muestra ensanchamiento de los picos de XRD.

Los grupos hidroxilo también expanden ligeramente a la celda unitaria de la hematita y disminuye las intensidades de los picos de rayos X. Esto permite determinar el contenido de OH^- a partir de las intensidades de los picos de rayos X. Al igual que con la goetita, la temperatura de síntesis también afecta a los parámetros de la celda unitaria de hematita; se ha observado un incremento

desde 0,5033 hasta 0,5042 nm al disminuir la temperatura de síntesis desde 100 hasta 25°C. El desorden estructural y la incorporación de OH^- causan este efecto.

Se ha sugerido que además del OH^-, la hematita sintetizada a bajas temperaturas también contiene H_2O. La disminución de los parámetros *a* y *c* de la celda unitaria entre 200 y 500°C se debe a la pérdida de OH/H_2O. Se ha observado que mientras que *c* disminuye aún más por encima de los 500°C, *a* aumenta y esto se explica debido a la reorganización estructural durante la transición desde goethita a hematita.

La fórmula aproximada cuando *a* tiene un valor mínimo es $Fe_{1,83}{}^{\circ}{}_{2,5}OH_{0,5}$. Se ha demostrado, sin embargo, que no se necesita un precursor goethita para que se produzca un aumento de *a*. El refinamiento del espectro de DRX es probablemente necesario para confirmar estas conclusiones. Con respecto a la nomenclatura, se utilizan los términos tanto proto- como hidrohematita para referirse a estas hematitas que contienen OH/H_2O, pero estos términos no pueden ser necesarios en vista del hecho de que pequeñas desviaciones de la estequiometria son muy comunes en los óxidos, especialmente en el intervalo de tamaño nano.

3.3. Sustitución catiónica en la Hematita

3.3.1 Generalidades

Como se muestra en la Tabla 3.1, varios de los óxidos de Fe tienen equivalentes iso-estructurales donde cationes diferentes del Fe ocupan los lugares intersticiales del oxígeno. La estructura diáspora de la goethita (FeOOH-α), por ejemplo, es adoptado por la misma diáspora (AlOOH-α), groutita (MnOOH-α), bracewelita (CrOOH-α) y montroseita (VOOH). Todos estos óxidos-hidróxidos existen minerales puros aunque son mucho más raros que goetita. Fases sintética análoga con la estructura diáspora son SCOOH y GaOOH.

Los diversos cationes no modifican la estructura, pero afectan el tamaño de la celda unitaria. De hecho, existe una relación lineal entre el volumen de la celda unitaria ortorrómbica de las formas MOOH y el radio iónico del catión M^{+3} para M^{+3} = Al, Co, Cr, Ga, V, Mn, Fe y Sc (Fig. 3.4). Existe un conjunto análogo de minerales de la hematita (Fe_2O_3-α) que es isoestructural con el corindón (Al_2O_3-α), eskolaita (Cr_2O_3-α) y karelianita (V_2O_3-α) y para lepidocrocita (FeOOH-γ), que es isoestructural con la boehmita (AlOOH-γ). Las fases isoestructurales con la magnetita son Pb_3O_4, Co_3O_4 y Mn_3O_4.

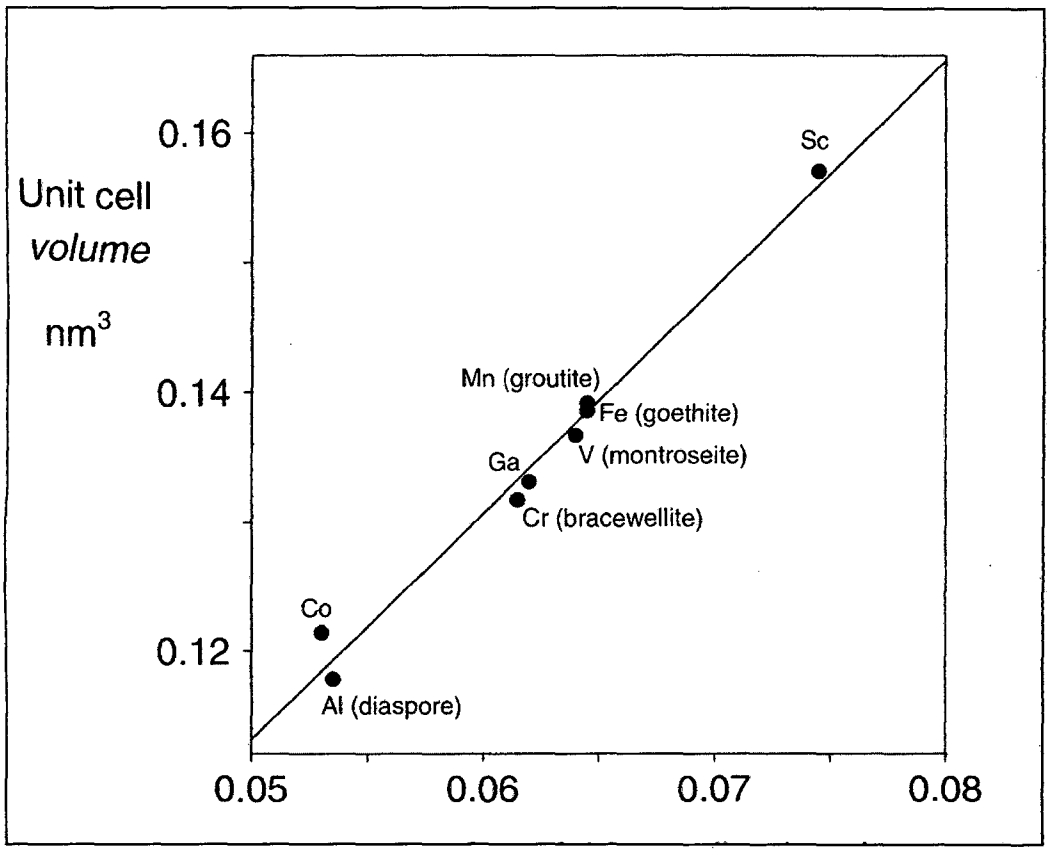


Fig. 3.4 Relación entre el volumen de la celda unitaria de diversos minerales o compuestos sintéticos MOOH con estructura diáspora y radio iónico del M^{+3}.

Fuente: "the iron Oxides: Structure, Properties, Reactions, Occurrences and Uses", R.M. Cornell, U. Schwartzman

La existencia de estos compuestos isoestructurales sugiere que las soluciones sólidas se podrían formar entre dos miembros extremos a través de la sustitución isomorfa de Fe^{+3} por otros cationes. (El grado de sustitución del Fe^{+3} por un catión M se expresa como M/ (Fe+M) en mol mol^{-1}; 0,1 mol mol^{-1} es equivalente al 10% molar de sustitución). La probabilidad de sustitución depende de la similitud de los radios iónicos y de la valencia de los cationes.

M^{+3} es la especie catiónica más adecuada con un radio aproximado de 18% mayor o menor que del Fe^{+3} que pueda tolerar una coordinación séxtupla. La sustitución isomorfa del Fe en óxidos de Fe por un número de cationes se ha observado en la naturaleza y, más frecuentemente, en el laboratorio. Por lo que se conoce, sin embargo, casi todas estas soluciones sólidas tienen huecos amplios de miscibilidad, posiblemente inducido por el desarrollo de tensión estructural cuando aumenta la sustitución.

Se ha postulado una relación lineal entre el óxido de Fe y el análogo estructural adecuado para el tamaño de la celda unitaria de los óxidos de Fe^{+3} sustituidos con M^{+3}. Esta se denomina la regla de Vegard. En la práctica, el cambio de parámetros de la celda unitaria con frecuencia se desvía de la línea de Vegard con diferente magnitud y dirección de desviación para diferentes sustituyentes y diferentes parámetros de la celda unitaria. Para óxidos o hidróxidos de óxido producidos a baja temperatura (< 100°C), las desviaciones se atribuyen a las imperfecciones estructurales creadas por la incorporación de OH (en el caso de la hematita) u OH extra (goetita) en la estructura para equilibrar cualquier déficit de cationes.

Además de los cationes M^{+3}, los cationes M^{+2} y M^{+4} también pueden ingresar en la estructura del óxido de Fe^{+3}, pero la absorción es generalmente menor de 0,1 mol mol^{-1}. Además del radio iónico, se considera que la contribución por la sustitución de cationes a la energía de estabilización del campo cristalino (CFSE) y el cambio de la energía reticular influyen en la tendencia para que tales cationes reemplacen al Fe^{+3} en los óxidos de Fe^{+3}. Se originan problemas de balance de carga con estos cationes y se asume que una absorción o liberación proporcional de protones podrían equilibrar la incorporación de cationes di- y tetravalentes, respectivamente. Para la incorporación de Pb^{+4} y Ti^{+4}, También se ha sugerido el desarrollo de una carga positiva permanente equilibrada por la adsorción de iones. De los metales considerados hasta el momento, todos sustituyen el Fem en la posición octaédrica. Esto es menos probable para los iones más pequeños como el Si^{+4} y P^{+5}. Se ha postulado por ejemplo, que el Si y el P ocupan posiciones vacías tetraédricas de la estructura de la hematita

Un método común para sintetizar óxidos m-sustituidos, en particular la goethita y la hematita, es añadir una base a las soluciones de sales mixtas M-Fe para precipitar ferrihidrita asociada con M. La mayoría de los iones M^{+2} no cambian su estado de oxidación, pero la incorporación de Mn^{+2} y Co^{+2} en la goethita está precedida por la oxidación de estos iones al estado trivalente. Se puede obtener una indicación de que si se ha producido la sustitución isomórfica a partir de los cambios en las dimensiones de la celda unitaria de los óxidos de Fe (mostrado por el desplazamiento de las líneas de XRD) por análisis químico, *espectroscopia* Mossbauer, infrarroja y reflectancia difusa y, si los sustituyentes están distribuidos al azar dentro de los cristales, por disolución. La disolución congruente, es decir la liberación tanto de iones huésped como incorporado a la misma velocidad, se ha demostrado para algunos, pero no para todas las goethitas, hematitas, y magnetitas sintéticas substituidas (Fig. 3.5). La disolución incongruente sugiere que está presente o una fase separada (suponiendo que esta fase tiene una velocidad de disolución diferente a la del óxido de Fe) o que los sustituyentes se concentran hacia el núcleo o a la periferia del cristal.

Diversas propiedades de los óxidos de Fe cambian regularmente con el aumento de la sustitución. Entre estas se encuentran las posiciones de las bandas de absorción visible e infrarrojo, propiedades magnéticas, temperatura deshidroxilación, velocidad de disolución ácida y reductora y tamaño del cristal y relación de aspecto. Sin embargo, con frecuencia es difícil asignar los cambios a una sola propiedad de manera inequívoca a la sustitución porque diversas propiedades se pueden modificar de forma simultánea. Por ejemplo, el campo magnético hiperfino, Bhf, de la goethita disminuyen con el aumento de la incorporación de Al diamagnético, pero al mismo tiempo, los cristales se hacen más pequeños y esto también reduce el campo hiperfino, incluso a 4 K. aunque por lo general Múltiples correlaciones muy significativas, varían entre los diferentes grupos de muestras y, por lo tanto, no permite cuantificar los efectos separados de dos parámetros.

La sustitución isomorfa de los óxidos de hierro es importante por varias razones. En la industria electrónica, cantidades traza (dopantes) de elementos

tales como Nb y Ge se incorporan en la hematita para mejorar sus propiedades de semiconductores. También se añaden agentes de dopado para ayudar a la reducción de minerales de hierro. En la naturaleza, los óxidos de hierro pueden actuar como absorvente de metales pesados potencialmente tóxicos M^{+2}, M^{+3} y M^{+4}.

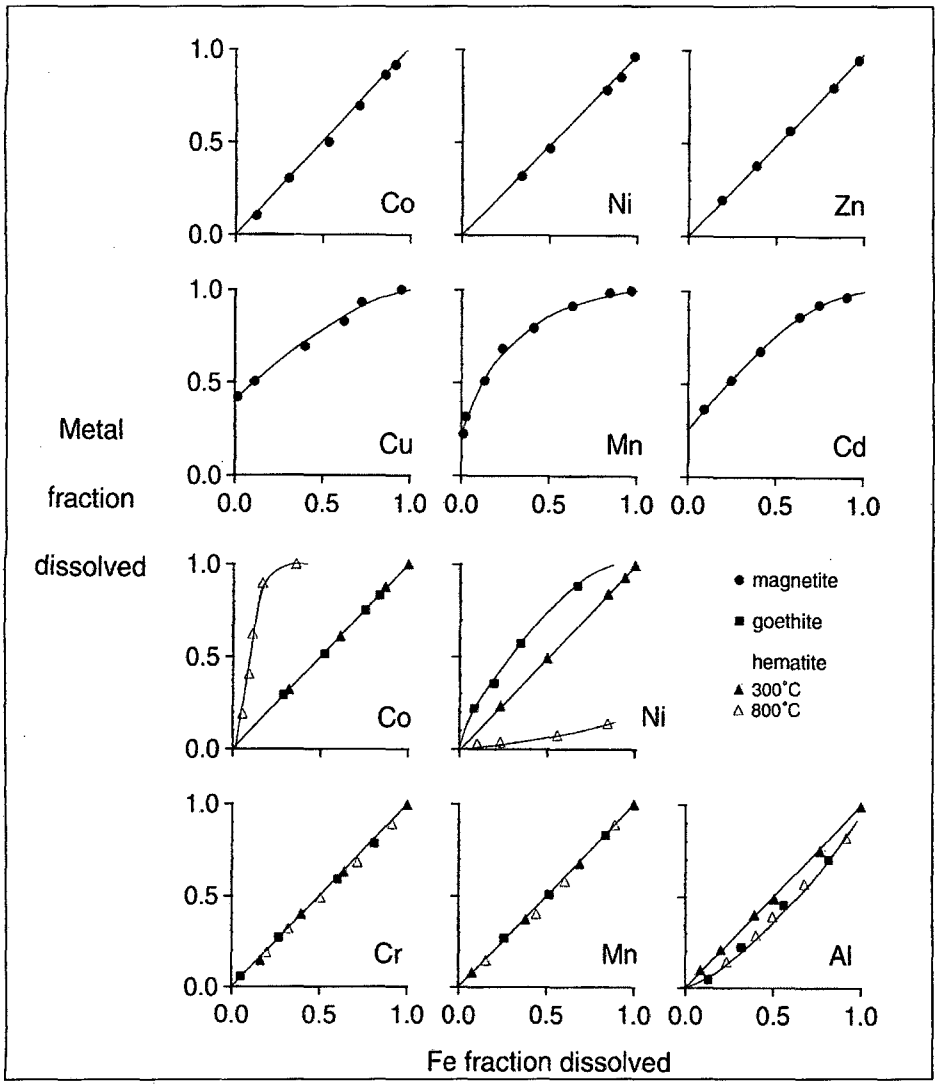


Fig. 3.5 Fracción de diversos metales frente a Fe liberado durante la disolución ácida de magnetitas sintéticas sustituida con metal (seis gráficos superiores), Goethitas y hematitas (Gráficos de abajo)

Fuente: "the iron Oxides: Structure, Properties, Reactions, Occurrences and Uses", R.M. Cornell, U. Schwartzman

La investigación del fenómeno de sustitución isomorfa también ha ayudado a establecer una mejor comprensión de las vías geoquímicas y ambientales

seguidos por el Al y diversos elementos traza. Se encuentran relaciones empíricas (por ejemplo, Fe y V) entre el contenido de óxido de Fe de un perfil de suelo degradado y los niveles de varios elementos traza. Este tipo de relaciones pueden indicar las similitudes en el comportamiento geoquímico de los elementos y, en particular para el caso Al/Fe, reflejan el entorno en el que los óxidos se han formado.

3.3.2 Sustitución con Al

En cuanto a la goethita, la solución sólida con su análogo isoestructural corindón, (Al_2O_3-α) es el ejemplo más conocido de sustitución. Es muy común la sustitución con Al en las hematitas del suelo, especialmente en suelos tropicales como es la asociación de Al-hematita con Al-goethita. No sólo es el grado de sustitución de Al-por-Fe, sino también una serie de otras propiedades, de manera interdependiente afectados por las condiciones de síntesis. Las hematitas son, por lo tanto, generalmente descritas por múltiples correlaciones con variables interdependientes; A continuación se presenta una serie de ellas.

La variable clave que influye en el sistema para la sustitución con Al a una concentración dada de Al, y también en las otras propiedades, es la temperatura de síntesis. Cuando se produce hematita por debajo de 100°C, hasta x/6 de las posiciones del Fe se pueden sustituir con Al, mientras que sustituciones más alta se puede obtener por calentamiento de Goethitas-Al a 500-600°C. A temperaturas más altas (900-1000°C), sin embargo, parte de la Al es expulsado de nuevo de la estructura y cristaliza en forma de corindón; la relación Al/ (Fe + Al) en la hematita se reduce entonces a < 0,15.

Para hematitas sustituidas con Al producidas a < 100°C, existe una relación lineal y significativa entre el Al incorporado y la longitud del borde *a* (Tabla 3.1), pero no para la longitud del borde *c*, probablemente debido a fallas de apilamiento que se producen a lo largo del eje *c*. En cuanto a las goethitas- Al, las intersecciones de la línea de regresión para *a* vs. Al/ (Fe + Al) es más alta y la pendiente es menor, cuanto menor sea la temperatura de síntesis (Fig. 3.6)

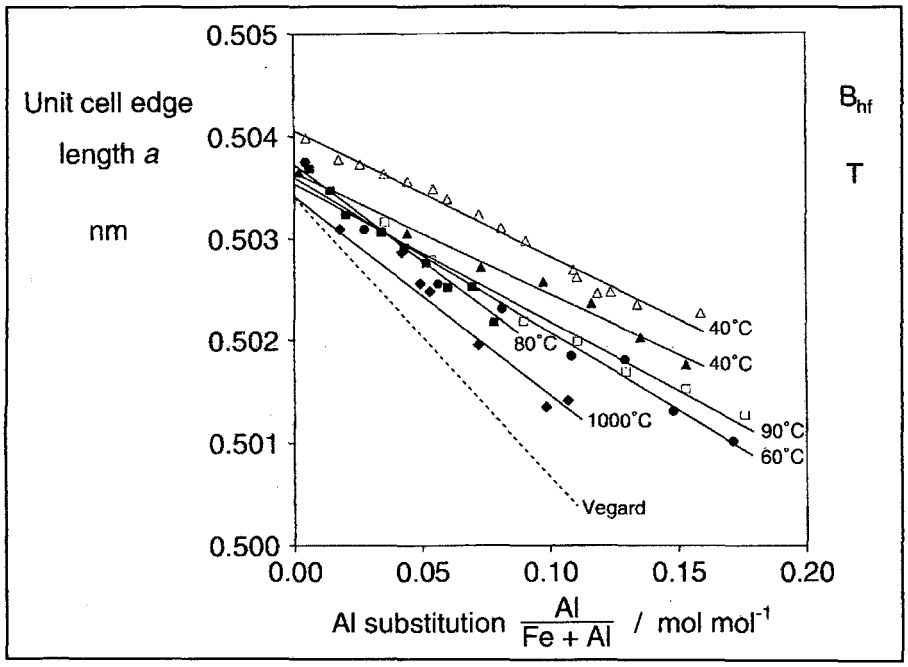


Fig. 3.6 Efecto de la sustitución con en hematitas sintética sobre la longitud del borde a de la celda unitaria de hematitas sintetizadas a diferentes temperaturas.

Fuente: "the iron Oxides: Structure, Properties, Reactions, Occurrences and Uses", R.M. Cornell, U. Schwartzman

Este efecto se ha atribuido a la presencia de OH estructural, probablemente situado en sitios deficientes de Fe. Al tomar en cuenta la pérdida por ignición (LOI, loss on ignition. en mg g^{-1}), como posible medida del OH estructural, las relaciones dimensionales sustitución/celda unitaria para hematitas-Al producidas a 40, 65 y 90°C mejoran considerablemente como se demuestra con las siguientes ecuaciones que relacionan el efecto de sustitución con Al con los cambios de *a* (nm), *c* (nm) y *V* (nm^3) (n = 48):

$$a = 0.5036 - 0.0183\ \mathrm{Al}/(\mathrm{Fe}+\mathrm{Al}) + 1.75 \cdot 10^{-3}\ \mathrm{LOI}; \quad (r^2 = 0.852) \quad (3.1)$$

$$c = 1.374 - 0.0512\ \mathrm{Al}/(\mathrm{Fe}+\mathrm{Al}) + 1.30 \cdot 10^{-3}\ \mathrm{LOI}; \quad (r^2 = 0.806) \quad (3.2)$$

$$V = 0.3018 - 0.0512\ \mathrm{Al}/(\mathrm{Fe}+\mathrm{Al}) + 0.49 \cdot 10^{-2}\ \mathrm{LOI}; \quad (r^2 = 0.869) \quad (3.3)$$

Aunque estadísticamente significativa, los valores de R^2 no son muy altos. Esto se debe en parte a la variedad de condiciones en las que se preparan las hematitas. En otras palabras, se obtiene un mayor grado de significación para las muestras preparadas de la misma manera, sobre todo a la misma

temperatura porque la temperatura afecta la cantidad de OH estructural. Por lo tanto, después de retirar todo el OH por calentamiento a 1000°C aproximadamente, se obtiene una sola línea para *a* y para *c* con independencia de la forma en que se sintetizan las hematitas. También se obtiene un mayor grado de significación con correlaciones individuales para hematitas con el, producidas por el calentamiento de oxinatos de Fe-Al a 700°C debido a que el tamaño de los cristales fue > 100 nm; las respectivas ecuaciones son:

$$a = 0.5036 - 1.484 \cdot 10^{-4}\ \mathrm{Al}/(\mathrm{Al}+\mathrm{Fe}); \qquad (r^2 = 0.994); \qquad (3.4)$$

$$c = 1.3750 - 5.368 \cdot 10^{-4}\ \mathrm{Al}/(\mathrm{Al}+\mathrm{Fe}); \qquad (r^2 = 0.983); \qquad (3.5)$$

La sustitución con Al afecta fuertemente a las propiedades magnéticas hiperfinas. A medida que aumenta la sustitución con Al, disminuye tanto las temperaturas de Neel y Morin como el campo magnético hiperfino (B_{hf}). Una vez más, aumenta el B_{hf} y se reduce la dispersión de los datos cuando la cristalinidad se mejora por calentamiento a 1000°C (Fig 3.7).

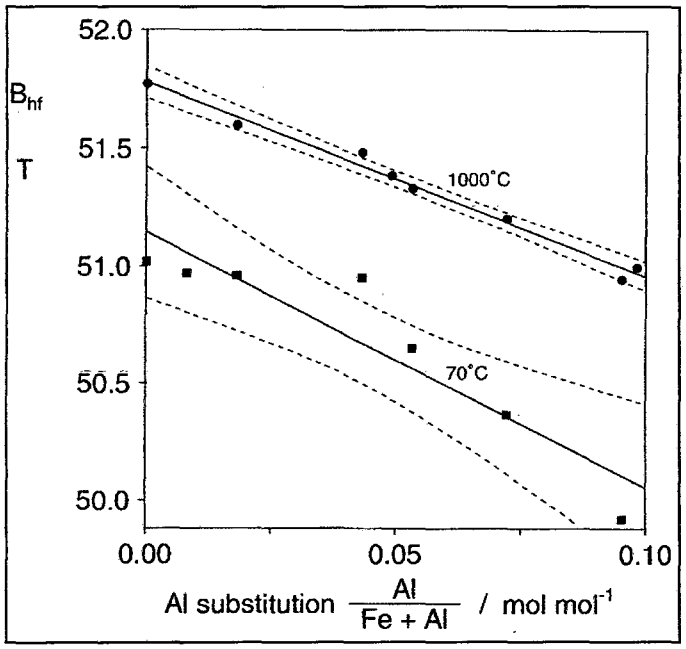


Fig. 3.7 Efecto de la sustitución de Al en hematitas sintéticas sobre el campo magnético hiperfino B_{hf} de hematitas formadas a 70°C y 1000°C; las líneas punteadas indican los límites de confianza al 95%.

Fuente: "the iron Oxides: Structure, Properties, Reactions, Occurrences and Uses", R.M. Cornell, U. Schwartzman

Alternativamente, la correlación entre B_{hf} (T) y la sustitución con Al para hematitas parcialmente cristalizadas (n = 15) se puede mejorar al tomar en cuenta el tamaño del cristal (MCLc = longitud media de coherencia en la dirección *c*, nm), además de la sustitución con Al.

$$B_{hf} = 51.7 - 7.6\ (Al/Fe+Al) - 33/MCL_c; \qquad (r^2 = 0.889) \quad (3.6)$$

El B_{hf} de las hematitas con Al totalmente cristalizadas producidas por calentamiento de oxinatos de Fe-Al a 700°C (n = 8) tiene una correlación mucho mayor con la sustitución con Al.

$$B_{hf}\ (RT) = 51.65 - 0.061\ Al/(Al+Fe); \qquad r^2 = 0.994; \quad (3.7)$$

$$B_{hf}\ (80K) = 54.08 - 0.032\ Al/(Al+Fe); \qquad r^2 = 0.975; \quad (3.8)$$

A medida que la sustitución con Al, un diluyente paramagnético, aumenta desde 0,046 hasta 0,15 mol mol^{-1}, se reduce la susceptibilidad magnética de masa desde 183,8 x 10^{-8} hasta 41,9 x 10^{-8} m^3 kg^{-1} y la isoterma de saturación de magnetización remanente (SIRM) a 800 mT disminuye desde 14,8 hasta 1,84 mAm^2 kg^{-1}.

El TEM y el ensanchamiento de la línea de rayos X diferencial (expresada por la relación del ancho a media altura de 104 con respecto a la de reflexión 110) indican que el espesor de los cristales laminares de hematita con Al disminuye a medida que aumenta la relación Al/(Fe + Al). Es este cambio en la morfología, en lugar del Al estructural, que regula los espectros IR, en particular, el factor de forma y los máximos de absorción de las vibraciones A_{2u} y E_u.

3.4. Morfología y Tamaño de los cristales

3.4.1. Generalidades

Las propiedades de los óxidos de hierro, como los espectros IR y el comportamiento magnético y de disolución pueden ser influenciados por la morfología del cristal (forma de crecimiento) y el tamaño del cristal. Algunas morfologías son convenientes para aplicaciones industriales. Las agujas de maghemita se requieren para cintas magnetofónicas porque se pueden orientar con un campo magnético fuerte durante el proceso de fabricación y esto reduce

el ruido de fondo durante la grabación. Por otra parte, los pigmentos de óxido de hierro para el uso en pinturas deben ser cúbicos porque tienden a orientarse con la película depositada.

Por lo tanto, se ha realizado un esfuerzo considerable para la producción de óxidos de hierro con hábitos bien definidos y, cuando sea posible, de tamaño uniforme o distribución de tamaños tanto para pigmentos industriales como para proporcionar sustratos modelo para el estudio de la adsorción de contaminantes y otras especies. La variedad de formas y tamaños de los óxidos de hierro refleja el entorno de crecimiento. También se ha realizado numerosos estudios para relacionar la morfología de compuestos sintéticos y naturales con su entorno de crecimiento

3.4.1.1 Crecimiento del Cristal

El crecimiento de cristales desde una solución implica las siguientes etapas:

- Difusión masiva de iones o moléculas solvatadas a la superficie del cristal
- adsorción y difusión sobre la superficie del cristal.
- deshidratación parcial o total, deshidroxilación, descarga y/o reordenamiento de los iones en la superficie
- Integración de los iones en la estructura.
- Difusión contraria del solvente liberado del cristal.

La velocidad total de crecimiento depende de la etapa más lenta en esta secuencia. El crecimiento de cristales se puede controlar ya sea por los procesos de transporte o por la reacción química en la superficie.

El mecanismo de crecimiento y la morfología cristal resultante dependen de las condiciones de solución, en particular, la sobresaturación y también sobre la estructura de la superficie del cristal en crecimiento.

En condiciones de baja sobresaturación (condiciones de poca fuerza de conducción) la nucleación y el crecimiento avanzan a través las dislocaciones (mecanismo Burton-Cabrera-Frank (BCF)). Con moderada sobresaturación el mecanismo de crecimiento es bidimensional de nucleación y dispersión; es

bastante probable la nucleación sobre una cara plana pero aún la velocidad es la etapa limitante. A altos niveles de sobresaturación, se produce abundante nucleación sobre la superficie del cristal y la velocidad de crecimiento está limitada por la velocidad de difusión del nuevo material a la superficie del cristal.

La estructura de la superficie de crecimiento se caracteriza por el factor de rugosidad o un factor α. El factor es una función de la entalpía de fusión y las energías de enlace del cristal. Influye en el mecanismo de crecimiento que opera. Cuando un < 2, la superficie es rugosa a nivel molecular, la nucleación procede fácilmente y la difusión determina la velocidad. A un valor alto (> 5) corresponde a una superficie lisa con una barrera de alta energía para la nucleación a sobresaturaciones bajas. A valores intermedios, la nucleación y la difusión el mecanismo bidimensional de crecimiento es más probable. Las interfaces tienden a ser más rugosas medida que aumenta la sobresaturación.

3.4.1.2 Morfología del Cristal

El hábito o morfología es la forma externa del cristal. Las caras que encierran un cristal y le dan su hábito característico se pueden agrupar en formas, es decir, conjuntos de caras cristalinas que están formadas por iones o átomos en la misma relación geométrica y que tienen, por lo tanto, la misma relación con los elementos de simetría de cristal. Este conjunto de planos se encierra entre llaves. La forma general de un cristal corresponde a un grupo de caras que corta todos los ejes del cristal. Todas las otras formas presentes en un cristal se denominan formas especiales. Por ejemplo, la hematita y la goetita tienen un número de formas (Tabla 3.6), mientras que los octaedros de la magnetita tienen una sola forma, a saber, {111}. Una forma simple es admisible para la magnetita porque los planos {111} encierran todo el espacio (forma cerrada).

Estrictamente hablando, la morfología y el hábito no son idénticos. La morfología comprende características como el sistema cristalino, el clivaje, maclado y caras cristalinas específicas presentes, así como la forma; mientras que el hábito es la apariencia que resulta de la relación entre longitud y anchura de las diferentes caras.Una forma abierta es aquella que no incluye a

todo el espacio como por ejemplo las dos caras paralelas {001} (pinacoides) de la goetita. Una forma abierta se debe combinar con al menos una otra forma para encerrar un cristal.

Tabla 3.6 Características morfológicas de los principales minerales de óxido de hierro

Oxide	*Axes*	*Forms*	*Angles*		*Twin plane*	*Cleavage*
Goethite	3 twofold	{100}	100/201	47.43	{210}	Perfect on {100}
		{101}	100/101	65.33		
		{201}	100/210	62.50		
		{210}				
		{211}				
Lepidocrocite	3 twofold	{010}	001/101	51.27	none	Perfect on {010}
		{001}				Good on {100}
		{102}				Less perfect on {001}
		{100}				
		{130}				
		{131}				
Hematite	1 threefold	{001}	101/001	12.42	{001}	none
		{101}	012/001	57.64	{102}	Parting along
		{101}				{001} & {101}
		{110}	104/001	38.28		
		{012}	113/001	61.25		
		{104}	116/001	42.34		
		{018}				
		{113}				
		{223}				
		{247}				
Magnetite	4 threefold	{111}			{111}	none
						Parting along {111}

Sources: Hurlbut (1959); Kostov (1968)

Fuente: "the iron Oxides: Structure, Properties, Reactions, Occurrences and Uses", R.M. Cornell, U. Schwartzman

La morfología observada de un cristal es por lo general la morfología de *crecimiento*. La morfología de equilibrio se observa raramente [EγA = mínimo, donde A es el área superficial y la energía libre superficial de una cara particular. La morfología de equilibrio corresponde a la energía libre total del cristal en equilibrio con su entorno (presión y temperatura constante), tiende a ser mínima]. La morfología cristalina se rige por las velocidades a las que las diferentes caras crecen y depende de números factores. El primero de ellos

es la disposición de los iones en el cristal, i. e. la simetría de la celda unitaria. De acuerdo con la ley de Bravais (1849), la importancia morfológica de una cara de cristal es proporcional a su densidad reticular, i. e. la concentración de puntos reticulares en la cara. Esto, a su vez, es directamente proporcional a la distancia interplanar; es decir, los plano con empaquetamiento compacto tienden a crecer más lentamente. Como las caras de crecimiento rápido se eliminan con bastante rapidez, las caras de crecimiento lento son las que dominan la morfología. Donnay y Harker (1935) modificaron la ley original de Bravais al tomar en cuenta el grupo espacial de la sustancia y demostraron que los planos que estarían ausentes de forma sistemática de acuerdo con las leyes de la difracción de rayos X, no son morfológicamente importante.

La morfología también depende de la fuerza motriz o de la diferencia de potencial químico (μ/kt) del proceso de cristalización; esto está relacionado con la sobresaturación del sistema. Una fuerza motriz baja favorece la formación de cristales poliédricos, mientras que con una fuerza motriz muy alta tiendan a predominar morfologías dendríticas, esferulíticas. Las esferulitas son observadas con frecuencia en la lepidocrocita. Además de la sobresaturación, otros aspectos del entorno de crecimiento" influenyen en la morfología incluyen a las corrientes locales en la solución, los cambios en la naturaleza del disolvente y la presencia de iones extraños.

La morfología de la hematita precipitada por hidrólisis forzada de soluciones de Fe es particularmente sensible a estos parámetros. Tanto los iones extraños adsorbidos como incorporados pueden alterar las energías libres relativas de las diferentes caras del cristal y sus velocidades de crecimiento y por lo tanto modificar el hábito cristalino. En algunos casos, bajos niveles de impurezas mejoran el crecimiento de una cara en particular, mientras que niveles más altos bloquean el crecimiento. El solvente influye en la energía interfacial y sobre el factor de rugosidad superficial.

Las variaciones locales en el entorno de crecimiento pueden dar lugar a un desarrollo desigual o malformación de las diferentes caras de una forma de crecimiento y por lo tanto a una morfología distorsionada. Sin embargo,

permanecen constantes los ángulos entre las diferentes caras, y esto ayuda a asignar incluso a un cristal malformado su clase de simetría. En el caso extremo, y en particular a baja temperatura, ambientes naturales, casi no se forma una morfología característica por la cual se pueda identificar al óxido de hierro.

Los cristales de óxido de hierro pueden estar maclados. Un cristal maclado tiene dos o más secciones con orientaciones diferentes, pero que están relacionadas de una manera geométrica particular. La superficie que separa dos secciones se denomina el plano de composición. La macla de contacto contiene un plano regular de composición, mientras que cuando este plano es irregular, se forman maclas interpenetrantes. Loa cristales maclados tienen una energía más alta que los cristales sin maclar; sin embargo, la diferencia de energía entre los dos tipos no es muy grande. El maclado puede ser inducido por impurezas del sistema.

Los cristales maclados se pueden clasificar por la forma, por tipo de crecimiento o de acuerdo con el elemento de la simetría en la que las distintas secciones macladas están relacionadas. En una *macla de rotación*, dos o más secciones se pueden hacer coincidentes por rotación alrededor de un eje. Si este eje de macla es paralelo al plano de composición, el cristal se denomina una macla paralela, mientras que si el eje de macla es perpendicular al plano de composición, se produce una macla normal. Las *maclas de reflexión* tienen dos secciones individuales coincidentes por la reflexión a través de un plano - el plano de macla. En las *maclas miméticas* se repite el maclado para formar un cristal aparentemente con un grado mayor de simetría. Estos tipos de maclas son maclas compuestas. La goethita también forma una *macla epitaxial.* La epitaxia es el caso donde los cristales de una fase crecen sobre la superficie de otra fase, de manera que la primera fase tiene una orientación definida con respecto a la segunda. El requisito esencial para la epitaxia es una coincidencia adecuada en el espaciamiento interplanar de las dos fases (< 20% de diferencia).

3.4.1.3 Tamaño de los Cristales

Al igual que con el hábito. el tamaño del cristal también puede variar considerablemente. Esto refleja las condiciones de crecimiento y determina el área superficial que a su vez, es importante para todos los tipos de reacciones superficiales. Por lo general, el tamaño del cristal de los óxidos de hierro se encuentra en el intervalo de varios nm a unass cuantas µm.

Existen varios métodos para medir el tamaño de estos cristales pequeños. La observación visual por microscopía electrónica requiere la medición de un gran número de cristales individuales (aprox. 100) para obtener una distribución de tamaño representativa. La altura de cristal se puede conseguir por el sombreado los cristales.

También se puede obtener un tamaño promedio de los cristales a partir del ensanchamiento de línea de XRD usando la fórmula de Scherrer que describe la anchura corregida de una línea de XRD en un ángulo θ como una función del tamaño promedio del dominio de dispersión coherente perpendicular al plano hkl, MCL_{hkl}

$$MCL_{hkl} = \frac{K\lambda}{b\cos\theta} \qquad (3.8)$$

Donde γ es la longitud de onda de los rayos X, b el ancho real del pico de rayos X en su altura media y K es un factor de forma. Para obtener el ancho real se debe corregir el ancho experimental de acuerdo con el ancho instrumental. Cabe destacar que la fórmula de Scherrer mide el tamaño del dominio y por lo tanto subestima el tamaño real del cristal para cristales multi-dominicos. Por otra parte, la fórmula de Scherrer no considera la contribución de la tensión estructural al ensanchamiento de la línea.

Esta restricción se supera con un análisis del perfil de línea de Warren (1969) para lo cual, sin embargo, se requiere una partícula grande estándar (> 1 µm) para obtener sólo el ensanchamiento instrumental de la línea. Este método

permite separar el efecto de la deformación del tamaño de partícula y suministra información sobre la distribución del tamaño de partícula.

El tamaño y la distribución de tamaño de partículas pequeñas de óxidos de Fe superparamagnéticas se puede estimar a partir del espectro de Mössbauer mediante el registro de la transición desde el espectro doblete a un espectro magnéticamente dividido a medida que disminuye la temperatura. La temperatura de tal transición disminuye a medida que disminuye el tamaño de partícula.

Otros métodos de análisis del tamaño de partículas son la difracción de rayos X de bajo ángulo y la dispersión de luz. Amelse y otros (1981) han realizado una comparación crítica de los diferentes métodos para la hematita. Otra comparación de diferentes métodos (TEM, DRX, espectroscopia Mössbauer, magnetometría) utilizando catalizadores de óxido de Fe con partículas < 10 nm de tamaño dieron razonablemente buena concordancia entre los métodos.

3.4.2 Los Óxidos de Hierro

La Tabla 3.7 proporciona una visión general de los hábitos de cristales comunes de diversos óxidos Fe^{+3}.

Tabla 3.7 Hábitos de los óxidos de hierro

Oxide	*Principal habits*	*Other habits*
Goethite	Acicular	Stars (twins), hexagons, bipyramids, cubes, thin rods
Lepidocrocite	Laths	Tablets, plates, diamonds, cubes
Akaganéite	Somatoids, Rods	Stars, crosses (twins), hexagons, prisms*
Schwertmannite	"hedge-hog" aggregates	
δ-FeOOH	Plates	Thin, rolled films
Feroxyhyte	Plates	Needles
Ferrihydrite	Spheres	
Hematite	Hexagonal plates Rhombohedra	Spindles, rods, ellipsoids, cubes, discs, spheres, double ellipsoids, stars, bipyramids, peanuts,
Magnetite	Octahedra	Intergrown octahedra (twins), rhombic dodecahedra, cubes, spheres, bullets
Maghemite	Laths or cubes**	Plates, spindles

* Reported; no micrographs available (cf. Nightingale & Benck, 1960; Wolf et al., 1967).
** Adopts the morphology of its precursor.

Fuente: "the iron Oxides: Structure, Properties, Reactions, Occurrences and Uses", R.M. Cornell, U. Schwartzman

3.4.2.1 La Hematita

Los hábitos más comunes de los cristales de hematita son romboédrico, laminar y redondeado (Fig. 3.8). Las placas varían en grosor y pueden ser redondeadas, hexagonales o de forma irregular. En condiciones hidrotermales, predominan estas tres morfologías sucesivamente a medida que disminuye la temperatura. Las principales formas se presentan en la Tabla 3.6. Las hematitas maclan en los planos {001} y {102}. La estructura cristalina de la hematita tiene un efecto menos direccional sobre el hábito cristalino en comparación a la goethita y por esta razón, el hábito de la hematita es fácilmente modificable. Se ha sintetizado una variedad de morfologías, pero en la mayoría de los casos, no han sido identificadas las caras cristalinas que encierran los cristales.

Se han realizado esfuerzos para modelar y simular morfologías bien definidas para calcular la morfología de equilibrio de la hematita. El método implica el uso de una técnica de simulación atomística con potenciales empíricos para calcular las energías de planos superficiales seleccionados y, por lo tanto, la morfología superficial mínima. Las energías superficiales calculadas para un número de planos de índices bajos se enumeran en la Tabla 3.8

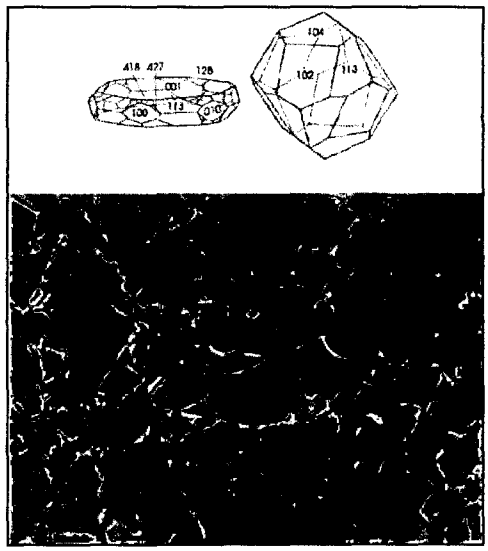


Fig. 3.8 Arriba: formas cristalinas de hematita laminar y romboédrica Abajo: hematita Micácea (Aumento 250x).

Fuente: "the iron Oxides: Structure, Properties, Reactions, Occurrences and Uses", R.M. Cornell, U. Schwartzman

Tabla 3.8 Energías calculadas para superficies relajadas de bajo índice de la hematita

Plane		Surface energy/J m^{-2} $M^{1)}$	$R\&M^{2)}$
001	basal	1.53	2.31
100	prismatic	2.36	2.25
102	rhombohedral	1.47	1.96
110	prismatic	2.03	–
101		2.41	2.84
120		–	2.33
104		–	2.64

1) Mackrodt (1988, with permission)
2) Reeves & Mann (1991, with permission)

Fuente: "the iron Oxides: Structure, Properties, Reactions, Occurrences and Uses", R.M. Cornell, U. Schwartzman

Diversos autores han obtenido diferentes valores, pero existe un acuerdo, sobre la base de estos cálculos, que el plano romboédrico {012} debería ocurrir con frecuencia - y de hecho lo hace. En vista de la predominancia de cristales en forma de placas, el valor más bajo de las energías superficiales enumeradas para el plano (001) en la Tabla 3.8 parece ser el más aceptable. Posiblemente debido a las energías superficiales de las distintas caras de bajo índice son bastante similares, el orden de la estabilidad de estas caras se puede alterar muy fácilmente mediante adsorción preferencial de especies iónicas o mediante ligeras modificaciones de las condiciones de reacción.

La Hematita macrocristalina puede ser romboédrica, laminar o fibrosa. Los cristales formados desde una solución forman placas o romboedros gruesos, mientras que las cultivadas desde la fase de vapor forman placas delgadas. Un ejemplo de esto último son los grandes cristales especulares de la isla de Elba que probablemente se formó por la reacción de $FeCl_3$ gaseoso con vapor de agua. Los cristales en forma de placas con caras predominantes (001) se denominan micáceos o especularita (Fig. 3.8); que a veces se agregan para formar rosetas ("rosas de hierro"). La Hematita Martitica aparece como octaedros o dodecaedros formados por transiciones pseudomórficas de magnetita y pirita, respectivamente. Los minerales hematítico pueden ser masivos, oolíticos, especulares o botrioidales con una textura fibrosa radial. Sunagawa (1961, 1962) estudió la topografía superficial y el mecanismo de

crecimiento de cristales naturales de hematita laminar: con frecuencia las caras (001) muestran dislocaciones en espiral.

Las morfologías de hematita sintética incluyen placas y discos, barras, ejes, esferas, elipsoides, dobles elipsoides, romboedros, estrellas, cubos y maníes. En ausencia de aditivos, predominan placas hexagonales, que a menudo son redondeadas, y romboedros. Cada morfología se puede obtener por más de una ruta de síntesis. Dos formas comunes para producir cristales de hematita idiomorfos en sistemas acuosos son a través de ferrihidrita en medios débilmente ácidos a alcalinos y por la hidrólisis de soluciones salinas de Fe^{+3} a pH bajo y a temperatura alta, el denominado "método de hidrólisis forzada".

La hematita obtenida desde sistemas acuosos de ferrihidrita en ausencia de aditivos a temperaturas < 100°C, es decir, a un pH donde se excede el producto de solubilidad de ferrihidrita, forma placas hexagonales o subredondeados con {001} como la forma predominante (Fig. 3.9) .La naturaleza laminar de estos cristales también se puede reconocer a partir del ensanchamiento diferencial de las líneas de rayos X con las líneas hk0 (110, 300) que son más agudas que las líneas hkl (104, 012, 113). Esto indica un mejor desarrollo de cristales en la dirección *a* que la *c*. El diámetro de la placa varía desde < 100 nm a pH 8 a 1-5 µm en 5 M [OH] y aumenta con el incremento de la temperatura.

Fig. 3.9 Hematita sintética obtenida desde ferrihidrita a temperaturas < 100°C a) con formas de placas hexagonales cultivadas a pH 7 y RT; los cristales aciculares son de goethita.

Fuente: "the iron Oxides: Structure, Properties, Reactions, Occurrences and Uses", R.M. Cornell, U. Schwartzman

Los aditivos, como el citrato o la maltosa (ligando/Fe = 0,0001-0,001, pH 10-12) hace que la hematita crezca preferentemente a lo largo [001] y forme barras con extremos fibrosos (Fig. 3.10) La morfología en forma de barras parece ser causada por la adsorción preferencial de especies extrañas sobre los planos {110} o {104}. El oxalato (oxalato/Fe = 0,001, pH 6-7; 60°C), hace que la hematita crezca como elipsoides polidominicos granulares, (Fig. 3.11). Elipsoides similares se forman en presencia de silicato (Si/Fe = 0,001; pH 12) y fosfato a pH 9 Estos cristales muestran excrecencias de goetita. En presencia de fosfato, se forma hematita elipsoidal en el rango de pH 1-9; los cristales formados por hidrólisis forzada son elipsoides estrechos, como husillos, mientras que los formados a partir ferrihidrita son más gruesos y lenticulares.

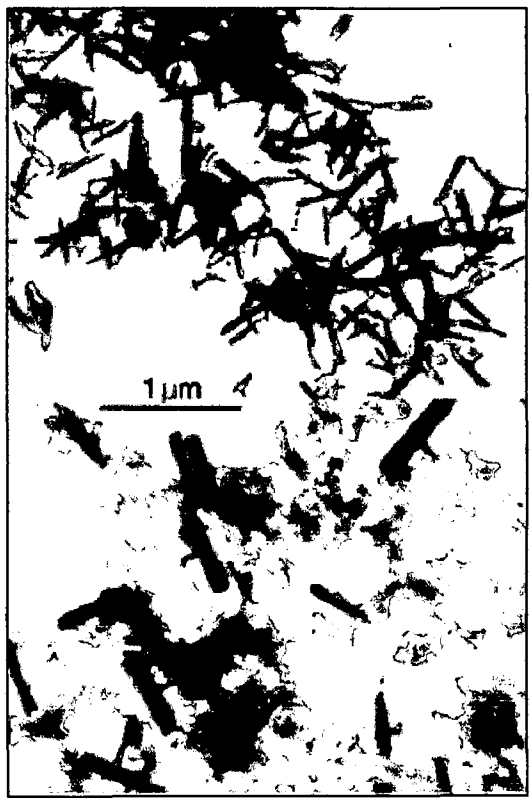


Fig. 3.10 Hematita sintética obtenida desde ferrihidrita a temperaturas < 100°C en la forma de b) listones desarrollados a pH 11 y 80°C en presencia de 2,5 • 10^{-3} M de citrato. El material granular fino es ferrihidrita sin reaccionar.

Fuente: "the iron Oxides: Structure, Properties, Reactions, Occurrences and Uses", R.M. Cornell, U. Schwartzman

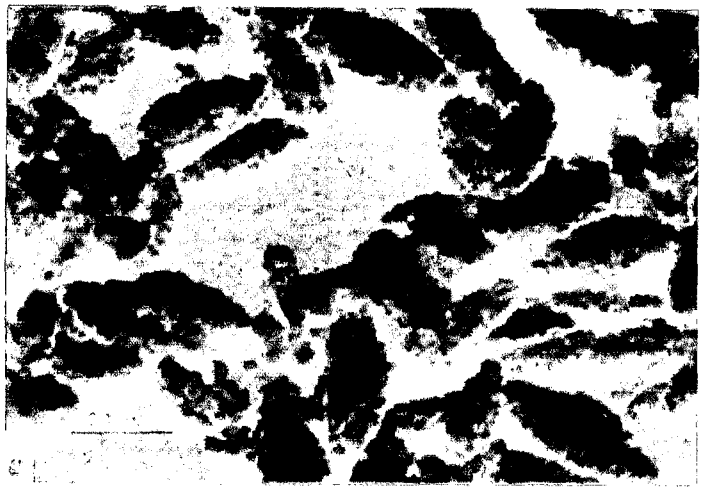


Fig. 3.11 Hematita sintética obtenida desde ferrihidrita a temperaturas < 100°C en la forma de c) framboides obtenidas a pH 6 y 70°C en presencia de $2 \cdot 10^{-2}$ M de oxalato

Fuente: "the iron Oxides: Structure, Properties, Reactions, Occurrences and Uses", R.M. Cornell, U. Schwartzman

El aluminio en el sistema ferrihidrita no sólo suprime a la goetita a favor de la hematita sino también afecta a la morfología de la hematita, probablemente ingresando en la estructura. A temperaturas de entre 70 y 150°C, se observa un cambio desde romboedro a placas cuyo diámetro y grosor tienen un máximo de proporción Al/(Fe + Al) de 0.05. A niveles más altos de substitución, las placas se vuelven muy delgadas y la deformación estructural se incrementa indicando que se inhibe el crecimiento en la dirección c por la substitución con A1.

Las hematitas-Al formadas lentamente desde ferrihidrita-Al a 25°C durante 20 años, varió entre romboedros con baja sustitución y elipsoides multidominicos de 100 nm con un alta sustitución (Al/(Al + Fe) = 0,15) (Fig. 3.13). El Alofano como fuente de Al tuvo el mismo efecto. Las hematitas sustituidas con Mn obtenidas desde la ferrihidrita tienen formas elipsoidales en presencia de oxalato y laminar en presencia del buffer $NaHCO_3$. Las Hematitas sustituida con Cu (0,09 mol mol^{-1}) crecen como grandes cristales romboédricos (0.2 µm); las caras del cristal probablemente son {102} o {104} (Fig. 3.12).

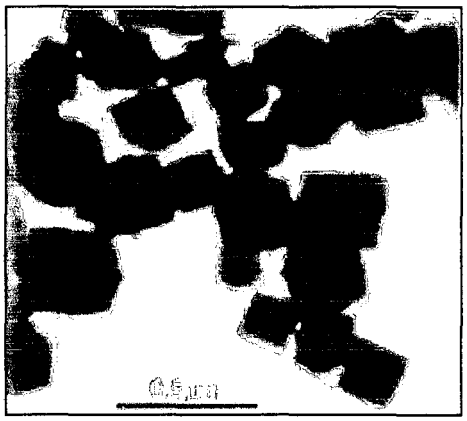


Fig. 3.12 Hematita sintética obtenida desde ferrihidrita a temperaturas < 100°C en la forma de d) Cubos desarrollados a pH 12,2 y 70°C en presencia de Cu (Cu/(Fe + Cu) = 0,09).

Fuente: "the iron Oxides: Structure, Properties, Reactions, Occurrences and Uses", R.M. Cornell, U. Schwartzman

Fig. 3.13 Hematita sintética obtenida desde ferrihidrita a temperaturas < 100°C en la forma de e) y f) cristales polidominicos desarrollaos a partir de ferrihidrita con Al (Al/(Al + Fe = 0,15) después de 16-20 años a 25°C y pH 4 (e) y pH 5 (f)

Las hematitas desarrolladas por hidrólisis forzada desde soluciones ácidas Fe^{+3} a temperaturas elevadas también muestran una variedad de morfologías de cristales. El tipo de anión, la acidez y la presencia de aditivos parecen ser factores principales que influyen en la forma. Los aditivos parecen actuar por

adsorción sobre planos específicos del cristal en crecimiento. A aproximadamente a los 100°C se forman desde soluciones de nitrato y perclorato (0,001 a 0,2 M) cristales romboédricos de 50-100 nm de tamaño, a veces mostrando intercrecimientos (apariencia escalonada) (Fig. 3.9 y 3.10), mientras que se desarrollan placas subredondeadas desde soluciones de cloruro (Fig. 3.11).

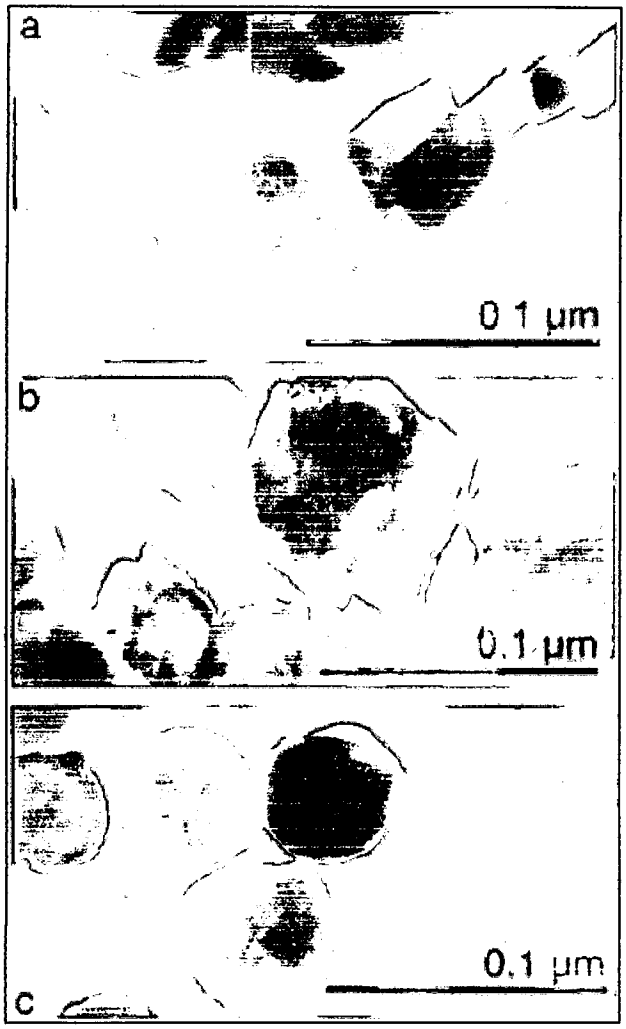


Fig. 4.4 Hematitas formadas por hidrólisis forzada desde soluciones ácidas de sales de Fe^{+3} a 98°C a) desde 0,02 M Fe $(NO_3)_3$; b) desde 0,2 M Fe $(CLO_3)_3$; c) a partir de 0,02 M $FeCl_3$.

Fuente: "the iron Oxides: Structure, Properties, Reactions, Occurrences and Uses", R.M. Cornell, U. Schwartzman

En presencia de fosfato, se obtienen elipsoides como barras alargadas a lo largo del eje *c*. Las barras tienen superficies ásperas mal definidas que se

consideran estar compuestas caras prismáticas de primer, segundo y tercer orden estabilizadas por el fosfato adsorbido. El espaciamiento Fe-Fe de 0,27 nm en estas caras prismáticas, es adecuado para la coordinación bidentada de los iones fosfato y oxalato en la superficie. La difracción de electrones y la caracterización con HRTEM demostraron que los cristales de hematita formados a partir de soluciones de $FeCl_3$ están limitadas por caras {104} aviones y los obtenidos desde soluciones de Fe $(ClO_4)_3$ por caras {102}.

El TEM se puede utilizar para observar la precipitación de hematitas desde soluciones calientes de $FeCl_3$ con diferentes $[Fe^{+3}]$ y acidez sobre muestras secas y películas líquidas congeladas (Crio-TEM). En algunos casos parece que la hematita nuclea sobre barras de akaganeita (que se forman primero) y se sugiere que las concentraciones de los reactivos de partida influyen sobre la morfología cristalina (esferas, cubos o dobles elipsoides) al influir el comportamiento de agregación de la akaganeita. Se forman cristales cúbicos uniformes por hidrólisis forzada del $FeCl_3$ desde soluciones etanol/agua y cristales elipsoidales desde etileno glicol/agua. La morfología de las hematitas obtenidas desde sistemas de solventes afectan la rugosidad de la superficie; la adición de alcohol a una solución acuosa altera el factor de rugosidad de las diferentes caras y por lo tanto sus mecanismos de crecimiento.

También se ha investigado otros aditivos con respecto a su efecto sobre la forma de los cristales de hematita formada por hidrólisis forzada. De éstos, los tensioactivos esencialmente no tienen ningún efecto sobre la forma de la partícula, se forman cubos y cristales similares al diamante en la presencia de aminas y la dimetilformamida también forman a cristales en forma de diamante. El Cu^{+2}, Ni^{+2}, CO^{+2} y Cr^{+3} (Me/(Me + Fe) < 0,8) cambian la morfología desde grandes esferas a diamantes más pequeños. Se ha demostrado que los aditivos catiónicos evitan que las pequeñas partículas primarias se aglomeren para formar esferas.

Con el método sol-gel se puede producir hematitas de tamaño y forma extremadamente uniforme, en el rango de microparticulas, las denominadas "hematitas monodispersas",. Se envejece a 100°C un concentrad,

probablemente de ferrihidrita, (por ejemplo, 2 M) precipitado desde una solución de $FeCl_3$ a una OH/Fe de 2,7 Bajo estas condiciones en primer lugar se forma akaganeita finamente dispersada, la hematita cristaliza a través de un proceso de disolución-recristalización posterior. Esto garantiza una alta uniformidad de tamaño y forma del cristal y una alta producción. Al variar el tipo y concentración de aditivos, se puede obtener cristales en forma de plaquetas, pseudocubos, elipsoidales, y de maníes (Fig. 3.14).

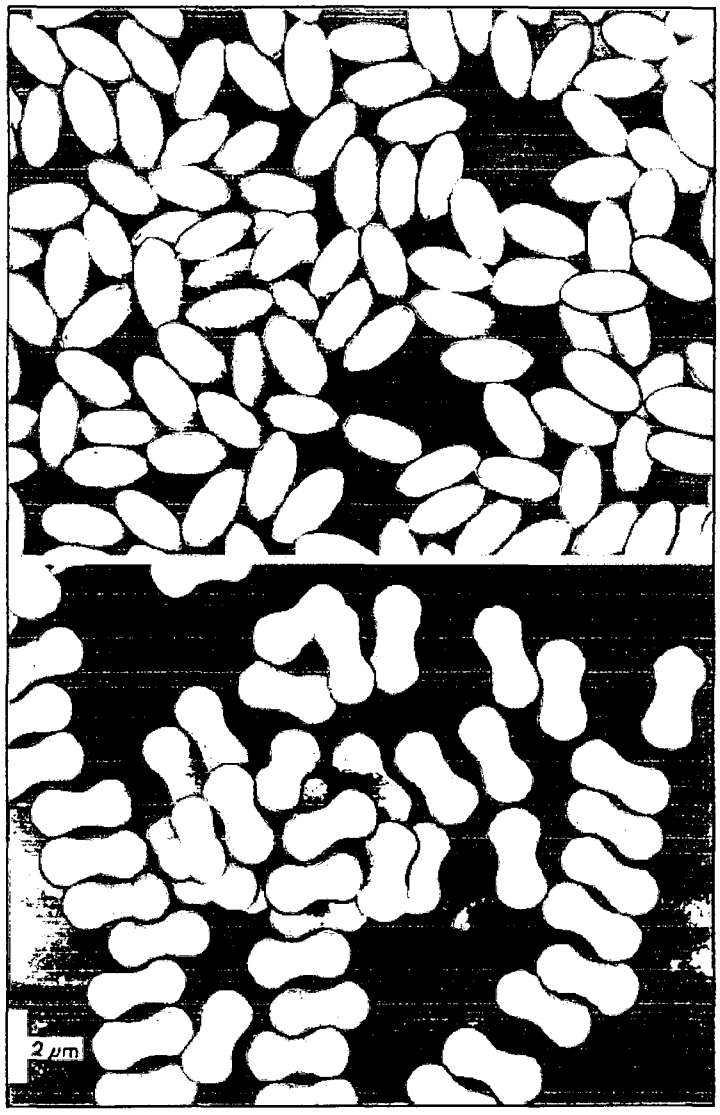


Fig. 3.14: Hematitas elipsoidales y en forma de cacahuetes uniformes ("mono dispersa") producidas por el método sol-gel.

Fuente: "the iron Oxides: Structure, Properties, Reactions, Occurrences and Uses", R.M. Cornell, U. Schwartzman

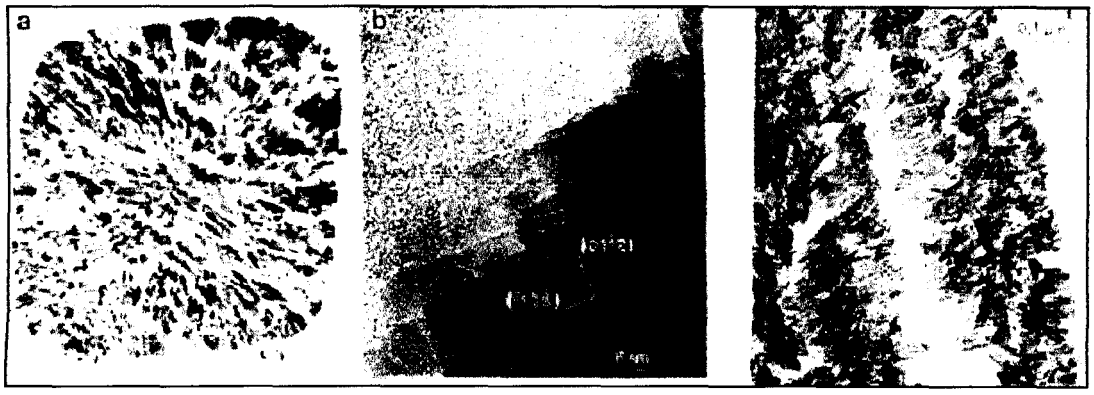


Fig 3.15: estructura interna policristalina de un pseudo-cubo (a) y una partícula de cacahuete (c) y una imagen HRTEM que muestra las franjas reticulares en el límite policristalino de una partícula pseudocúbica (b)

Fuente: "the iron Oxides: Structure, Properties, Reactions, Occurrences and Uses", R.M. Cornell, U. Schwartzman

Por lo tanto, el medio cloruro forma pseudocubos delimitados por caras {012}, el sulfato y fosfato produce elipsoides delimitados por caras {110} y {100} y diferentes niveles de sulfato también generan cristales en forma de maní. Varios orgánicos incluyendo el EDTA, NTA, y algunos dihidroxibencenos inducem la formación de elipsoides. Las condiciones experimentales se enumeran en la Tabla 3.9. Se obtienen cristales uniformes por separación estricta la fase de nucleación, donde se forman cristales aciculares de akaganeita, de la fase de crecimiento de cristales de hematitas desde la akaganeita en solución.

Tabla 3.9 Condiciones experimentales para la producción de hematitas monodispersas con diversas formas de cristalinas

Crystal shape	*$FeCl_3$-solution*		*NaOH*		*Aging*		*Reference*
	conc. (M)	*amount (mL)*	*conc (M)*	*amount (ml)*	*Temp. (°C)*	*Duration*	
Spheres	0.018	10	0.001§	10	100	24 hr	Matijevic and Scheiner (1978)
Pseudocubes	0.1	100	5.4	100	100	8 days	Sugimoto et al. (1998)
Plates	2.0	40	8	40	180	2 hr	Sugimoto et al. (1996)
Spindles	0.02	1000	0.0003*	1000	100	2 days	Muramatsu et al. (1994)
Peanuts	2.0	100	6.0**	90	100	8 days	Sugimoto et al. (1993)

§ HCl instead of NaOH; * NaH_2PO_4 instead of NaOH; ** plus 10 ml of 0.6 M Na_2SO_4

Fuente: "the iron Oxides: Structure, Properties, Reactions, Occurrences and Uses", R.M. Cornell, U. Schwartzman

Imágenes HRTEM de secciones delgadas de cristales demuestra que se forman pseudocubos en presencia de altos niveles de iones cloruro y los

cacahuetes y elipsoides policristalinos se desarrollan en la presencia de iones sulfato. Los manies y cubos tienen dominios laminares de 5-20 nm de espesor (Fig 3.15 A y B). Los policristales se forman debido a la fusión de poli-núcleos que se desarrollan sobre la superficie de los núcleos de cristales en crecimiento, se bloquea por adsorción de iones cloruro y sulfato. Se ha propuesto un mecanismo similar para la formación de goethita polidominica bajo condiciones de fuerza iónica alta. Varillas formadas en presencia de 0,12 M de sulfato por el método sol-gel se recubren con pequeñas bigotes de goethita

Se forman cristales grandes laminares de hematita si se mantiene a la ferrihidrita bajo condiciones hidrotermales. La Fig. 3.16 a y b muestra placas hexagonales y discos de hematita de hasta 20 um de ancho y 5 um de espesor con caras (001) predominantes desarrolladas en la presencia de trietanolamina (TEA) en medio fuertemente alcalino. Estos cristales también se forman en presencia de EDTA y KNO_3 a 180°C en un autoclave y desde goethita amorfa en agua pura a 180°C en 10 días (Fig. 3.16c). También se puede producir cristales de varios mm de ancho con caras predominantes {001} y planos (102) y (113) bien desarrollados desde NaOH 5 M a 385-485°C.

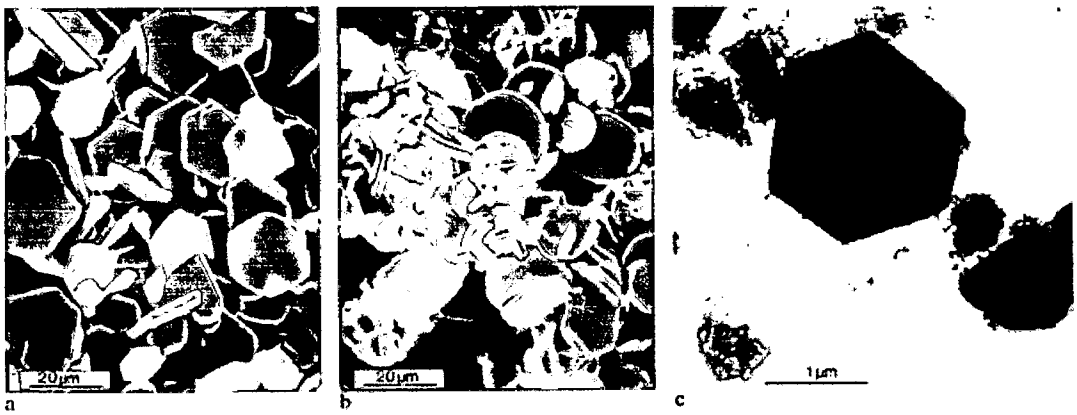


Fig. 3.16 Hematitas producidas con un proceso hidrotermal. a) Desde Fe $(NO_3)_3$ 0,04 M, en presencia de acetato de 1,0 M Na, 0,2 M de trietanolamina y 0,1 M de NaOH a 250°C; b) a partir de 0,04 M de Fe(CLO_4)3 en presencia de 0,2 M de trietanolamina, 1,2 M NaOH, 1,0 M acetato de Na 0,5 M y H_2O_2 a 250°C; c) a 180°C desde goethita parcialmente cristalina (agujas pequeñas).

Fuente: "the iron Oxides: Structure, Properties, Reactions, Occurrences and Uses", R.M. Cornell, U. Schwartzman

Se forman placas micáceas de hematita hasta de 50 um de sección por oxidación a alta temperatura de complejos de cloruro fundidos de Fe^{+3}.

Se forman por transporte de vapor químico a temperaturas elevadas mono cristales redondeados de hematita de hasta 800 um de sección y con facetas bien definidas. Cristales alargados de hematita con planos predominantes {001} y con la misma morfología que el del precursor se forma por deshidroxilación de goetita a temperaturas entre 250 y 500°C. A temperaturas más altas estos cristales se sinterizan a masas irregulares. Las hematitas formadas por deshidroxilación de akaganeita y lepidocrocita también mantiene la morfología del precursor a baja temperatura (< 300-400°C), mientras que la hematita formada por deshidratación de la ferrihidrita forma placas irregulares.

3.5. Área superficial y Porosidad

3.5.1 Área superficial

El área superficial específica de un sólido es el área de la superficie de una unidad de masa de material, generalmente se expresa como $m^2\ g^{-1}$. Existe una relación inversa entre el área superficial y el tamaño de partícula. Cristales masivos de hematita de un depósito de mineral (por ejemplo especularita) pueden tener una superficie $\ll 1\ m^2\ g^{-1}$. Como el tamaño de partícula/cristalinidad depende principalmente del ambiente químico experimentado durante el crecimiento del cristal, el área superficial de un óxido de hierro sintético depende del método de síntesis y la de un natural, sobre el medio ambiente en el que se forma el óxido.

La superficie del óxido tiene grupos estructurales y funcionales (lugares) que interactúan con especies gaseosas y solubles y también con las superficies de otros óxidos y células bacterianas. El número de sitios disponibles por unidad de masa de óxido depende de la naturaleza del óxido y de su área superficial específica. El área superficial específica influye en la reactividad del óxido, particularmente en su disolución y comportamiento deshidroxilación, la interacción con sorbentes, transformaciones de fase y también, en la

estabilidad termodinámica. Además, la superficie específica y la porosidad también son factores críticos para determinar la actividad de los catalizadores de óxido de hierro.

El área superficial es una propiedad que puede variar según el método utilizado para medirlo. Las áreas determinadas por adsorción de gases pueden depender del tamaño y naturaleza de la molécula sonda. En el texto de Gregg y Sing (1991) se da una descripción completa de los diferentes métodos en uso y también sus limitaciones.

El método BET con N_2 como el adsorbato, es el método más común para medir el área superficial de los óxidos de Fe. Diversos instrumentos comerciales están disponibles para estas mediciones. El método consiste en medir el grado de adsorción de N_2 (a la temperatura de ebullición del N_2 líquido – 77°K) por el sólido desgasificado como función de la presión relativa, p/p_0, es decir, la isoterma de adsorción; p es la presión parcial del adsorbato y p_0 es la presión de vapor de equilibrio.

Existe la siguiente relación lineal entre la cantidad adsorbida, v, ($cm^3\ g^{-1}$) y la presión de vapor relativa, p/p_o;

$$\frac{p/p_0}{v(1-p/p_0)} = \frac{1}{v(p_0/p-1)} = \frac{1}{v_m c} + \frac{c-1}{v_m c}\cdot\frac{p}{p_0} \qquad (3.9)$$

Donde v_m es la capacidad de adsorción de una monocapa (B en la Fig. 3.19) y c es la constante de BET. c y v_m se obtienen a partir de la pendiente de la recta, s, y el intercepto, i, en la ordenada es decir $v_m = (s + i)^{-1}$ y $c = s/i + 1$. Después se calcula el área superficial con v_m y el área ocupada por una molécula del adsorbato p.ej. 0.162 nm^2/molécula para el N_2. La constante de BET c está relacionada con la energía de adsorción, es decir, la diferencia entre el calor molar de adsorción de la primera capa y el calor molar de condensación del adsorbato. Como ejemplo, la Figura 3.17 (izquierda) muestra las curvas originales de adsorción de N_2 de cinco goethitas sintetizados a 4, 15, 30, 50 y 70°C y la Figura 3.21 (derecha) muestra sus gráficos BET parcelas de acuerdo con la Ec. (3.9).

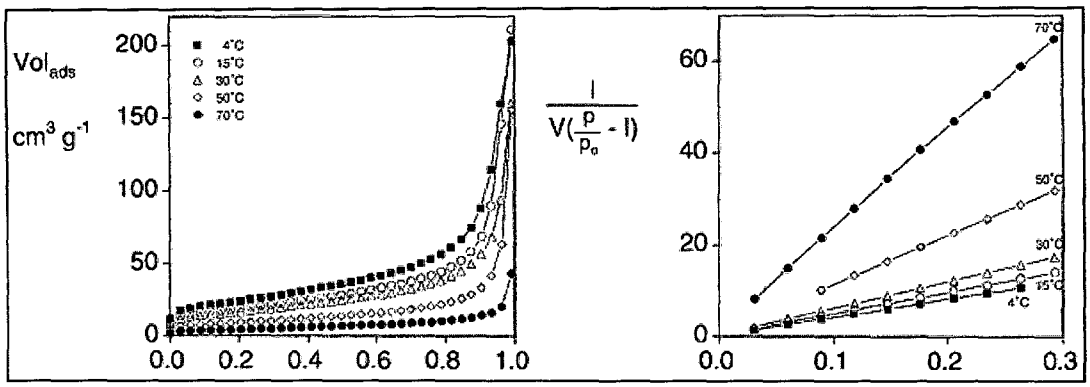


Fig. 3.17 Izquierda: isotermas de adsorción de N_2 de goetitas sintetizadas a diversas temperaturas; derecha: Gráficos BET.

Fuente: "the iron Oxides: Structure, Properties, Reactions, Occurrences and Uses", R.M. Cornell, U. Schwartzman

Como el N_2 es una molécula relativamente grande, puede que no sea capaz de entrar en los poros pequeños. Además, debido a su comportamiento gas no ideal, el N_2 no se puede utilizar para áreas superficiales < 1 m^2 g^{-1}. Estos problemas se pueden superar en cierta medida mediante la sustitución del N_2 con agua (área de 0.108 nm^2/molécula) que puede entrar en poros muy pequeños, o con Ar (0.138 nm^2/molécula) que, con una presión de vapor de saturación inferior, se puede utilizar para medir muestras con áreas superficiales muy bajas.

El método BET requiere que la muestra este seca y desgasificada para eliminar el agua adsorbida. Este procedimiento puede, si la temperatura de desgasificación es demasiada alta, conducen a un cambio de fase en la superficie del hidróxido de óxido y por lo tanto, una alteración en el área superficial específica de la muestra. Se recomienda desgasificar la ferrihidrita a temperatura ambiente, temperatura a la cual se obtiene una superficie BET estable después de 19 h de desgasificación.

Otros métodos para determinar el área superficial dependen, en general, de la adsorción en condiciones bien definidas de varias moléculas soluto de dimensiones conocidas. Algunos de estas son moléculas dipolares de modo que están involucradas las interacciones dipolo con la superficie o el enlace de H. El agua adsorbida a una presión relativa de vapor de agua constante (por ejemplo, 0,2) para formar una monocapa es un ejemplo. Un dipolo orgánico utilizado con frecuencia para suelos es el monoetiléter de etilenglicol (EGME). El principal problema con estas moléculas dipolares reside en su asociación

mutua que puede conducir a la adsorción localizada más allá de una monocapa (condensación capilar), en particular en el material poroso.

También se puede calcular el área superficial específica de un material cristalino usando las dimensiones medias de los cristales junto con la densidad del material,

$$\text{Specific surface area} = \frac{\text{crystal surface area}}{\text{density} \times \text{crystal volume}} \qquad (3.10)$$

Se considera razonable un acuerdo entre la superficie calculada y el área superficial BET dentro del 10 al 20%. Para una muestra de akaganeita, por ejemplo, se calculó una superficie de 26 $m^2 g^{-1}$ a partir del tamaño del cristal y se obtuvo un área de 22,4 $m^2 g^{-1}$ por adsorción de N_2. Sin embargo, las áreas calculadas son inferiores a las medidas si los cristales son porosos. Si la distribución del tamaño es amplia, también pueden surgir errores en el área calculada como consecuencia de la omisión de los cristales más pequeños. Cuando el área superficial se calcula utilizando el tamaño de partícula se determina por dispersión de luz, se supone que las partículas son esferas lisas: se ignora heterogeneidad superficial y por lo tanto el área superficial determinada con este método es, a menudo menor que la obtenida por el método BET.

Se puede obtener un estimado de la superficie de óxidos de Fe en una mezcla de otros compuestos de grano fino, por ejemplo, en suelos o sedimentos, a partir del tamaño de cristal calculado con el ensanchamiento de líneas de XRD usando la fórmula de Scherrer o desde la diferencia del área antes y después de la eliminación selectiva de los óxidos de hierro dividido por la cantidad de óxidos que fueron extraídos. Este último método supone que las áreas de los diversos componentes son aditivas.

En raras ocasiones se han comparado los valores de área superficial obtenidos por métodos diferentes para las mismas muestras. Se midió las áreas superficiales de 31 goethitas sintéticas de tamaño de cristal y morfología variables utilizando la adsorción de N_2 y H_2O, pero se promediaron los resultados de los dos métodos. Diez muestras naturales con alto contenido de goethita tuvieron valores más altos (una media del 43%) con el EGME que con

Biblioteca Cs. Ingenierías - Hemeroteca - Universidad Nac. San Agustín

el N_2. Para 14 hematitas naturales, el área superficial con N_2 (10-36 $m^2\ g^{-1}$) fue más bajo, seguido por el área superficial con H_2O (20-47 $m^2\ g^{-1}$) y, finalmente, el calculado con el tamaño medio de cristal (21-90 $m^2\ g^{-1}$).

Una comparación de cuatro métodos: N_2, H_2O, EGME y calculado, se muestra para 30 hematitas sintéticas en la Fig. 3.18 Los tres últimos métodos dieron valores que se correlacionaron significativamente con el método estándar BET con N_2, con el área superficial-H_2O más cercano a la área superficial-N2; los valores con EGME fueron mucho más altos y los valores calculados *significativamente* menores. Se obtuvo una relación muy similar se obtuvo para el área superficial SA (Surface Área) de 10 goethitas sintéticas para el par N_2/EGME (SA con N_2 = 5-88 $m^2\ g^{-1}$; SA con N_2 = -20 + 1,87 · SA_{EGME} con r^2 = 0,986). El dipolo EGME parece formar más de una capa monomolecular, en particular sobre superficies rugosas, mientras que el área calculada se basa en una superficie lisa y puede, por lo tanto, ser subestimada.

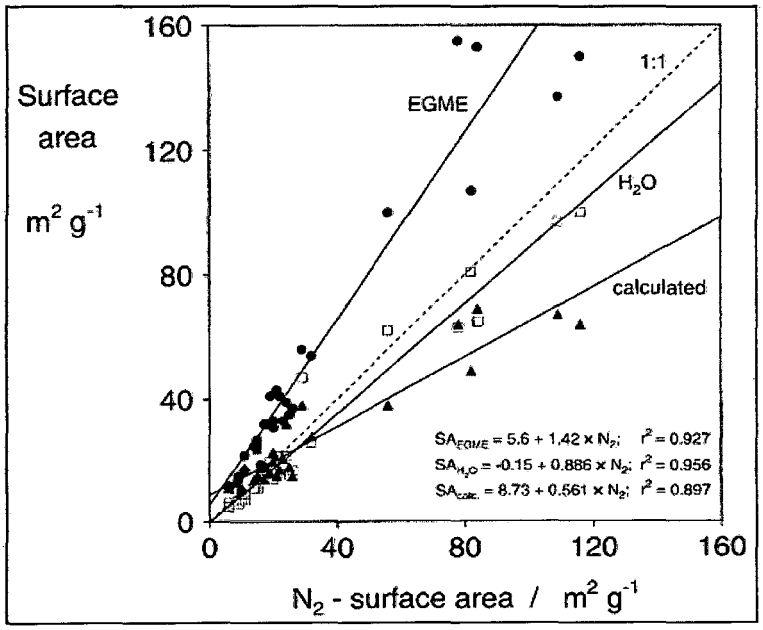


Fig 3.18 Comparación de cuatro métodos diferentes para la determinación del área superficial utilizando 30 hematites sintéticas.

Fuente: "the iron Oxides: Structure, Properties, Reactions, Occurrences and Uses", R.M. Cornell, U. Schwartzman

3.5.2 Porosidad

La porosidad se refiere al volumen de los poros en un sólido. Contribuye a la superficie "interior" de la muestra y puede influir en la cinética de adsorción. La difusión dentro y fuera de los poros es a menudo considerada responsable de los procesos lentos de adsorción y desorción. Los poros varían en tamaño y forma. Se clasifican de acuerdo a sus anchuras promedio como *micro poros* que tienen dimensiones del orden moléculas (< 2 nm), meso poros o poros transicionales que miden entre 2-50 nm y macro poros que tienen tamaños mayores de 50 nm. La suma de todos los poros se denomina el volumen de poros (porosidad).

Los poros pueden estar presentes como características estructurales (por ejemplo, entre los dominios) o como resultado de la adición de partículas. También se pueden producir por deshidroxilación parcial (hidróxidos de óxidos) o por disolución. Aunque las formas de los poros pueden ser muy variables, existen algunas formas básicas definidas. Las más comunes son:

1) En forma de ranura con paredes paralelas o no paralelas.
2) Botella de tinta con una apertura en forma de cuello estrecho.
3) Cilíndrica.

Después de la disolución parcial se desarrollan poros delimitado por planos cristalinos bien definidos (por ejemplo, {102} en la goethita).

Cada tipo de poro está asociado con un tipo característico de isoterma de adsorción. El método adecuado para caracterizar la porosidad de un óxido de hierro es, por lo tanto, obtener la isoterma completa de adsorción/desorción. Existen seis isotermas estándar de adsorción para gases (Fig. 3.19) Tipo I, con adsorción mejorada a presiones relativas bajas, indica una alta energía de adsorción a baja saturación y micro porosidad; la cantidad limitante de absorción corresponde al volumen de los micro poros. Una isoterma de tipo II como de la Figura 3.17 está asociada con una muestra no porosa o meso porosa y corresponde a la adsorción multicapa. El punto de inflexión, B, indica el punto de finalización de la mono capa. A isoterma tipo III indica interacciones débiles adsorbato/adsorbente. La isoterma del tipo IV se caracteriza por un ciclo de histéresis causada por la condensación capilar: se utiliza para la determinación de tamaño de poro. Un tipo V es similar a la isoterma de tipo IV,

pero indica interacciones más débiles y una isoterma de tipo VI está asociada con la adsorción de múltiples capas gradual de, por ejemplo, He, sobre un sustrato uniforme.

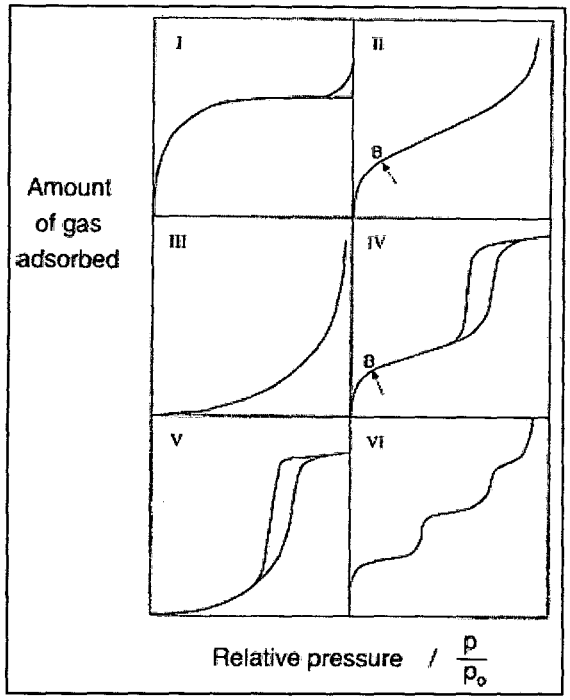


Fig. 3.19 Seis tipos de isotermas de adsorción. Loa tipo IV y V tienen una curva de histéresis, la rama inferior representa a la adsorción y la rama superior a la desorción del gas. B marca el punto donde se completa la adsorción por una monocapa.

Fuente: "the iron Oxides: Structure, Properties, Reactions, Occurrences and Uses", R.M. Cornell, U. Schwartzman

La forma de la curva de histéresis de las isotermas de adsorción/desorción proporciona información acerca de la naturaleza de los poros. Los curvas se clasifican de acuerdo a la forma como A, B y E o como H1 - H4 según IUPAC. Idealmente, las diferentes formas de las curvas corresponden a poros cilíndricos, en forma de ranura y de botella de tinta; las curvas de las isotermas IV y V del Fig. 3.19 corresponden a poros cilíndricos. Las curvas anchas indican una distribución amplia de tamaños de poros. La ausencia de una curva puede significar que la muestra es no porosa o microporosa. Estas generalizaciones proporcionan alguna ayuda inicial en la evaluación de la porosidad de una muestra. De hecho las isotermas de adsorción/desorción suelen ser más complicadas que las mostradas en la Figura 3.19 debido a una mezcla de tipos de poros y/o a una distribución grande de tamaños de poros.

Una forma segura para identificar la existencia de micro y mesoporosidad y para estimar el volumen de poros es el análisis del gráfico t de de Boer (1966). La cantidad de gas adsorbido por el material de ensayo está relacionada con la cantidad adsorbida por un material de referencia no poroso.

Para este último, existe una relación lineal entre la cantidad adsorbida, v, y el espesor promedio de la capa adsorbida, t, es decir

$$t = t_m \cdot \frac{v}{v_m} \quad (3.11)$$

Donde t_m es el espesor promedio de una monocapa (0.345 nm para el N_2) y v_m es la capacidad de adsorción de múltiples capas (t está en nm, v y v_m en $cm^3\ g^{-1}$ a condiciones normales). Este es el caso para las goetitas mostradas en la Fig. 3.17; sus gráficos t son totalmente lineales y extrapolan hasta cero - las muestras son esencialmente no porosas. En los casos en que la porosidad sólo se desarrolla por deshidratación, como en la conversión $FeOOH \rightarrow Fe_2O_3$, la muestra inicial puede servir como material de referencia. El gráfico t de una muestra porosa tiene dos secciones lineales; la pendiente de la parte inicial, más inclinada refleja el área superficial total de la muestra, mientras que el área superficial externa se puede estimar con la pendiente de la segunda parte del gráfico (inferior). El área superficial debido a la porosidad, S_p, es la diferencia entre las dos pendientes. El volumen de microporos, V_p, se determina con el intercepto de la ordenada de la segunda sección del gráfico. El diámetro promedio de poro, d, se puede entonces calcular con $d = 2V_p/S_p$.

Un ejemplo que implica la transformación de hematita → akaganeita se muestra en la Figura 3.20, donde el diámetro de poro promedio se incrementó desde 1,1 nm a 150°C hasta 3,7 nm a 350°C y después a > 15 nm a 500°C. El método del gráfico t que usa H_2O como un adsorbato también se ha utilizado para investigar la localización de H_2O en la estructura del túnel de la akaganeita.

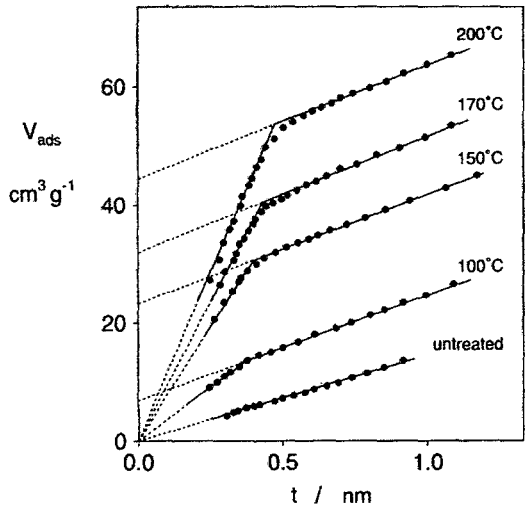


Fig.3.20 T-plot para akaganeita sintética calentado a varias temperaturas por 20 horas

Fuente: "the iron Oxides: Structure, Properties, Reactions, Occurrences and Uses", R.M. Cornell, U. Schwartzman

Un método gráfico similar es el denominado gráfico de Sing. Este grafica la cantidad de N_2 abosrvido por la muestra sólida como una función de α que se obtiene de la isoterma de referencia:

$$\alpha = \frac{N_2 \text{ adsorbed at any } p/p_0}{N_2 \text{ adsorbed at } p/p_0 = 0.4} \qquad (3.12)$$

Se supone que la condensación capilar determinada con p/p_o es de 0,4. L Se tiene qué tomar en cuenta que una curva para una muestra de referencia no porosa pasa por el origen, mientras que para un material poroso se desplaza hacia arriba. Este método evita la necesidad de determinar el espesor de la capa y el área ocupada por molécula.

3.5.3 Rugosidad superficial y Dimensiones Fractales

La superficie de un cristal con frecuencia tiene irregularidades como gradas, torceduras y agujeros. A medida que aumenta la resolución microscópica se hacen visibles irregularidades más pequeñas. Si se observan morfologías superficiales similares en todas las escalas, independientemente del aumento, estas superficies se denominan auto-similar o auto-afines.

Al medir el área de tales superficies utilizando el método BET y moléculas sonda de área de diferentes secciones transversales, σ_0, el área superficial específica, SA, como una función de σ_0 obedece una ley de potencia

$$SA \propto \sigma_0^{(2-D_s)/2} \qquad (3.13)$$

Donde D_s se llama la dimensión fractal. D_s varía desde 2 para superficies atómicamente planas hasta 3 para materiales de tipo esponja. En otras palabras, el área superficial aumenta a medida que disminuye la sección transversal del sorbato. En los últimos años se han presentado un buen número de métodos para determinar D_s a partir de mediciones de adsorción.

Según la Ec. (3.13), se espera una relación lineal entre σ_0 y log A, cuya pendiente está caracterizada por D_s. Para establecer tal relación, el tamaño de la molécula sonda debe variar al menos un orden de magnitud. Sin embargo, si la variación se limita a menos de un orden de magnitud, podría ser un término más adecuado la rugosidad superficial en lugar de la auto-similitud.

Para superar los problemas que surgen de un intervalo de tamaño limitado y las diferentes propiedades de adsorción de diferentes adsorbatos, se puede utilizar la isoterma de adsorción completa obtenida en su lugar con una sola molécula sonda. Existen dos métodos que conducen a una ecuación tipo Frenkel-Halsey-Hill:

$$\Theta = K \cdot [\ln (p_0/p/)]^{-v} \qquad (3.14)$$

Donde Θ es la adsorción relativa, K es una constante y el exponente v está relacionada con D_s. Pfeifer et al. (1989) demostró que $v = (3 - D_s)/3$ y Avnir y Jaroniec (1989) $v = 3 - D_s$. Los dos modelos se basan en la propiedad básica de una superficie fractal, es decir que el número de moléculas, N, necesarias para formar una monocapa depende del tamaño, d, de acuerdo con $N = d^{Ds}$. Por lo tanto, el criterio utilizado en estas ecuaciones es el espesor de la capa adsorbida como una función de la presión parcial, p/p_0. La diferencia entre los dos modelos se debe a los efectos de la tensión superficial que no se consideran totalmente en las teorías adecuadas; esto sigue siendo un tema de debate.

Otros métodos posibles para determinar las dimensiones fractales son la dispersión óptica y de rayos X con ángulo pequeño (SAXS, small-angle-X-ray-scattering). El primer método suministra información sobre fractalidad de masa

de agregados y sobre la cinética de agregación, mientras que el segundo permite diferenciar los fractales de masa y superficiales.

Las dimensiones fractales de goetita sintética obtenidas por dispersión de rayos X con ángulo pequeño (SAXS) estuvieron de acuerdo con los valores calculados utilizando la ecuación de Avnir y Jaroniec. Los valores de D_s, mencionados en la sección más adelante se han obtenido usando esta ecuación.

3.5.4 Los Óxidos de Hierro

El tamaño de partícula y por lo tanto el área superficial de los óxidos de hierro y también la porosidad dependen fuertemente de las condiciones a la que se produce el crecimiento de los cristales. Por ejemplo, velocidades altas de crecimiento a temperaturas bajas pueden formar cristales poco ordenados, con superficies de hasta varios centenares de $m^2\ g^{-1}$, mientras que los cristales de baja área superficial pueden crecer a temperaturas más altas ya bajas velocidades de formación. En ambientes naturales, pueden existir tales extremos en los suelos, por un lado y en condiciones hidrotermales en el otro.

Los métodos sintéticos permiten controlar el crecimiento de cristales y por lo tanto el área superficial. Numerosos experimentos han identificado factores como la temperatura, la fuente de Fe (Fe^{+2}, Fe^{+3} o complejos de Fe), la presencia de interferentes o la sustitución con iones Al, Mn y Si y compuestos orgánicos e incluso la agitación frente a la ausencia de agitación, tienen una influencia marcada sobre el crecimiento. Como el tamaño de partícula es el resultado de las interacciones entre estos factores, puede ser difícil predecir el área superficial de una preparación particular, aunque son posibles algunas generalizaciones.

3.5.4.1 Hematita

El área superficial de la hematita sintética depende de si el óxido se produce por calcinación o por crecimiento desde una solución. La temperatura de calentamiento (secado) influye sobre el área superficial.

Las hematitas producidas a 800-900°C tienen áreas < 5 $m^2 g^{-1}$ debido a la sinterización de las partículas. Las hematitas obtenidas por deshidroxilación de los diversos polimorfos de FeOOH o ferrihidrita a temperaturas inferiores de 500-600°C son mesoporosa y tienen áreas superficiales mucho más altas – hasta de 200 $m^2 g^{-1}$. Las hematitas comerciales se producen por calcinación y por lo tanto tienen un área superficial baja.

Las hematitas desarrolladas desde una solución a temperaturas menores o aproximadas a 100°C tienen áreas que varían desde 10 hasta 90 $m^2 g^{-1}$, dependiendo del tamaño y forma de las partículas. Se pueden desarrollar desde soluciones fuertemente alcalinas cristales idiomorfos de alrededor de 1 µm de tamaño y sus áreas superficiales son tan bajas como 2 $m^2 g^{-1}$. Las áreas superficiales de cristales esféricos formados por hidrólisis forzada de soluciones Fe^{+3} a 100°C, medidas por adsorción de N_2 y agua y también calculado a partir de tamaño de cristal, tienen una concordancia razonable (Tabla 3.20), mientras que para las partículas cúbicas, la área superficial determinada con agua fue tres veces mayor que el área medida con N_2 debido a la condensación capilar. Las hematitas preparadas por el método sol-gel tienen bajas áreas superficiales. El área BET de una muestra de cristales elipsoidales (longitud 3,3 µm, 1,2 µm de ancho) fue de 12,4 $m^2 g^{-1}$, la de una muestra de pseudocubos (1,4 µm longitud de la arista) fue de 2,65 $m^2 g^{-1}$, de plaquetas gruesas (2,8 µm de diámetro, 0,5 µm de espesor) fue de 2,10 $m^2 g^{-1}$ y la de plaquetas finas (13,3 µm de diámetro, 1,5 µm de espesor) fue de 0,7 $m^2 g^{-1}$: la clasificación de las plaquetas se refiriere a sus relaciones de aspecto. Muestras de suelo ricas con hematita tenían áreas superficiales de 10-36 $m^2 g^{-1}$ (BET-N_2) y 12-42 $m^2 g^{-1}$ (adsorción de H_2O). Hematita sustituida con Cu preparada por precipitación húmeda desde ferrihidrita (pH 12) tiene un área superficial de 5 $m^2 g^{-1}$.

La hematita formada por deshidroxilación de óxido-hidróxidos a temperaturas menores de 500-600°C es porosa. La formada por calentamiento de la goethita al vacío a 300°C, contiene mesoporos en forma de ranuras que se unen como macroporos circulares a temperaturas > 400°C. A temperaturas aún más altas,

estos poros se eliminan por completo. La porosidad de hematitas formadas desde solución parece depender de la morfología de las partículas. Las partículas esféricas de la Tabla 4.0 no son porosas, mientras que los cristales cúbicos tienen microporosidad interinstitucional especial. Un hematita plana tiene una superficie de 20 m^2 g^{-1} con el 22% de la superficie con poros de 0,5 nm de diámetro. Partículas poli cristalinas de hematita esféricas grandes contienen micro poros, mientras que las hematitas dobles esféricas y cúbicas preparadas de las aminas en la presencia de diversas aminas no son porosas.

La preparación de hematitas con porosidad definida y reproducible está atrayendo el interés porque tienen el potencial para ser usadas en la catálisis. Un estudio que usa el análisis térmico de velocidad controlada (CRTA) de deshidroxilación de la goethita demostró que a cualquier temperatura particular, la porosidad resultante de la hematita depende tanto de la velocidad de deshidroxilación como de la presión de vapor de agua auto generada, es decir, si la transformación se realiza bajo vacío, en el aire o en un reactor cerrado. La hematita preparada por calentamiento de goethita sulfatada (en aire) a temperaturas de entre 350-550°C tiene casi el doble de área superficial de hematita obtenida de goethita no sulfatada. La caracterización con el TEM demostró que la sulfatación promueve la formación de las regiones de mesoporosos y estabiliza estas regiones.

3.6. Color y Propiedades Electrónicas, Eléctricas y Magnéticas

3.6.1 Propiedades Electrónicas

3.6.1.1Iones Fe^{+3} y Fe^{+2} libre

El hierro es uno de los primeros de la fila de los elementos de transición. La configuración electrónica del ion Fe^{+3} es $1s^2$ $2s^2$ $2p^6$ $3s^2$ $3p^6$ $3d^5$ y para el ion Fe^{+2} es $1s^2$ $2s^2$ $2p^6$ $3s^2$ $3p^6$ $3d^6$.

Para los óxidos de hierro, los electrones 3d Fe determinan las propiedades electrónicas, magnéticas y algunos espectroscópicas, por lo tanto, los orbitales

que contengan estos electrones son de mayor interés. Un orbital es la región en el espacio ocupado por un único electrón o un par de electrones; de acuerdo con el principio de exclusión de Pauli, el número máximo de electrones en cualquier orbital es de dos y donde esto se consigue, los electrones debe tener espines opuestos (un espín influye fuertemente en las propiedades magnéticas de un compuesto). Existen cinco orbitales *d* disponibles, cada uno con una orientación diferente en el espacio. Un primer conjunto está formado por los orbitales d_{xy}, d_{yz} y d_{xz} que tienen cuatro lóbulos (donde la densidad de electrones es máxima) cada uno orientado entre los ejes de coordenadas del núcleo y el segundo conjunto que consiste en los orbitales d_{z^2} y $d_{x^2-y^2}$ que tienen sus lóbulos orientados a lo largo de los ejes. En un átomo aislado estos cinco orbitales son degenerados, es decir, sus energías son iguales. En el estado fundamental el Fe^{+3} tiene cinco electrones *d* desapareados y el Fe^{+2} tiene dos electrones emparejados y 4 no apareados.

Un nivel parcialmente ocupado (un nivel es un conjunto de orbitales con el mismo número cuántico principal) presenta una serie de *estados* de diferentes energías, que se forman como resultado de las interacciones o acoplamientos de los electrones del nivel. Estos estados se pueden determinar mediante el esquema de acoplamiento de Russell-Saunders (reglas de Hund). Una propiedad característica de un estado es la *multiplicidad de espín* que se relaciona con el número de electrones desapareados en un nivel. Un estado singlete tiene una multiplicidad de espín de uno (dos electrones de spin opuesto), un estado doblete tiene una multiplicidad de dos y así sucesivamente.

El estado fundamental es el estado con la menor energía. Contiene el número máximo de electrones no apareados (la más alta multiplicidad de espín) y si más de un estado tiene el mismo valor para el espín neto (S), el estado fundamental tiene el momento angular orbital neto más alto (L). Además, el número cuántico del momento angular total es J = L + S si más de la mitad del nivel está ocupado y si no lo está J = L - S.

El *símbolo del término* resume las propiedades de cualquier estado y también permite una representación concisa de las transiciones espectrales. Está formado con una letra mayúscula (S, P, D...) para representar el momento

orbital angular neto (L) y un número escrito como un exponente en la parte superior izquierda para indicar multiplicidad del espín (es decir, el número de posibles orientaciones del spin total del átomo). L es cero para el Fe^{+3} (sin momento angular) y 2 para el Fe^{+2}. La multiplicidad de espín se define como (2S + 1); S = 5/2 y 2 para el Fe^{+3} y Fe^{+2}, respectivamente. El símbolo de estado fundamental para Fe^{+3} es, por lo tanto, $^6S_{5/2}$ y para el Fe^{+2} es $^5D_4$. El subíndice de la derecha es el valor de J.

3.6.2 Propiedades eléctricas

La hematita, wustita, maghemita y magnetita son semiconductores; la magnetita tiene propiedades casi metálicas. Para que un compuesto sea un semiconductor, la característica esencial es que la separación entre la banda de valencia de orbitales y la banda de conducción sea menor de 5 eV; esta condición se cumple para los óxidos anteriores. En un semiconductor el nivel de Fermi (es decir, el nivel por debajo del cual todos los niveles de energía de electrones están llenos) se encuentra en algún lugar entre la banda de valencia y la banda de conducción.

La conductividad eléctrica se debe al movimiento de portadores de carga libres en el sólido. Estos pueden ser tanto los electrones (en la banda de conducción vacía) como los huecos (vacancias) en la banda de valencia normalmente llena. En un semiconductor tipo *p*, la conductividad participan los huecos, mientras que en un semiconductor del tipo *n* participan electrones. Los electrones móviles son el resultado tanto de la no estequiometría intrínseca como de la presencia de un dopante en la estructura. Para promover electrones a través de la banda prohibida a la banda de conducción, se necesita una energía mayor que la de la banda prohibida. Cuando el banda prohibida es pequeña, la excitación térmica es suficiente para lograr esto. En el caso de la mayoría de los óxidos de hierro con propiedades semiconductoras, la excitación de electrones se consigue mediante irradiación con luz visible de longitud de onda apropiada 1 eV = 1000 cm^{-1} (fotoconductividad).

La absorción de luz provoca la formación de un par electrón/hueco (e^-h^+) en la región interfacial del sólido y, en presencia de un campo eléctrico (por ejemplo, cuando el sólido se introduce en un electrolito), los electrones migran hacia

adentro del sólido y los huecos avanzan hacia la superficie y reaccionan con los grupos FeOH, es decir, se separan las cargas. La reacción de la superficie es, Fe-OH + $h^+_{VB} \rightarrow Fe(OH)^+_s$ donde s = superficie y h^+_{VB} es un hueco. Una característica de los óxidos de hierro es la recombinación del par electrón/hueco - muchos electrones se recombinan con los huecos y se neutralizan – lo que disminuye la foto-actividad del sólido. El grado de recombinación depende en cierta medida del pH de la solución y su efecto sobre la proporción de grupos FeOH en la superficie.

En la interfase semiconductor/solución se redistribuye la carga electrónica; en el equilibrio un semiconductor tipo *n* se desarrolla una carga positiva y la solución una negativa; La situación es análoga a la doble capa eléctrica que se forma como resultado de la redistribución de los iones entre el sólido y el electrolito. El potencial electroquímico de un semiconductor está separado del potencial de la interfase por una región de carga espacial del sólido adyacente a la superficie donde se localiza el exceso de carga. En esta región las bandas prohibidas de energía están influenciadas ("doblada") por el potencial de la interfase sólido/solución. Cuando no existe un exceso de carga en la superficie, el potencial de la región de carga espacial es constante e igual a la del semiconductor; este es el potencial de reposo o banda plana y corresponde al punto de carga cero en la doble capa eléctrica. Cuanto más negativo es el potencial de banda plana, mayor será la banda prohibida y mayor será la eficiencia del semiconductor.

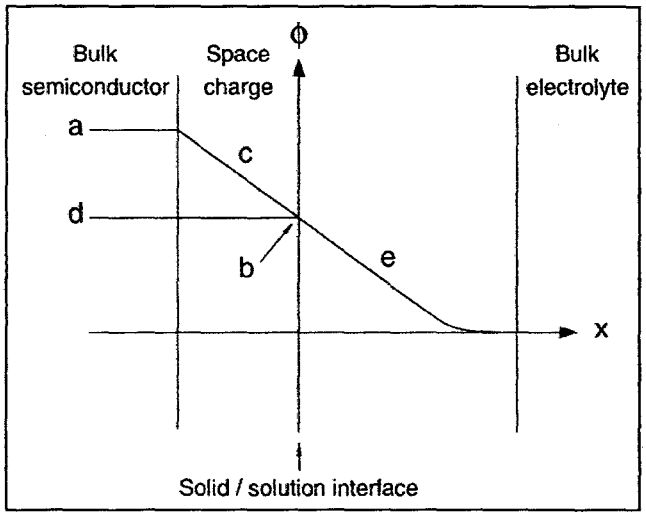


Fig. 3.21 Imagen esquemática del potencial electroquímico ϕ como una función de la distancia *x* en un sistema de óxido semiconductor electrolito: a) potencial de un semiconductor; b) potencial de la interfase sólido/solución; c) potencial de la carga espacial; d) potencial de banda plana; e) potencial de la doble capa.

La actividad foto catalítica de los óxidos de hierro con propiedades semiconductoras es de dos clases. Los huecos en la superficie del sólido pueden oxidar las especies adsorbidas o en solución, o tanto los huecos como los electrones pueden inducir la disolución de la fase sólida.

Fuente: "the iron Oxides: Structure, Properties, Reactions, Occurrences and Uses", R.M. Cornell, U. Schwartzman

3.6.2.1 Propiedades Semiconductoras de los Óxido de Hierro

La hematita estequiometria es un semiconductor tipo *n*. La banda de conducción se compone de orbitales vacíos del Fe^{+3} *d* y la banda de valencia está formada por orbitales completos $2t_{2g}$ del Fe^{+3} *d* con alguna mezcla de orbitales antienlazantes 2p del oxígeno (Fig. 3.22).

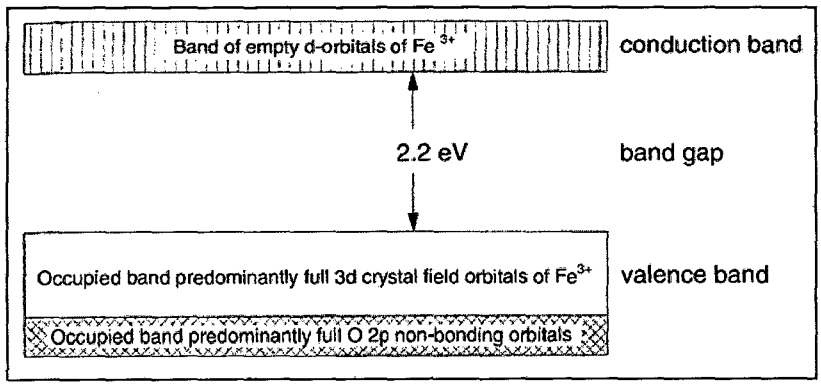


Fig. 3.22 Estructura de bandas de hematita

Fuente: "the iron Oxides: Structure, Properties, Reactions, Occurrences and Uses", R.M. Cornell, U. Schwartzman

A pesar de intensas investigaciones, aún existe controversia sobre las propiedades semiconductoras de la hematita. Aunque se considera generalmente que la banda prohibida es de 2,2 eV, Sherman (1990) ha sugerido que corresponde a una transición de transferencia de carga O^{-2} - Fe^{+3} con una energía de 4,7 eV. En tal caso la hematita no debería ser altamente fotorreactiva bajo la influencia de la radiación solar; Sherman (1990) sugirió que fotoactividad es inducida por la luz visible asociada con la cola de la banda de transferencia de carga O^{-2} – Fe^{+3}. El potencial de banda plana determinado por Dare-Edwards et al. (1983) es de -0.5 V vs SCE (electrodo estándar de calomelanos) en M NaOH; el valor de este potencial es dependiente del pH. Una posible causa de la incertidumbre relativa de las propiedades semiconductoras es su fuerte dependencia tanto del espesor de la muestra como de las propiedades superficiales; estas últimos están fuertemente influenciados por el pretratamiento que puede convertir algo de la hematita a magnetita superficial.

El cálculo de la estructura electrónica de superficies frescas de hematita sugiere que la estructura electrónica local de la superficie puede ser muy diferente de las propiedades por debajo de la superficie. La hematita tiene un movilidad muy baja de huecos (temperatura ambiente) de ~10^{-2} cm^2 V^{-1} s^{-1}.

Determinadas propiedades de la hematita - su estabilidad contra la disolución a pH > 4 y el hecho de que una cantidad razonable (29%) de la luz visible tiene energías mayores que la (aceptada) banda prohibida de la hematita (2,2 eV) han llevado a investigaciones sobre el uso de este óxido como ánodo para la electrólisis foto-asistida del agua para la producción de hidrógeno. En estas investigaciones, los ánodos fueron de hematita en forma de películas delgadas o monocristales. Se demostró que la eficiencia cuántica de los electrodos de hematita pura que era baja y una desventaja adicional era la alta resistividad de la hematita. Se demostró que las películas delgadas con agujas orientadas de hematita (0,5 µm de longitud) sobre un sustrato de vidrio conductor tuvo una mejor eficiencia de foto-corriente que las películas delgadas de partículas de hematita sinterizadas. La incidencia de fotones para la eficiencia de conversión de corriente se duplicó cuando el pH del electrolito se incrementó desde 6,8

hasta 12,0. Las propiedades fotoelectrónicas de la hematita se han mejorado por dopaje con Nb o Ge.

La magnetita puede ser un metal ligeramente deficiente con vacancias en los sitios octaédricos. Es a la vez un semiconductor del tipo *n* y *p*. La banda prohibida es pequeña (0,1 eV), por lo tanto, la magnetita tiene la resistividad más baja de cualquier óxido. La conductividad de 10^2-10^3 Ω^{-1} cm^{-1} es casi metálico. En el borde de compartición de octaedros, los iones Fe^{+2} y Fe^{+3} en los sitios octaédricos están muy juntos y, como resultado, los huecos pueden migrar fácilmente desde el Fe^{+2} al Fe^{+3} y esto explica la buena conductividad. La maghemita es un semiconductor tipo *n* (banda prohibida de 2,03 eV) y la wustita un semiconductor tipo *p* (banda prohibida de 2,3 eV).

Las bandas prohibidas de la goethita, lepidocrocita, akaganeita y FeOOH-δ tienen un valor de 2,10 eV, 2,06 eV, 2,12 eV y 1,94 eV, respectivamente. La conductividad de estos materiales es muy baja a temperatura ambiente (aproximadamente 10^{-9} Ω^{-1} cm^{-1}) y aumenta algo cuando la muestra se calienta a alrededor de 140°C.

El tratamiento térmico deshidrata parcialmente la superficie y se considera que forma algo de Fe^{+2} que conduce al salto de electrones entre Fe^{+2} y Fe^{+3}.

3.6.3 Propiedades Magnéticas

3.6.3.1 Definiciones Básicas

Los parámetros importantes utilizados para caracterizar las propiedades magnéticas de los sólidos son la susceptibilidad magnética, la permeabilidad y el momento magnético.

Cuando una sustancia se coloca en un campo magnético intenso, H (unidades Tesla), la intensidad de magnetización J (es decir, el *momento magnético* de la muestra por unidad de volumen, [A m^{-1} o J T^{-1} m^{-3}]), se relaciona a H con la *susceptibilidad magnética*, κ, de la sustancia,

$$J = \kappa H \quad (3.15)$$

La susceptibilidad magnética se puede expresar en términos de volumen, como k ($m^3\ m^{-3}$ o $JT^{-2}\ m^{-3}$), o en masa, χ ($m^3\ kg^{-1}$ o $JT^{-2}\ kg^{-1}$).

La densidad (o flujo) de líneas de fuerza en un sólido colocado en un campo magnético (H) se denomina *inducción magnética*, B, y está dada por la relación,

$$B = \mu (H + J) \quad (3.16)$$

La tendencia de paso de las líneas magnéticas de fuerza a través de un medio con respecto a su tendencia a pasar a través del vacío es la *permeabilidad magnética*, μ. Este es uno de los parámetros que distingue a un material diamagnético de una sustancia paramagnética. La permeabilidad se define como,

$$\mu = \mu_0 (1 + k) \quad (3.17)$$

Donde μ_0 es la permeabilidad del vacío.

El momento magnético, *m*, es un término utilizado para cuantificar las propiedades magnéticas de una sustancia. Aunque no se mide directamente, se obtiene de la susceptibilidad molar medida del material relacionado, es decir,

$$\chi = \mu_0 \frac{Nm^2}{3kT} \quad (3.18)$$

Donde N es el número de Avogadro y k es la constante de Boltzmann. El momento magnético fundamental es el magnetón de Bohr, ß, es decir,

$$\beta = \frac{eh}{4\pi m_e c} = 9.2732 \cdot 10^{-24}\ Am^2 \quad (3.19)$$

Donde e y m_e son la carga y la masa del electrón, respectivamente. La expresión (6.4), que se refiere a la susceptibilidad momento magnético, se puede reducir a

$$m = 2.83 \sqrt{\chi T} \quad (3.20)$$

Las unidades de momento magnético son Joule/Tesla, pero este parámetro se expresa a menudo en magnetones Bohr.

El momento magnético se presenta como resultado de las interacciones entre el momento de espín del electrón, μ_s, y el momento orbital; la contribución del momento orbital es comparativamente de menor importancia. La magnitud del momento global del espín depende del número de electrones desapareados del átomo, es decir,

$$\mu_s = g\sqrt{S(S+1)} \quad (3.21)$$

S es la suma de los números cuánticos del espín, a la que contribuye cada electrón ± ½ y g es la relación giromagnética, es decir, la relación del momento magnético para el momento angular. Para un electrón libre, g = 2.

Para el espín alto del Fe^{+3} con cinco electrones d desapareados y con momento angular orbital cero, tanto los momentos magnéticos calculados como medidos son de 5,9 magnetones Bohr (BM). El momento magnético medido del Fe^{+2} de 5.1 a 5.5 BM es, sin embargo, mayor que el valor calculado de 4,9 BM debido a una contribución del momento orbital del ión.

3.6.3.2 Tipos de magnetismo (Fig. 3.23)

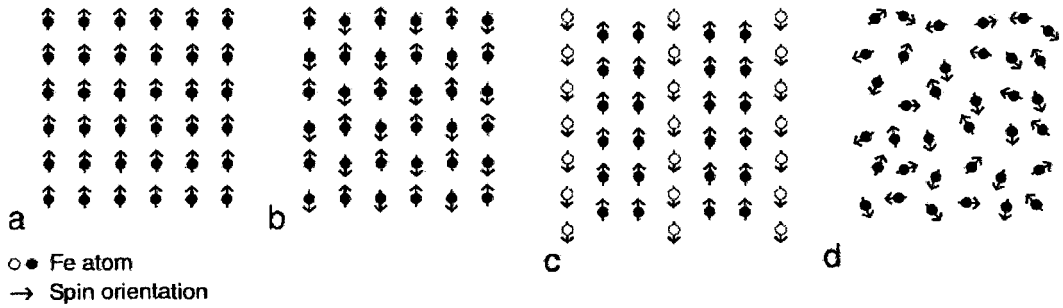


Fig. 3.23 Ilustración esquemática de las principales variedades de orden magnético: a) ferromagnetismo, b) anti ferromagnetismo, c) ferromagnetismo, d) espero magnetismo

Fuente: "the iron Oxides: Structure, Properties, Reactions, Occurrences and Uses", R.M. Cornell, U. Schwartzman

Diamagnetismo es una propiedad básica de todas las sustancias e implica una ligera repulsión por un campo magnético. La susceptibilidad magnética de una sustancia diamagnética es pequeño (-10^{-6}), negativo e independiente de la temperatura. Los óxidos de hierro muestran otros tipos de magnetismo.

Las sustancias paramagnéticas son atraídas hacia un campo magnético. Estas sustancias poseen electrones emparejados que están orientadas al azar sobre diferentes átomos. Cada átomo, ion o molécula de una sustancia

paramagnética puede ser visualizada como un pequeño imán con su propio momento magnético intrínseco. La aplicación de un campo magnético causa la alineación (parcial) de estos imanes paralelos al campo. Varía con la temperatura y su comportamiento es descrito por la ley de Curie-Weiss,

$$\chi_M = \frac{C_M}{T - T_C} \quad (3.22)$$

C_M y T_C son la constante de Curie y la temperatura de Curie, respectivamente, y T es la temperatura. La dependencia de la temperatura de χ_M es el resultado de dos tendencias opuestas; al aumentar la temperatura, el aumento de la alineación de los momentos magnéticos de la sustancia se opone por las vibraciones térmicas más fuertes, por lo tanto, χ_M disminuye. Por debajo de una determinada temperatura (Neel o Curie), que depende del propio óxido, los óxidos de hierro sufren una transición a un estado ordenado magnéticamente y se convierten en ferromagnético, anti ferromagnético, ferromagnético o espero magnética. La temperatura de transición se denomina la temperatura de Curie (T_C) para sustancias ferromagnéticas y ferromagnéticas y temperatura de Neel (T_N) para las sustancias anti ferromagnéticas.

Las sustancias ferro- y ferromagnéticas son fuertemente atraídas por un campo magnético. Contienen electrones desapareados cuyos momentos están, como resultado de las interacciones entre espines vecinos, al menos parcialmente alineados incluso en ausencia de un campo magnético. La energía acoplamiento del spin es positiva.

En una sustancia ferromagnética, la alineación de los giros del electrón es paralela (el Higo. 5.2 uno). Tales sustancias tienen un en conjunto momento magnético neto, una permeabilidad magnética grande y una susceptibilidad grande, positiva (0.01-106). Con la fiebre naciente, la disposición ordenada de los giros decrece a causa de fluctuaciones termales de los momentos magnéticos individuales y las caídas de susceptibilidad rápidamente. La adicción de fiebre de los la susceptibilidad no sigue la ley de Curie-Weiss.

En una sustancia ferromagnética, la alineación de los espines del electrón es paralela (Fig. 3.23ª). Tales sustancias tienen un momento magnético neto total, una permeabilidad magnética grande y una susceptibilidad positiva grande

($0.01\text{-}10^6$). Con el aumento de la temperatura, la disposición ordenada de los espines decrece a causa de fluctuaciones termicas de los momentos magnéticos individuales y la susceptibilidad disminuye rápidamente. La dependencia de la susceptibilidad de la temperatura no cumple la ley de Curie-Weiss.

En una sustancia anti ferromagnética, los espines de los electrones son de momento magnético igual y se alinean de una manera anti paralela (Fig. 3.23b). Tales sustancias tienen momento magnético global cero, una permeabilidad positiva y una pequeña susceptibilidad positiva (0-0,1). El aumento de la temperatura generalmente aumenta la susceptibilidad porque se interrumpe el ordenamiento antiparalelo.

Las sustancias ferrimagnéticas consisten, como los materiales antiferromagnéticos de al menos dos subredes que se interpenetran y la alineación de los espines es, otra vez, antiparalela. En una sustancia ferrimagnética, sin embargo, los espines diferentes tienen momentos desiguales, de modo que un material ferrimagnético tiene un momento magnético neto (Fig. 3.23c).

Las sustancias ferromagnéticas, antiferromagnéticas y ferrimagnéticas tienen una estructura de dominio: sólo las partículas en un rango de 50 a 500 nm de tamaño consisten en un solo dominio. Los espines dentro de un dominio son paralelos o antiparalelos, pero los dominios diferentes tienen orientaciones diferentes de espín. Para eliminar los dominios de una sustancia ferro- o antiferromagnética se debe aplicar un campo magnético suficientemente alto; a medida que aumenta el campo magnético aplicado es aumentado, los espines en los dominios se alinean progresivamente. En un campo magnético suficientemente alto, se alcanza la magnetización de saturación, es decir, los espines de todos los dominios son paralelos.

Un gráfico de magnetización en función de un campo magnético aplicado forma un ciclo de histéresis, las dos ramas que corresponden a los procesos de magnetización y desmagnetización. La magnitud del campo inverso requerido para desmagnetizar a una sustancia ferro- o ferrimagnética se denominacoercitividad. Los imanes con coercitividad baja son llaman blandos. Los imanes "duros" tienen tanto una coercitividad alta como una magnetización

remanente alta (La magnetización remanente es la magnetización que permanece después de que el campo magnético ha sido intercambiado), por lo tanto, no son fácilmente desmagnetizados. Los materiales usados en los dispositivos de grabación magnética tienen coercitividades que varían desde 5,02 hasta 18,65 Am^{-1}.

El súper-paramagnetismo se origina como resultado de la anisotropía magnética, es decir, la existencia de direcciones cristalográficas preferidas a lo largo de las cuales los espines de los electrones son más fácilmente alineadas y la sustancia más fácilmente magnetizada. La dirección preferida para la magnetización fácil está a lo largo de algún eje cristalográfico o del conjunto de ejes, es decir, para la magnetita, a lo largo de las direcciones [111]. Si se suministrada suficiente energía, el magnetismo se puede invertir a lo largo de estos ejes. El tiempo requerido para la inversión de espín, el tiempo de relajación, τ dependen de la altura de los barrera de energía entre los estados de avance y retroceso del espín y de la temperatura, de acuerdo con

$$\tau \propto \exp\left(\frac{K_{eff} \cdot V}{kT}\right) \quad (3.23)$$

La altura de la barrera de energía entre los estados de avance y retroceso es el producto del volumen de la partícula, V, y la constante de anisotropía K_{eff} (que es, hasta cierto punto, una función de tamaño de la partícula). La relajación súper-paramagnética ocurre cuando la energía térmica de las partículas supera la barrera de energía de activación entre los estados de espín y por lo tanto permite fluctuaciones rápidas, espontáneas entre estos estados. El efecto de estas inversiones del espín es que el campo magnético observado se reduce o incluso desaparece.

Debido a que la aparición del efecto súper- paramagnético depende del tamaño de partícula y de la constante de anisotropía, por lo general se expresa a temperatura ambiente para óxidos de hierro < 10 nm de tamaño, por ejemplo, los óxidos de hierro del suelo. La relajación súper- paramagnética se puede anular reduciendo la temperatura y por consiguiente incrementando τ. Las

partículas súper paramagnéticas usualmente estarán ordenadas por debajo de una temperatura bloqueadora, T_B, que es:

$$T_B = \frac{K_{eff} \cdot V}{25\ k} \quad (3.24)$$

El espero magnetismo (Fig. 3.23d) es una propiedad de algunos materiales amorfos o pobremente ordenados que tienen enlaces metal-O-Metal que, si el metal tiene un momento magnético, puede soportar reacciones de supe intercambio

3.6.3.3 Comportamiento Magnético de los Óxidos de Hierro

La mayoría de los datos para esta sección fueron procede de Murad y Johnston (1987), Murad (1988) y Coey (1988). El tipo principal de interacción magnética entre los iones Fe de sitios adyacentes de un sólido es la interacción de intercambio electrostática; esto tiende a causar la alineación paralela o antiparalela de los espines. En los óxidos de hierro, los iones Fe^{+3} están rodeados de iones O^{+2} o de OH^-, por lo que las reacciones de intercambio proceden por medio del ligando interventor. Este proceso se denomina *superintercambio*. Los electrones desapareados en los orbitales e_g de los iones Fe^{+3} interactúan magnéticamente con los electrones de los orbitales p de los iones O^{-2} y, siempre que el catión y el ligando estén lo suficientemente cerca para permitir el acoplamiento de sus electrones, se produce un efecto de acoplamiento de la cadena que pasa a través el cristal (percolación). Las constantes de intercambio dependen de la longitud del enlace del Fe-O y, sobre todo, del ángulo de enlace. Las interacciones de intercambio son fuertes cuando el ángulo de enlace del Fe^{+3} es de 120-180 ° y mucho más débil cuando estos ángulos son de 90°, como es el caso de las caras compartidas del octaedro de FeO_6 (Coey, 1988). Los tipos de reacciones de intercambio de los óxidos de hierro figuran en la Tabla 3.10. Las interacciones de superintercambio de los óxidos Fe^{+2} tienen una dependencia similar con el ángulo de enlace. Donde están presentes juntos el Fe^{+2} y el Fe^{+3}, así como en

la magnetita, puede ocurrir la deslocalización del electrón entre el Fe^{+2} y el Fe^{+3} en un lugar adyacente.

Tabla 3.10 interacciones de intercambio en óxidos de hierro

Ion pair	*Fe-O-Fe bond angle*	*Type of interaction*
Fe^{3+}-Fe^{3+}	90°	weak antiferromagnetic
	120°	strong antiferromagnetic
Fe^{2+}-Fe^{2+}	90°	weak antiferromagnetic
	120–180°	strong antiferromagnetic

Fuente: "the iron Oxides: Structure, Properties, Reactions, Occurrences and Uses", R.M. Cornell, U. Schwartzman

Las propiedades magnéticas de los óxidos de hierro se pueden determinar mediante la espectroscopia de Mossbauer, difracción de polvos con neutrones y magnetometría. Los parámetros característicos son el momento magnético, la permeabilidad, la magnetización de saturación, las constantes de anisotropía magnética y el B_{hf} (Tabla 3.10).

Tabla 3.11 Propiedades magnéticas de los óxidos de hierro

Oxide	*Temperature*§ *K*	*Magnetic structure*	*Saturation Magnetization* σ_s *at 300 K* $Am^2 kg^{-1}$ $	*Anisotropy Constant* K_{eff} Jm^{-3}	*Magneto-Restriction Constant* λ	*Magnetic hyperfine field* B_{hf} *295 K*	*4 K*
Goethite	400 T_N	antiferromagnetic	0.01–1	10^3	=	38.2	50.6
Lepidocrocite	77 T_N	antiferromagnetic	–	–	–	–	46
Akaganéite	290 T_N	antiferromagnetic	–	–	–	–	48.2
δ-FeOOH	440–460 T_N	ferrimagnetic	7–20	–	–		
Feroxyhyte	455 T_C	ferrimagnetic				–	59
HP FeOOH	470 T_N	antiferromagnetic			–		
Ferrihydrite	~350 T_N *	speromagnetic		10^5	=	–	47–50
Bernalite[c]	~427 T_N	weakly ferromagnetic	–	–	–	43.1	~56.0
Hematite	956 T_C 260 T_M	weakly ferromagnetic antiferromagnetic	0.3	$1–6 \cdot 10^4$	$8 \cdot 10^{-6}$	51.8	54.2
Magnetite	850 T_C 120 Verwey transition	ferrimagnetic	92–100	$10^4–10^5$	$35 \cdot 10^{-6}$		
Maghemite	820–986 T_C	ferrimagnetic	60–80	10^5	$35 \cdot 10^{-6}$	50	52.6
ε-Fe_2O_3	1026 T_N	antiferromagnetic	–		–		–
$Fe(OH)_2$	34 T_N	planar antiferro-magnetic	–	–	–		
Wüstite	203–211 T_N	antiferromagnetic					

§ T_N: Néel temperature; T_C: Curie temperature; T_M: temperature of Morin transition
$ $Am^2 kg^{-1}$ is identical to $J T^{-1} kg^{-1}$; c) McCammon et al. 1995; De Grave et al.1999; * 2-line; Seehra et al. 2000

Fuente: "the iron Oxides: Structure, Properties, Reactions, Occurrences and Uses", R.M. Cornell, U. Schwartzman

El origen del campo magnético hiperfino (B_{hf}) en los óxidos de hierro es de la polarización de los electrones internos s por los propios electrones 3d del átomo. Contribuciones menores también vienen de la polarización de los electrones s por los electrones 3d de los cationes vecinos y del momento dipolar del espín de los propios electrones 3d. Por debajo de T_N o T_C, óxidos de hierro se someten a la magnetización espontánea. El B_{hf} aumenta rápidamente a medida que la temperatura cae por debajo de esta temperatura de ordenamiento y a temperaturas suficientemente bajas se acerca al valor de saturación, es decir, el valor máximo obtenible a 0°K. La magnitud del campo hiperfino de saturación puede proporcionar una estimación del grado del carácter covalente del sólido). El B_{hf} disminuye cuando ingresan a la estructura cationes diamagnéticos, tales como el Al. Esto se puede explicar sobre la base de un mecanismo de supertransferencia: a medida que aumenta el número de trayectorias de Al-O-Fe, disminuye la densidad de supertransferencia 3d-espin en nivel externo s de los núcleos de hierro, y, por lo tanto, el campo hiperfino total. La disminución del B_{hf} para los diversos óxidos de Fe es de alrededor de 3-4 T x 10^{-2} Al/ (Fe + Al).

3.6.4 Color

3.6.4.1 Generalidades

Los procesos responsables de los colores de los óxidos de hierro son la absorción y dispersión de la luz. Los tonos rojos y amarillos de los óxidos de Fe^{+3} son el resultado de la absorción de la luz en el intervalo azul-verde del espectro visible. Donde la absorción es mucho mayor que la dispersión sobre toda la región visible, los óxidos de hierro son de color negro; los pigmentos coloreados dan lugar a una mezcla de dispersión y absorción en este intervalo. El color verde de la bernalita se considera que se origina como resultado de la falta de contacto entre las cara del octaedro; sólo existe contacto entre los vértices y por lo tanto no se produce la absorción en la región azul-verde.
Los colores de los óxidos de hierro se pueden caracterizar por sus curvas de reflectancia espectrales o por la función de remisión Kubelka-Munk.

Tabla 3.12 algunas propiedades ópticas de los óxidos

Colour (Munsell)	*Oxide*	*Refractive index*	*Other*
Yellow-Brown 7.5YR-10YR	Goethite at 850 nm	N_x = 2.185 N_y = 2.292 N_z = 2.304 N_{ave} = 2.36	Anisotropic§ Extreme disperison Pleochroic&
Orange 5YR-7.5YR	Lepidocrocite	N_x = 1.94 N_y = 2.20 N_z = 2.51	Anisotropic Weak dispersion Pleochroic
Bright red R-2.5YR	Hematite at 689 nm	N_0 = 2.98 N_e = 2.75 N_{ave} = 2.87	Strongly birefringent$ Strong dispersion
Black	Magnetite	2.42	Isotropic
Black	Wüstite	2.32	Isotropic

§ Most minerals polarise light that passes through them, i.e. show anisotropic behaviour
$ Birefringence–the maximum difference between the refractive indices of a mineral
& Pleochroism–exhibits two different colours upon rotation of the stage of the polarising microscope

Fuente: "the iron Oxides: Structure, Properties, Reactions, Occurrences and Uses", R.M. Cornell, U. Schwartzman

Las propiedades ópticas más importantes de los óxidos de hierro como pigmentos son la dispersión de la luz y (sobre todo) los coeficientes de absorción. Estas propiedades, a su vez determinan el poder cubriente y poder de coloración del pigmento, que son importantes tanto para la industria de la pintura como para las ciencias de la tierra. Los dos coeficientes dependen del tamaño de partícula y el índice de refracción. Este último depende de la longitud de onda de la luz y, en el caso de los óxidos de hierro anisotrópicos, en la fuente luminosa y la dirección de visualización; los óxidos de hierro aciculares tienen tres índices de refracción diferentes en cada longitud de onda (Tabla 3.12). Los coeficientes de dispersión y absorción de la goetita y de la hematita varían con la longitud de onda y también de una muestra a otra, lo más probablemente debido a las variaciones en tamaño y morfología de los cristales, Información sobre las propiedades ópticas de los óxidos de hierro se obtiene con el microscopio de polarización.

Como un pigmento, cada uno de óxido de hierro tiene un tamaño de partícula óptimo que es aquel con la sección transversal máxima de dispersión. Este tamaño de partícula óptimo es menor, cuanto mayor sea el índice de refracción del mineral. Para la hematita, el tamaño correspondiente al máximo de dispersión/sección transversal de absorción es de 1 µm. A medida que disminuye el tamaño de partícula, la sección de dispersión relativa cae a cero y se nivela al mismo valor la sección transversal de absorción relativa. Como resultado, las partículas muy pequeñas de hematita son transparentes.

Existe una variedad de sistemas utilizados para cuantificar el color y para ayudar en la comparación de colores, dos de los más importantes son el sistema CIE-Lab y la clasificación de color Munsell. Los detalles de estos sistemas se dan en Wyszecki Y Estilos (1982) y Heine & Volz (1993). Muy brevemente, los sistemas CIE se basan en el principio de tricromaticidad porque el ojo humano responde a sólo tres componentes de los colores correspondientes a los valores tri-estimulos de X, y y Z. Los valores tri-estimulos se pueden calcular a partir de los espectros de reflectancia y se pueden convertir matemáticamente a coordenadas para crear un color uniforme en el espacio. En el sistema CIE-LAB estas coordenadas cartesianas son L* (luminosidad o valor), a* (rojizo-verduzco) y b* (amarillento-azulado). Se puede ser expresada diferentes colores en términos de L*, a* y b*.

Se disponen de instrumentos para la medición rápida de L, a, y b *, incluso en el campo. La saturación de color está dado por Va * 2 + b * 2 y el tono por el arctan (b*/a*). La Fig. 5.3 (a la izquierda) demuestra que se pueden diferenciar el color espacial a * -b *de las goethitas, lepidocrocitas y hematitas sintéticas. Es obvio que las hematitas se separan de las goetitas por su color rojizo significativamente mayor (a *) y menor tono amarillo (b), pero esto también es cierto para las lepidocrocitas, aunque en menor medida. El cambio de color durante la conversión a 95°C de la ferrihidrita, línea 2, a goethita a pH 12,2 y a hematita a pH 7,5 también se puede seguir de esta manera (Fig 3.24 derecha.): La goethita desarrolla su color amarillo esencialmente paralela al eje b, mientras que con la hematita, el color se mueve más, tanto en las direcciones

del amarillo y rojas. A pHs intermedios los colores intermedios varian entre el rojo y amarillo. Un ejemplo de la utilización de b * para cuantificar la cantidad de óxidos de Fe en suelos.

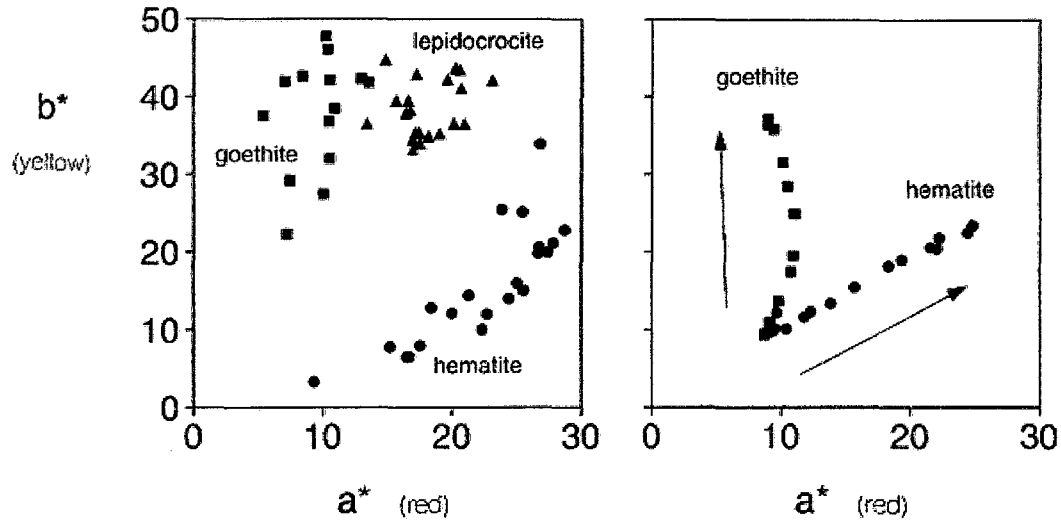


Fig. 3.24 Izquierda: La colocación de varias goetitas (G), lepidocrocitas (L) y hematitas (H) sintéticas en el espacio de color CIE L*a*b* color. Derecha: Desarrollo de a* y b* en el espacio de color CIE L*a*b* durante la transformación de la ferrihidrita a goetita o hematita (punto de partida común), respectivamente.

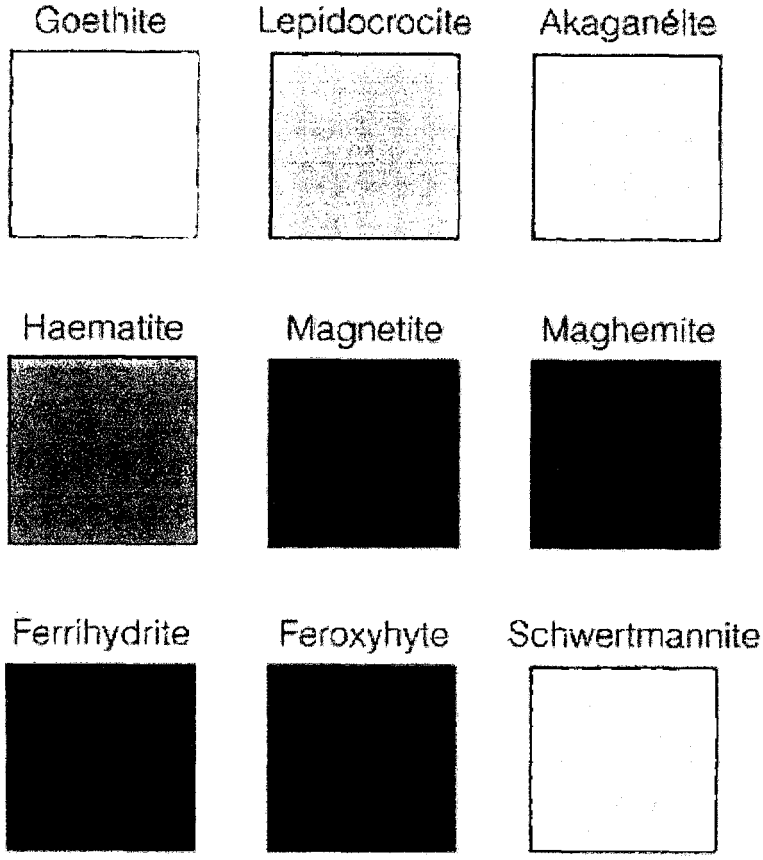
Fuente: "the iron Oxides: Structure, Properties, Reactions, Occurrences and Uses", R.M. Cornell, U. Schwartzman

En el suelo y otras ciencias de la tierra, el color se mide comúnmente mediante el sistema de clasificación de colores Munsell. Este sistema define el color en términos de tonalidad H (posición del color en el espectro), croma C (la pureza de la tonalidad que va desde el gris al color puro) y el valor V (la luminosidad del color en una escala que va desde el negro a blanco). Las medidas de reflectancia se pueden convertir en parámetros o coordenadas de los diferentes sistemas de medición característicos.

3.6.4.2 Colores

Los óxidos de hierro son responsables de los colores vivos de muchas rocas y suelos. El típico color amarillo-rojo de los colores rojo púrpura de las llamadas capas rojas se debe a la hematita. La fuerte influencia de la hematita en el color del suelo se refiere en varios idiomas y aparece en los términos de tierras rojas, terra rossa y krasnozems.

A simple vista, la goethita y la akaganeita aparecerán de color amarillo-marrón, la lepidocrocita naranja y la hematita generalmente rojo (placa "A"). Ferroxihita y ferrihidrita son de color marrón rojizo oscuro, maghemita marrón a marrón rojo y magnetita y wustita son de color negro.



Placa "A" colores de los óxidos de Fe^{+3}

Fuente: "the iron Oxides: Structure, Properties, Reactions, Occurrences and Uses", R.M. Cornell, U. Schwartzman

La Tabla 3.23 contiene el rango de colores de ocho óxidos de hierro en los dos sistemas de color más comunes, Munsell y CIEL*a*b* (ver Fig. 3.24, izquierda). Esta tabla fue compilada a partir de mediciones con el cromametro de 165 muestras sintéticas. Esto demuestra que la hematita tiene el tono promedio más rojizo, mientras que la ferroxihita, ferrihidrita, akaganeita, lepidocrocita, maghemita, schwertmanita y goetita exhiben tonos cada vez más amarillos. Los tonos más rojos de la hematita y, en menor medida, de la ferroxihita se deben a las caras compartidas del octaedro, cuya distancia Fe-Fe es sólo de 0,29 nm. Esto aumenta fuertemente las transiciones del par de electrones. Por el contrario, los otros minerales contienen sólo los bordes y vértices compartidos

de los octaedros y los centros de Fe -Fe tienen una distancia de 0,30-0.33 y 0.35 nm, respectivamente y esto conduce a tonos más amarillos. La magnetita y la magnetita parcialmente oxidada son casi negras o negras porque la estructura contiene Fe^{+2} y Fe^{+3} que causa la transferencia de carga de inter-valencia (IVCT, intervalence charge transfer).

Tabla 3.13 Tonos de Munsell, valor y colores cromo y CIE L*C*H0 de óxidos de Fe sintéticos (medio, mínimo - máximo). N = número de muestras.

	N	*Hue*	*Value*	*Chroma*	*L**	*C**	*H°*
Akaganéite	8	5.4 YR	3.9	5.8	40	35	63
		4.4 YR–8.0 YR	2.8–5.0	4.4–6.9	29–51	25–43	55–71
Ferrihydrite	10	4.4 YR	3.8	4.7	39	27	57
		2.8 YR–5.5 YR	2.3–5.4	1.9–6.6	23–56	10–39	44–63
Feroxyhite	11	3.9 YR	3.8	5.9	39	34	56
		1.5 YR–5.4 YR	3.4–4.7	4.2–7.0	35–48	24–41	45–63
Goethite	54	0.5 Y	6.1	7.1	63	47	80
		8.1 YR–1.6 Y	4.9–6.9	6.2–9.6	51–71	41–62	72–84
Hematite	44	0.3 YR	3.6	3.6	37	29	42
		3.5 R–4.1 YR	2.4–4.4	2.4–4.4	25–45	9–42	21–57
Lepidocrocite	26	6.7 YR	5.5	8.3	57	50	68
		4.9 YR–7.4 YR	4.6–5.9	7.3–9.9	47–61	45–60	63–70
Maghemite	7	8.3 YR	3.1	3.2	32	20	68
		6.2 YR–9.4 YR	2.5–3.6	2.5–4.1	25–37	15–24	61–72
Schwertmannite	5	8.8 YR	6.2	7.9	64	50	75
		7.7 YR–9.2 YR	5.6–6.5	7.3–9.1	58–66	45–58	71–77

Fuente: "the iron Oxides: Structure, Properties, Reactions, Occurrences and Uses", R.M. Cornell, U. Schwartzman

La goethita, hematita, lepidocrocita y ferrihidrita se pueden distinguir sobre la base del tono y cromo (Fig. 3.25): la hematita es siempre más rojo que 4,1 YR y la goetita es más amarilla que 8,1 YR. La ferrihidrita y lepidocrocita tienen tonos intermedios y están separados por el cromo. El color de la maghemita es único debido a valores inferiores a 3,6 y los tonos más amarillo que 6.2 YR. La ferroxihita se superpone a la hematita en el tono y el valor, pero tiene un cromo superior. Sólo la akaganeita con un tono más amarillo que 5.5 YR se puede distinguir de forma fiable desde ferrihidrita. La schwertmannita se puede distinguir de la goetita sólo si es más rojo que 8.1YR.

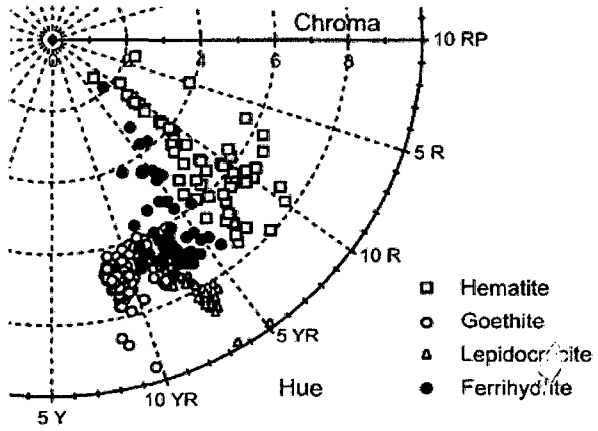


Fig. 3.25 colores Munsell de muestras de hematita, ferrihidrita, lepidocrocita, y goetita sintéticas.

Fuente: "the iron Oxides: Structure, Properties, Reactions, Occurrences and Uses", R.M. Cornell, U. Schwartzman

Dependiendo del tipo de mineral, las muestras individuales se podrán apartar del promedio por 3,8 unidades de tono (hematita), 1,6 unidades de valor (ferrihidrita) y 2,8 unidades de croma (ferrihidrita). Las variaciones en la cristalinidad, forma de la partícula y tamaño, agregación y también sustitución catiónica, causan variaciones en el color de un mineral particular. Las diferencias en *cristalinidad* causan una distribución más amplia de bandas de transición de electrones y por tanto un espectro de absorción menos intenso con un aspecto menos vibrante. Cristales masivos o agregados densos de goetita y hematita absorben fuertemente y así aparecen de color marrón oscuro o negro. Su color específico aparece sólo cuando está pulverizado y la denominada prueba de la raya - marcar el mineral sobre una superficie cerámica áspera - revela este color. Esto también se ilustra con un ejemplo de un taller que produce joyería de hematita con cristales grandes de hematita negra (especularita); las manos del personal que conforman los cristales masivos se manchan de color rojo con el polvo de hematita.

La forma de la partícula también influye en la orientación de partículas hacia la luz incidente. Por ejemplo, las partículas laminares puede absorber a lo largo de un eje cristalográfico, mientras que las partículas esféricas pueden absorber a lo largo de los ejes orientados al azar. Como el espectro de absorción varía con la orientación cristalográfica, esto puede tener un efecto marcado en el color. La hematita acicular, por ejemplo tiene una reflectancia más alta y de ahí

un poder de dispersión más alto en la región de longitud de onda larga del espectro que una partícula más simétrica y, por lo tanto, tiene un tono más amarillo, un factor de luminosidad más alto y una pureza más alta (Fig. 3.26 derecha). Como la relación de aspecto de los cristales de goetita aumenta (es decir, agujas largas, muy delgadas) la muestra desarrolla un tinte verdoso.

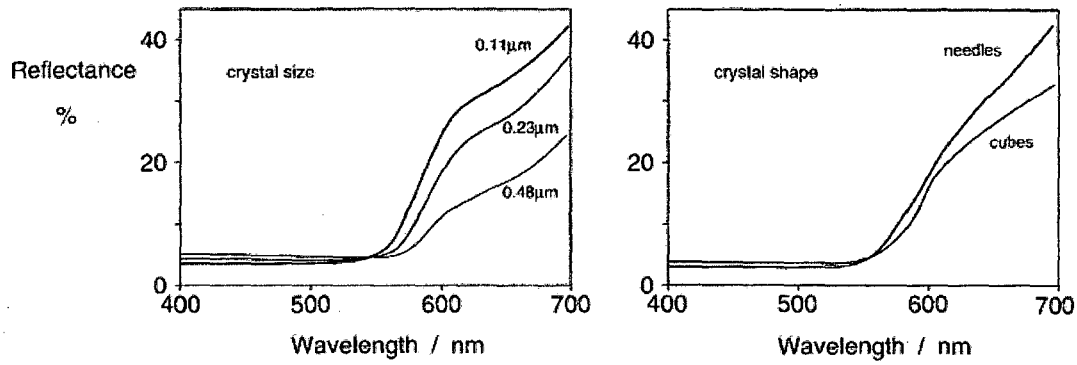


Fig. 3.26 Espectros de reflectancia difusa de hematitas con diferente tamaño de cristal (izquierda) y diferente forma de cristal (derecha).

Fuente: "the iron Oxides: Structure, Properties, Reactions, Occurrences and Uses", R.M. Cornell, U. Schwartzman

La variación de color de polvos con el tamaño de partícula se puede observar en la placa "B". Los cristales de goetita y akaganeita de 0,3 a 1 µm tienen color amarillo y se vuelven más oscuros a medida que disminuye el tamaño de las partículas: a medida que la longitud de las agujas de goetita disminuye de 0,8 a 0,05 µm, el color cambia hacia valores más oscuros y tonos más amarillos. De manera similar, el color de la lepidocrocita cambia de naranja brillante de los cristales más grandes al marrón-anaranjado oscuro de los cristales más pequeños. A medida que aumenta el diámetro de las partículas de hematita desde 0,1-1,0 µm, cambia el tono del color desde el amarillo-rojo al azul-rojo. Para cristales > 5 µm, el componente azul del espectro se incrementa lo suficiente para que los cristales tengan color púrpura. Se ha observado que las suspensiones de hematita con tamaños de partícula < 0,1 µm tienen color naranja, con 0,1-0,5 µm rojo y con color > 1,5 µm púrpura. Correspondientemente, los espectros de hematita muestran un aumento en la reflectancia en el intervalo del rojo con la disminución del tamaño de partícula desde 0,48 a 0,11 µm (Fig. 3.26 izquierda). Las partículas de pigmento de hematita de aproximadamente de 10 nm de tamaño son transparentes cuando se dispersan en un aglomerante de pintura.

La hematita roja se puede convertir en hematita púrpura aumentando el tamaño lo suficiente, por ejemplo, por calentamiento a > 800°C. Existe alguna evidencia de que las asociaciones de cristales laminares pequeños de hematita en agregados orientados (por ejemplo, en capas rojas) también pueden causar un cambio de color hacia el púrpura.

La sustitución de algunos átomos de Fe del cristal con otros metales también puede modificar el color. Los metales de transición añaden sus propias bandas de transición de electrones a los de hierro causando así un desplazamiento hacia el rojo con cantidades crecientes de Cr, Co y Ni y un cambio hacia el verde con el aumento de V y Mn (Fig. 3.27). Por lo tanto, La goetita sustituida con Mn aparece de oliva marrón a negruzco, La goetita-Cr pardusco y la goetita-V verdoso.

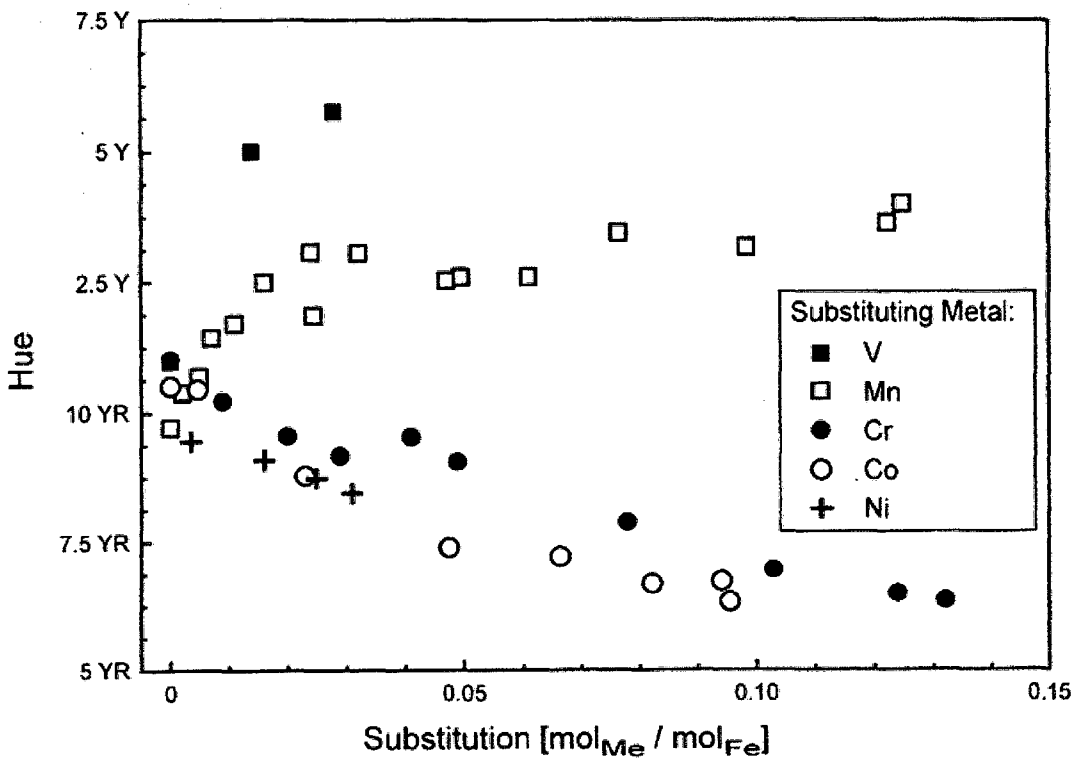
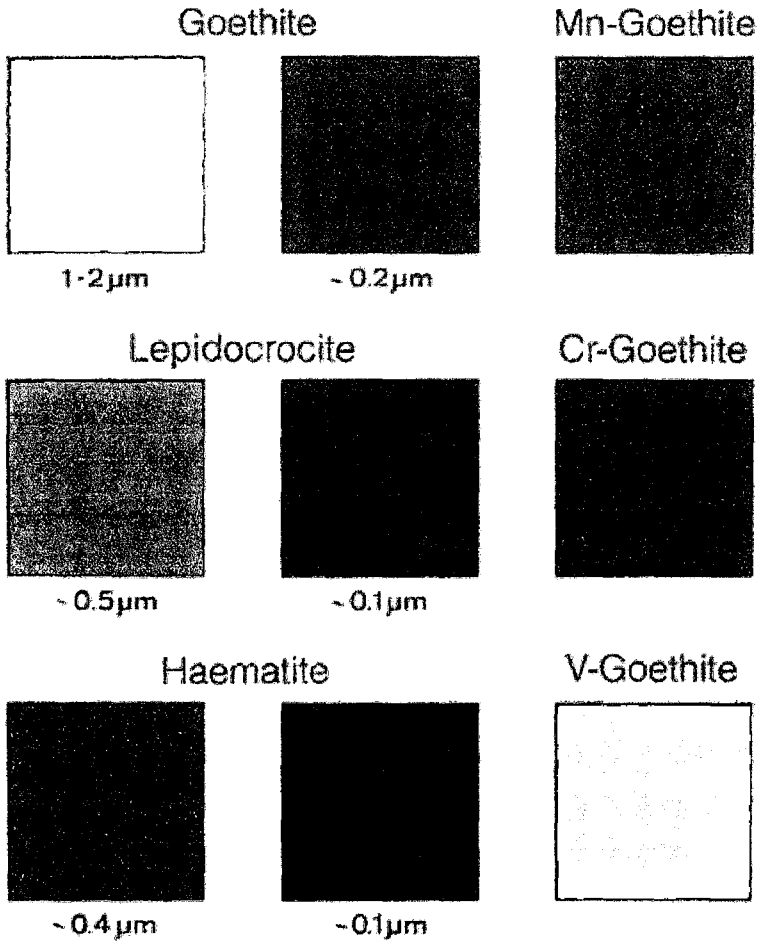


Fig. 3.27 Tono Munsell de la goethita como una función de la sustitución con metales de transición.

Fuente: "the iron Oxides: Structure, Properties, Reactions, Occurrences and Uses", R.M. Cornell, U. Schwartzman

La longitud de onda dominante de la goethita-V disminuye desde 578 hasta 548 nm, mientras que la intensidad de reflexión total disminuye del 36 al 15% a medida que V/(Fe + V) aumenta desde cero a 0,06 (Ver lámina "B"). La

hematita sustituida con Mn tiene color negruzco. En el caso de sustitución con Al, el cambio observado hacia tonos más rojos se debe principalmente a la disminución asociada con el tamaño de partícula. El Al estructural no influye significativamente en el tono y croma de la hematita-Al sintética, aunque los cristales se vuelven más ligeros (aumenta el valor Munsell).



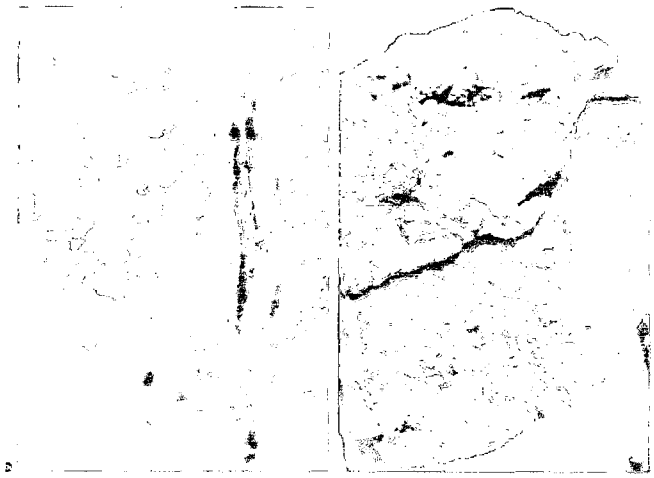
Placa "B" Efecto del tamaño de partícula y la sustitución de cationes sobre el color de los óxidos de Fe^{+3}

Fuente: "the iron Oxides: Structure, Properties, Reactions, Occurrences and Uses", R.M. Cornell, U. Schwartzman

3.6.5 Propiedades del Pigmento

Dos propiedades importantes de los pigmentos de óxido de hierro son poder de coloración y el poder cubriente. El poder de coloración es una medida de la capacidad del pigmento sobre la base de su constante de absorción, para pintar a otras sustancias dispersoras de luz. Todos los óxidos de hierro tienen alto poder de coloración. El poder de coloración de un polvo aumenta a medida

que disminuye el tamaño de partícula y aumenta la distribución del tamaño de partícula. Por ejemplo, se ha observado que el poder de coloración de la magnetita aumenta a pesar de que el tamaño medio de partícula permanece constante; esto se debe a que disminuye la distribución del tamaño de partícula. Los revestimientos son demasiados delgados para ser detectados por DRX, sin considerar los suelos y sedimentos fuertemente de color (véase la placa "C").



PLACA "C"

Fuente: "the iron Oxides: Structure, Properties, Reactions, Occurrences and Uses", R.M. Cornell, U. Schwartzman

El poder teñido o de pigmentación de la hematita es mucho mayor que de la goethita; un pequeño porcentaje de hematita en una mezcla con goetita puede enmascarar el color amarillo de la goethita. Barron y Torrent (1986) desarrollaron los índices enrojecimiento en base a la notación de Munsell de color H, C, V, y el sistema de color CIE. Reflejan perfectamente el contenido de hematita en mezclas de hematita sintética y suelos desferratados (gris) con un máximo de 15% de hematita (saturación por encima de este valor), pero con menos precisión en los suelos hematíticos. La goetita no interfiere. La hematita tiene un mayor poder cubriente que la goetita - 30-60 $m^2 kg^{-1}$ y 15-20 $m^2 kg^{-1}$, respectivamente. Otra propiedad del pigmento es la absorción de aceite en la pintura - 32-52 para el FeOOH y 13-76 para la hematita. El valor exacto depende del método de producción.

3.7. Termodinámica del sistema $Fe-O_2-H_2O$

3.7.1 Generalidades

A menudo es necesario predecir que óxido de Fe se formará bajo un conjunto particular de condiciones y si se producirá un único compuesto o una mezcla. Esta información es importante para la planificación del laboratorio y síntesis industriales y para comprender cómo determinados óxidos de Fe se producen en la naturaleza. Gran parte de la información básica en este campo ha sido obtenida por los geo-científicos.

Una guía clara en cuanto a qué compuesto es termodinámicamente factible bajo cualquier conjunto de condiciones se obtiene a partir del cambio de la energía libre, ΔG, para la reacción bajo consideración. La energía libre o potencial químico es la fuerza impulsora de la reacción y disminuye hasta que el sistema está en equilibrio. Como la tendencia natural es reducir al mínimo el potencial químico, una reacción sólo va en la dirección de los productos si el cambio de energía libre es negativo, es decir, se libera energía y los productos son estables con respecto a los reactivos. En el equilibrio, el cambio de energía libre es cero. Para muchas reacciones químicas, la posición de equilibrio está tan lejos a la derecha que para todos los efectos prácticos, se puede considerar que la reacción ha terminado.

Para calcular el cambio total de energía libre de una reacción, ΔGr, es necesario conocer la energía libre estándar molar de formación, ΔG_f^0, de cada componente involucrado, es decir, la energía requerida para formar un mol de una sustancia a partir de sus elementos estables en condiciones estándar. Para un sólido, el estado estándar se refiere a una sustancia pura en su forma más estable bajo condiciones de referencia de presión y temperatura, por lo general 0,1 MPa y 25°C (298,15°K)

El cambio de energía libre estándar que acompaña a una reacción química es la diferencia entre la suma de las energías libres de formación de los productos menos la suma de los de los reactivos, es decir,

$$\Delta G_r^0 = \Delta G_{f\,prods}^0 - \Delta G_{f\,reacts}^0 \quad (3.25)$$

(3.26)

e.g. for $3\,Fe(OH)_2 \rightarrow Fe_3O_4 + H_2 + 2\,H_2O$

$$\Delta G_r^0 = (-1015.1) + (0) + 2(-238.2) - 3(-486) = -33.8\ kJ\ mol^{-1} \quad (3.27)$$

Lo que indica que a 25°C y 0,1 MPa de presión, el Fe $(OH)_2$ es termodinámicamente inestable y, finalmente, se descompondrán a magnetita, gas de agua e hidrógeno. Tenga en cuenta que las energías libres dependen del coeficiente de la reacción y también que la energía libre de un elemento (H_2) es cero. Como $\Delta G_r^0 = \Delta H^0 - T\Delta S^0$, la energía libre estándar de una reacción isotérmica, se puede calcular a partir de la entalpía estándar libre, ΔH^0 (calor de reacción) y la entropía estándar libre, ΔS^0. La entalpía libre estándar de un elemento en su estado estándar es cero. LA Tabla 3.14 enumera los valores de ΔG^0, ΔH^0 y ΔS^0 de los óxidos de hierro y la Tabla 3.15 los de las especies solubles de Fe, junto con los de una serie de otros compuestos o elementos que intervienen en y por lo tanto se necesitan para calcular los cambios de energía libre de las reacciones que participan en la formación de óxidos de hierro.

3.7.2 Energía Libre Estándar de Reacción y la Constante de Equilibrio

El cambio de energía libre estándar de una reacción se puede relacionar con su constante de equilibrio. Para la reacción,

$$aA + bB \rightleftarrows cC + dD \quad (3.28)$$

Se puede formular el cociente de reacción, a saber.

$$Q = \frac{[C]^c [D]^d}{[A]^a [B]^b} \quad (3.29)$$

Para los que se puede utilizar las concentraciones [ ] o actividades ( ). La actividad es la concentración efectiva de una sustancia en solución. Se refiere al sistema en un estado estándar. Sólo en soluciones diluidas infinitamente son iguales las actividades y las concentraciones. La relación de la actividad de una especie de ion i, a_i , a su concentración, c_i se llama el coeficiente de actividad, γ_i , es decir,

$$\gamma_i = a_i / c_i \quad (3.30)$$

El coeficiente de actividad permite realizar correcciones para la no idealidad de un sistema a usarse. Disminuye a medida que aumenta la fuerza iónica. En soluciones diluidas infinitamente, $a_i = c_i$, es decir, $\gamma_i = 1$.

Tabla 3.14 Energías libres, entalpías y entropías estándar de formación de óxidos de hierro a 0,1 MPa y 298°K

Solid	ΔH_f^0 *kJ mol*$^{-1}$	ΔS_f^0 *kJ mol*$^{-1}$K^{-1}	ΔG_f^0 *kJ mol*$^{-1}$	*Source*
Goethite	–559.3	60.5	–488.6	1
			–488.8	2
			–482.9	3
	–562.9	60.38[0]	–492.1	4
Lepidocrocite			–477.7	5
	–554.6–			11
	–556.4	62.5	–486.3	12[&]
Akaganéite			–752.7	6
	–557.6			11
Ferrihydrite			–699	3
			(–712)	
$Fe(OH)_2$	–569	87.9	–486	7
	–568.8	79.59	–484.2	8
			492	3
Hematite	–824.6	87.4	–742.7	1
	–823.13	90.06	–741.8	8
	–828.2	87.7	–746.2	9
	–826.2	87.4	–744.3	10, 16

Magnetite	−1115.7	146.1	−1012.6	1, 10
	−1118.4	146.6	−1015.1	8
	−1119.5	145.9	−1016.1	9
h-Magnetite			−945.79	17
Maghemite	–	–	−711.14	3
$Maghemite_{tetr.}$	−812.7	–	–	11
	−805.8	87.4	−723.9	13 &;
$Maghemite_{cubic}$	−812.3	–	–	11
	−805.8	91.4	−725.1	13 &;
FeO	−272	59.8	−251	1
	−264.0	–	−243.5	18
Wüstite	−266.3	54.03	−244.6	8
	−272	60.82	−251.74	9
Green Rust*–SO_4	–	–	−3795 ± 15	14
Ditto	–	–	−3669 ± 4	15
Green Rust**–Cl	–	–	−2146 ± 5	14
Green Rust^{+}–CO_3	–	–	−3590 ± 10	14

Fuente: "the iron Oxides: Structure, Properties, Reactions, Occurrences and Uses", R.M. Cornell, U. Schwartzman

Tabla 3.15 Energías libre, entalpías y entropías estándar del Fe soluble y de algunas otras especies (25°C)

Species	ΔH^0 *kJ mol^{-1}*	ΔS^0 *kJ mol^{-1}K^{-1}*	ΔG^0 *kJ mol^{-1}*	*Source*
Fe^{3+}	−49.6	−277	−17.2	6
	−47.75	−293	−10.55	2
			−16.83	3
Fe^{2+}	−89.1	−138	−78.8	2
$FeOH^{2+}$	−324	−29.2	−229.4	2
			−240.2	4
$Fe(OH)_2^{+}$	–	–	−438	2
$Fe_2(OH)_2^{4+}$	–	–	−467.3	2
$Fe(OH)_4^{-}$	−1050	74	−845	5
			−814.6	1
$FeOH^{+}$	–	–	−277.3	2
H_2O_l			−238.2	2
OH^{-}	−230	−10.75	−157.5	2
H^{+}			0	
H_2	0	130.6	0	2
O_2 g	0	205	0	2
O_2 aq.	−11.7	111	16.32	2
			27.3	
Fe	0	27.3	0	2

Fuente: "the iron Oxides: Structure, Properties, Reactions, Occurrences and Uses", R.M. Cornell, U. Schwartzman

La relación entre la energía libre total de la reacción y el cociente de reacción está dada por (R = constante universal de los gases; T = temperatura absoluta);

$$\Delta G_r = \Delta G_r^0 + RT\ln Q \quad (3.31)$$

En el equilibrio, $\Delta G_r = 0$ y el cociente de reacción Q se convierte en la constante de equilibrio termodinámico, K. Por lo tanto, en el equilibrio,

$$\Delta G_r^0 = -RT\ln K \quad (3.32)$$

Esta relación permite que se calcule ΔG° de una reacción a partir de la constante de equilibrio determinado experimentalmente. Alternativamente, si K es difícil de medir experimentalmente (como, por ejemplo, en el caso de ciertos productos de solubilidad) la misma expresión se puede usar para obtener K a partir de ΔG°.

La constante de equilibrio depende de la temperatura a la que se produce una reacción, pero a cualquier temperatura dada, es independiente de la presión.

Si se conocen las entalpías estándar de los reactivos y productos de una reacción, la constante de equilibrio para la reacción a una temperatura diferente de la del estado estándar se puede calcular usando la ecuación de van't Hoff, es decir.

$$\frac{d(\ln K)}{dT} = \frac{(\Delta H^0_{prods} - \Delta H^0_{reacts})}{RT^2} \quad (3.33)$$

T es la temperatura de la reacción. La forma lineal de la ecuación es,

$$\ln\frac{K_T}{K_{T^0}} = \frac{(\Delta H^0_{prods} - \Delta H^0_{reacts})}{R}\left(\frac{1}{T^0} - \frac{1}{T}\right) \quad (3.34)$$

T^0 es la temperatura del estado estándar. Esta aproximación se mantiene en un rango estrecho de temperaturas donde se puede suponer que ΔH es independiente de la temperatura. Cuando ΔH depende de la temperatura, se puede evaluar a partir de la capacidad de calorífica, C_p, es decir,

$$\Delta H_T = \Delta H_{T_0} + \int_{T_0}^{T} \Delta C_p(T)\,dt \quad (3.35)$$

$\Delta C_p(T)$ es la diferencia entre las capacidades caloríficas de los productos y los reactivos a la temperatura, T. La capacidad de calorífica, C_p, es la velocidad de cambio de entalpía con la temperatura a presión constante. La dependencia de C_p de la T está dada por,

$$C_p = a + bT + cT^{-2} + \ldots \quad (3.36)$$

Donde a, b, c, etc., son constantes. A 298,15°C, la capacidad calorífica estándar, Cp (J mol^{-1} $°C^{-1}$), para los diferentes óxidos de Fe es:

- goethita 74.33 (Diakonov et al., 1994);
- lepidocrocita 76.2 (Diakonov, 1998);
- hematita 103.85 (Hemingway, 1990);
- maghemita 110.3 (tetr.);
- maghemita (cúbico) 104,0 (Diakonov, 1998[a]);
- magnetita 150,31 ± 0,8;
- wustita: 49,98 ± 0,4 (Samsonov, 1982).

Los valores de las constantes se enumeran en la Tabla 3.16

La entalpía de una reacción se puede obtener experimentalmente con la ayuda de la ecuación de van't Hoff mediante la medición de la constante de equilibrio, K, en un intervalo de temperaturas y el trazado ln K contra $1/T^2$ para dar una línea recta cuya pendiente es AH°/R.

Tabla 3.16 coeficientes de la función de la capacidad calorífica de los óxidos de hierro

Oxide	*a*	*b*	*c*	*Temperature range (K)*	*Reference*
Goethite	100.671	-083486.10^{-2}	$-0.21199.10^{7}$	298–500	Diakonov et al.1994
Lepidocrocite	62.205	0.067665	$-0.81564.10^{6}$	298–500	Diakonov, 1998
$Maghemite_{tetr}$	87.5	0.7518		295–700	Diakonov, 1998a
$Maghemite_{cub}$	52.94	0.1713		298–600	Diakonov, 1998a
Magnetite: $Cp = 2659.108 - 2.52153T + 1.36769 \cdot 10^{-3} T^2 - 3.645541 \cdot 10^{4} T^{-0.5} + 2.07344 \cdot 10^{7} T^{-2}$				(290–800K)	(Hemingway, 1990)
Hematite: $Cp = -200.43 - 0.5601T + 1.4464 \cdot 10^{-4} T^2 + 20.680T^{0.5} + 0.6649 \cdot 10^{4} T^{-1}$				(288–950K)	(Robie et al. 1979)

Fuente: "the iron Oxides: Structure, Properties, Reactions, Occurrences and Uses", R.M. Cornell, U. Schwartzman

3.8 Reacciones Redox

El hierro tiene dos estados comunes de valencia, 2+ y 3+, por lo tanto, se deben tomar en cuenta las reacciones de oxidación-reducción (redox) del sistema $Fe\text{-}O_2\text{-}H_2O$. Una reacción redox implica la transferencia de electrones entre especies reaccionantes. Tal reacción se puede dividir en dos reacciones de media celda, que describe una ganancia de electrones y la otra, su pérdida. Por ejemplo, la reducción de Fe^{+3} a Fe^{+2} por el gas hidrógeno,

$$Fe^{3+} + 1/2\ H_2 \rightleftarrows Fe^{2+} + H^+ \quad (3.37)$$

$$a)\ Fe^{3+} + e^- \rightleftarrows Fe^{2+} \qquad E^0 = 0.77\ V \quad (3.38)$$

$$b)\ 1/2\ H_2 \rightleftarrows H^+ + e^- \qquad E^0 = 0.0\ V \quad (3.39)$$

Se puede separar en dos medias reacciones de celda

E^0 es el potencial redox estándar en voltios. Por convención, las reacciones de media celda siempre se escriben como reacciones de reducción.
La energía libre total de la reacción redox se puede calcular utilizando las energías libres estándar para las medias reacciones. Como ΔG^0 para la media celda de hidrógeno es cero y ΔG^0 para los electrones se cancela,

$$\Delta G_r^0 = \Delta G_{Fe^{2+}}^0 - \Delta G_{Fe^{3+}}^0 = -74.29\ kJ\ mol^{-1} \quad (3.40)$$

Las dos medias reacciones de cualquier reacción redox conforman una celda electroquímica. Esta celda tiene una diferencia de potencial estándar, E^0, que es el voltaje de la reacción a 25°C cuando todas las sustancias que intervienen tienen una actividad unitaria. E se refiere a la diferencia de potencial cuando las sustancias no están en el estado estándar. E^0 para una reacción particular se puede encontrar restando una media celda de reacción de la otra y también restando los voltajes correspondientes. Por ejemplo para la reducción de Fe^{+3} a

Fe^{+2} por el H_2, $E^0 = 0,77 - 0 = 0,77$ V. Un ejemplo adicional es la oxidación de Fe^{+2} con el MnO_2 sólido en solución ácida. Las reacciones de media celda son,

$$Fe^{3+} + e^- \rightleftarrows Fe^{2+} \qquad E^0 = 0.77 \text{ V} \tag{3.41}$$

$$MnO_2 + 4\,H^+ + 2\,e^- \rightleftarrows Mn^{2+} + 2\,H_2O \qquad E^0 = 1.23 \text{ V} \tag{3.42}$$

Para que se produzca la reacción total de forma espontánea, el potencial del electrodo debe ser positivo. Para la Ec. (3.43.1)

$$\Delta G_r^0 = -2 \cdot 96.5 \cdot 0.46 = -88.87 \text{ kJ mol}^{-1} \tag{3.43}$$

$$MnO_2 + 4\,H^+ + 2\,Fe^{2+} \rightleftarrows Mn^{2+} + 2\,H_2O + 2\,Fe^{3+} \qquad E^0 = 0.46 \text{ V} \tag{3.43.1}$$

Como la energía electroquímica es simplemente otra forma de energía libre, puede estar relacionada con la energía libre de la reacción ΔG°, por la siguiente relación,

$$\Delta G_r^0 = -nFE^0 \tag{3.44}$$

Donde n es el número de electrones que participan en la reacción y F es una constante denominada Faraday (F = 96500 culombios).

A partir de las Ecs. (3.32) y (3.43), se deduce que E° también está relacionada con la constante de equilibrio de la reacción,

$$E^0 = -\frac{RT}{nF} \ln K \tag{3.45}$$

Para cualquier reacción que se produzca en condiciones distintas a las normales, se utiliza la ecuación de Nernst para calcular el potencial redox E (escrito a menudo como Eh):

$$E = E^0 - \frac{RT}{nF} \log Q = E^0 + \frac{0.059}{n} \log Q \tag{3.46}$$

Para la oxidación del Fe^{+2} con el MnO_2 (3.43.1) la ecuación de Nernst es:

$$E = 0.46 - \frac{0.059}{2} \log \frac{a_{Mn^{2+}} \cdot a_{Fe^{3+}}^2}{a_{H^+}^4 \cdot a_{Fe^{2+}}^2} \quad (3.47)$$

Para la oxidación a pH 5 y con actividades unitarias del sólido MnO_2 y de los cationes se obtiene:

$$E = 0.46 - 0.03 \log \frac{1}{(10^{-5})^4} = 0.14 \quad (3.48)$$

La Ec. (7.8) indica que a medida que se aumenta el pH, la oxidación se hace menos favorable. La ecuación de Nernst también se puede utilizar para predecir qué especies predominarán en una solución a un potencial redox particular. Para el par Fe^{+3}/Fe^{+2} (E^0 = 0,77 V), por ejemplo, en una solución acuosa con Eh = 0,2 V, se tiene

$$0.2\,V = 0.77 - 0.059 \log \frac{a_{Fe^{2+}}}{a_{Fe^{3+}}} \quad (3.49)$$

y $a_{Fe^{+2}}/a_{Fe^{+3}}$ será $10^{9,32}$. A un Eh de 0,2 V, que corresponde a condiciones menos oxidantes, la especie predominante es Fe^{+2}.

El equilibrio no redox se expresan en términos de constantes de equilibrio basado en las actividades, mientras que Eh se da en voltios. Para comparar y combinar el equilibrio redox con otros equilibrios no redox es conveniente usar otro término, pe. pe es el logaritmo negativo de la actividad del electrón sobre la base de la media celda de hidrógeno con actividad redox igual a la unidad. Como pe se expresa en mol L^{-1}, este término permite combinar el equilibrio redox con otros equilibrios y se expresa en términos de una sola constante.

Tome, por ejemplo, el par Fe^{+2}/Fe^{+3}. El potencial redox Del sistema $Fe\text{-}O_2\text{-}H_2O$ controla la relación de Fe^{+2} a Fe^{+3} de acuerdo a la reacción,

$$Fe^{3+} + e^- \rightleftarrows Fe^{2+} \qquad \log K = 13.04 \quad (3.50)$$

por lo tanto

$$\log \frac{a_{Fe^{2+}}}{a_{Fe^{3+}}} - \log e = \log K \quad (3.51)$$

y cuando las actividades de los iones son iguales a la unidad,

$$-\log e = pe = 13.04 \quad (3.52)$$

La reducción del Fe^{+3} ahora se puede combinar con la hidrólisis de Fe^{+3} a Fe $(OH)^{2+}$, es decir,

$$Fe^{3+} + H_2O \rightleftarrows Fe(OH)^{2+} + H^+ \qquad \frac{\log K}{-2.19} \quad (3.53)$$

$$Fe^{3+} + e^- \rightleftarrows Fe^{2+} \qquad 13.04 \quad (3.54)$$

$$Fe(OH)^{2+} + H^+ + e^- \rightleftarrows Fe^{2+} + H_2O \qquad 15.2 \quad (3.55)$$

$K = \frac{a_{Fe^{2+}}}{e^- \cdot a^3_{H^+} \cdot a_{Fe(OH)^{2+}}}$ Y de nuevo cuando las actividades de las Especies de Fe son la unidad, esto se reduce a:

$$pe = 15.2 - pH \quad (3.56)$$

3.8.1 Efecto de los Agentes Complejantes Sobre el Potencial Redox

Tanto el Fe^{+2} como el Fe^{+3} pueden formar complejos con especies que no sean agua o OH^-. La complejación puede causar cambios marcados en el potencial de electrodo de los dos estados de oxidación. La diferencia de los potenciales estándar individuales entre los iones hidratado y complejado está dada por,

$$E^0_{compl} - E^0_{hydr} = \frac{-(\Delta G^0_{compl} - \Delta G^0_{hydr})}{nF} \quad (3.57)$$

y se puede calcular a partir de las constantes de estabilidad para las reacciones de formación de complejos adecuados.

Los potenciales de electrodo estándar, E^0 (V) para algunos quelatos del par redox Fe^{+2}/ Fe^{+3} son:

- 0-fenantrolina, 1,20;
- 2,2'-bipiridilo 1.096;
- agua, 0,77;

- cianuro, 0,10;
- oxalato, -0,01 y
- 8-hidroquinona, -0,15.

En el caso del bipiridilo y del 0-fenantrolina, la quelación aumenta la estabilidad de Fe^{+2} y el potencial del electrodo del par es más positiva que en el sistema acuoso. Por otro lado, con ligandos tales como oxalato, la quelación aumenta la estabilidad de los dos estados de oxidación, pero en mayor grado para el Fe^{+3} debido a su carga superior. Por lo tanto, el potencial de electrodo para el par oxalato/Fe^{+2}/Fe^{+3} + es más negativo que del sistema acuoso.

3.9 Estabilidad de los Óxidos de Hierro

3.9.1 Macrocristales

Los datos de energía libre estándar enumerados en las Tablas 3.14 y 3.15 se pueden utilizar para calcular las estabilidades relativas de los diferentes óxidos de hierro. Los dominios de estabilidad de estos compuestos se representan comúnmente como funciones de dos variables, las más importantes son pH, Eh, temperatura, presión y pO_2. Un diagrama de estabilidad proporciona una guía que compuesto se puede formar bajo condiciones particulares, pero debido a que especialmente a condiciones ambientales, la cinética de transformación de los óxidos de Fe es con frecuencia lenta, se observa la formación de fases metaestables que pueden existir durante largos períodos de tiempo. Los detalles completos de cómo construir estos diagramas son dados por Garrels y Christ (1965). Las constantes de estabilidad y de equilibrio pertinentes para los diagramas pH/Eh se enumeran en las Tablas 3.14, 3.15 y 3.17.

Los diagramas de estabilidad con frecuencia implican el par hematita/magnetita. Las variables utilizadas dependen de si la oxidación de la magnetita a hematita está escrita en términos de O_2 o agua. En un diagrama de temperatura/presión, la hematita es la fase más estable a 640°K y a una pO_2 de 10^{-23} mbar, mientras que a una pO_2 de 1 bar, la estabilidad se extiende hasta 1690°K. Para sistemas acuosos, el diagrama de estabilidad es por lo general

Existe una gran cantidad de datos termodinámicos para la goethita, hematita, magnetita y wustita, pero mucho menos para la maghemita y los otros polimorfos de FeOOH. Diakonov y sus colaboradores han evaluado críticamente los datos experimentales de la literatura y los utilizaron para construir un auto consistente conjunto de propiedades termodinámicas volumétricas y superficiales a 298°K para la goetita ,lepidocrocita y maghemita. Los datos experimentales incluyen calores de solución, mediciones de capacidad calorífica a alta temperatura y entalpías de reacciones de deshidratación a alta temperatura. En algunos casos, la aplicación de los datos se vio obstaculizada por la incertidumbre con respecto a la superficie de los sólidos utilizados por los investigadores anteriores.

Para la lepidocrocita, el valor calculado de ΔH_f^0 = -556,4 ± 2 kJ mol^{-1}, es el promedio de las entalpías calculadas usando los valores experimentales de diferentes autores. En todos los casos, las áreas superficiales de las muestras se estimaron utilizando la información proporcionada sobre el tamaño de los cristales; por lo tanto, las correcciones de las entalpías superficiales son inciertas, Sin embargo, este promedio calculado concuerda bastante bien con el valor medido recientemente de 554.5 kJ mol^{-1} de Laberty y Navrotzky (1998). Diakonov (1998[a]) también proporcionó un conjunto de datos coherentes independientes para tanto las formas tetragonales y cúbicas de la maghemita pero señala que esta es una primera aproximación, ya que, en vista de la dispersión de los datos de entropía (S_f^0 = 71-117 kJ $mol^{-1}K^{-1}$), se utilizó el S_f^0 de la hematita y, además, no había datos fiables de solubilidad a baja temperatura para comprobar el ΔG_f^0. El ΔH_f^0 de Diakonov calculado es algo más alto que el valor experimental obtenido por Laberty y Navrotsky (1998) (Tabla 3.14).

El único valor disponible de ΔG_f^0 para la akaganeita fue calculado por Murray (1979) utilizando los datos de solubilidad de Biedermann y Chow (1966) y parece ser demasiado bajo. El valor medido para ΔH_f^0 (Laberty y Navrotsky, 1998) es comparable con la de los otros óxidos hidróxidos. Ningún dato está disponible por el momento para el δ-FeOOH.

Estas observaciones indican que para algunos óxidos de hierro, no existen valores fiables de energía libre, por lo tanto, los cálculos basados en los datos

Existe una gran cantidad de datos termodinámicos para la goethita, hematita, magnetita y wustita, pero mucho menos para la maghemita y los otros polimorfos de FeOOH. Diakonov y sus colaboradores han evaluado críticamente los datos experimentales de la literatura y los utilizaron para construir un auto consistente conjunto de propiedades termodinámicas volumétricas y superficiales a 298°K para la goetita ,lepidocrocita y maghemita. Los datos experimentales incluyen calores de solución, mediciones de capacidad calorífica a alta temperatura y entalpías de reacciones de deshidratación a alta temperatura. En algunos casos, la aplicación de los datos se vio obstaculizada por la incertidumbre con respecto a la superficie de los sólidos utilizados por los investigadores anteriores.

Para la lepidocrocita, el valor calculado de ΔH_f^0 = -556,4 ± 2 kJ mol^{-1}, es el promedio de las entalpías calculadas usando los valores experimentales de diferentes autores. En todos los casos, las áreas superficiales de las muestras se estimaron utilizando la información proporcionada sobre el tamaño de los cristales; por lo tanto, las correcciones de las entalpías superficiales son inciertas, Sin embargo, este promedio calculado concuerda bastante bien con el valor medido recientemente de 554.5 kJ mol^{-1} de Laberty y Navrotzky (1998). Diakonov (1998[a]) también proporcionó un conjunto de datos coherentes independientes para tanto las formas tetragonales y cúbicas de la maghemita pero señala que esta es una primera aproximación, ya que, en vista de la dispersión de los datos de entropía (S_f^0 = 71-117 kJ $mol^{-1}K^{-1}$), se utilizó el S_f^0 de la hematita y, además, no había datos fiables de solubilidad a baja temperatura para comprobar el ΔG_f^0. El ΔH_f^0 de Diakonov calculado es algo más alto que el valor experimental obtenido por Laberty y Navrotsky (1998) (Tabla 3.14).

El único valor disponible de ΔG_f^0 para la akaganeita fue calculado por Murray (1979) utilizando los datos de solubilidad de Biedermann y Chow (1966) y parece ser demasiado bajo. El valor medido para ΔH_f^0 (Laberty y Navrotsky, 1998) es comparable con la de los otros óxidos hidróxidos. Ningún dato está disponible por el momento para el δ-FeOOH.

Estas observaciones indican que para algunos óxidos de hierro, no existen valores fiables de energía libre, por lo tanto, los cálculos basados en los datos

Existe una gran cantidad de datos termodinámicos para la goethita, hematita, magnetita y wustita, pero mucho menos para la maghemita y los otros polimorfos de FeOOH. Diakonov y sus colaboradores han evaluado críticamente los datos experimentales de la literatura y los utilizaron para construir un auto consistente conjunto de propiedades termodinámicas volumétricas y superficiales a 298°K para la goetita ,lepidocrocita y maghemita. Los datos experimentales incluyen calores de solución, mediciones de capacidad calorífica a alta temperatura y entalpías de reacciones de deshidratación a alta temperatura. En algunos casos, la aplicación de los datos se vio obstaculizada por la incertidumbre con respecto a la superficie de los sólidos utilizados por los investigadores anteriores.

Para la lepidocrocita, el valor calculado de ΔH_f^0 = -556,4 ± 2 kJ mol^{-1}, es el promedio de las entalpías calculadas usando los valores experimentales de diferentes autores. En todos los casos, las áreas superficiales de las muestras se estimaron utilizando la información proporcionada sobre el tamaño de los cristales; por lo tanto, las correcciones de las entalpías superficiales son inciertas, Sin embargo, este promedio calculado concuerda bastante bien con el valor medido recientemente de 554.5 kJ mol^{-1} de Laberty y Navrotzky (1998). Diakonov (1998[a]) también proporcionó un conjunto de datos coherentes independientes para tanto las formas tetragonales y cúbicas de la maghemita pero señala que esta es una primera aproximación, ya que, en vista de la dispersión de los datos de entropía (S_f^0 = 71-117 kJ $mol^{-1}K^{-1}$), se utilizó el S_f^0 de la hematita y, además, no había datos fiables de solubilidad a baja temperatura para comprobar el ΔG_f^0. El ΔH_f^0 de Diakonov calculado es algo más alto que el valor experimental obtenido por Laberty y Navrotsky (1998) (Tabla 3.14).

El único valor disponible de ΔG_f^0 para la akaganeita fue calculado por Murray (1979) utilizando los datos de solubilidad de Biedermann y Chow (1966) y parece ser demasiado bajo. El valor medido para ΔH_f^0 (Laberty y Navrotsky, 1998) es comparable con la de los otros óxidos hidróxidos. Ningún dato está disponible por el momento para el δ-FeOOH.

Estas observaciones indican que para algunos óxidos de hierro, no existen valores fiables de energía libre, por lo tanto, los cálculos basados en los datos

existentes pueden proporcionar solo una estimación del compuesto más estable de un par. Para el par goetita/hematita, existen valores razonablemente precisos, pero la diferencia entre ellos es pequeña y puede verse influida por factores como el tamaño de las partículas. La predicción del ΔG_f^0, del miembro más estable de la par es, por lo tanto, difícil. Una declaración de R.M. Garrels puede, en este contexto, ser de importancia general: "Si un ensamblaje de fases se diferencia por un cambio de energía libre de 8 kJ mol^{-1} o menos, aproximadamente, se puede formar un ensamblaje." La siguiente discusión está, por lo tanto, limitada a casos muy claros donde las predicciones de estabilidad relativa también están de acuerdo con las observaciones de los experimentos de laboratorio y/o en entornos naturales.

Las transformaciones que son termodinámicamente factibles y pueden ser inducidas en condiciones de laboratorio, a menudo no se observan en la naturaleza. Por ejemplo, probablemente como resultado de la cinética lenta, la transformación de la *lepidocrocita* a goetita no ha sido ni observado bajo condiciones ambientales en el laboratorio, ni en suelos sobre una escala de tiempo pedogénico. La transformación de lepidocrocita a hematita o maghemita sólo es posible a altas temperaturas. Lo mismo se aplica a la transformación de la *akaganeita* a goetita más estable, no se ha observado en la naturaleza. La conversión hematita → maghemita es otra transformación que sólo se ha observado en el laboratorio. Los valores de ΔH_f^0 (285°K) para esta transformación se calculado por Diakonov (1998[a]) a partir de datos de la literatura y para el intervalo desde -15,6 ± 3,5 kJ mol^{-1} (datos de Ferrier, 1966) hasta -25,3 ± 0,6 kJ mol^{-1} (Derwent & Zerwecks data, 1937). El valor experimental de -14,1 ± 1,5 kJ mol^{-1} para la maghemita comercial (100% puro) está cerca del extremo inferior de los valores calculados (Laberty y Navrotsky, 1998). Los últimos autores informaron una entalpía de oxidación de la magnetita a hematita de 119,6 kJ mol^{-1}. El hecho de que la *ferrihidrita* línea-2 termodinámicamente inestable es el producto inicial de la hidrólisis rápida de soluciones de Fe^{+3} es una ilustración de las etapas de la ley de Ostwald, es decir, cuando un sólido puede existir como fases tanto cristalinas como poco ordenadas (o amorfa), la fase más soluble, menos ordenada, es la primera en precipitar. Se podría esperar que como la goetita es menos soluble, se debe

formar primero. La precipitación de la fase de mal ordenada se produce, sin embargo, si la energía libre interfacial de su núcleo crítico está suficientemente por debajo de la fase cristalina para compensar la sobresaturación superior. La precipitación preferencial de la ferrihidrita también sugiere que el núcleo crítico estable de ferrihidrita es más pequeño que las dimensiones de la celda unitaria de la goetita y por lo tanto la disposición atómica menos ordenada de la ferrihidrita puede ser energéticamente la más favorable.

El Fe $(OH)_2$ es termodinámicamente inestable con respecto a la magnetita y a otros compuestos Fe^{+3}. Puede, sin embargo, existir como una fase mestable por períodos limitados. La *Wustita*, FeO, sólo es estable a temperaturas superiores a 570°C. A temperaturas más bajas se desproporciona a FeO y Fe_3O_4. La Figura 3.28 muestra los dominios de estabilidad de la wustita, hierro y magnetita como una función de la temperatura y contenido de oxígeno. Los límites de fase de la wustita a altas presiones han sido establecidos por Stolen y Gronvold (1996) y la termodinámica del sistema FeO a alta presión, fue investigada por Haavik y otros (2000).

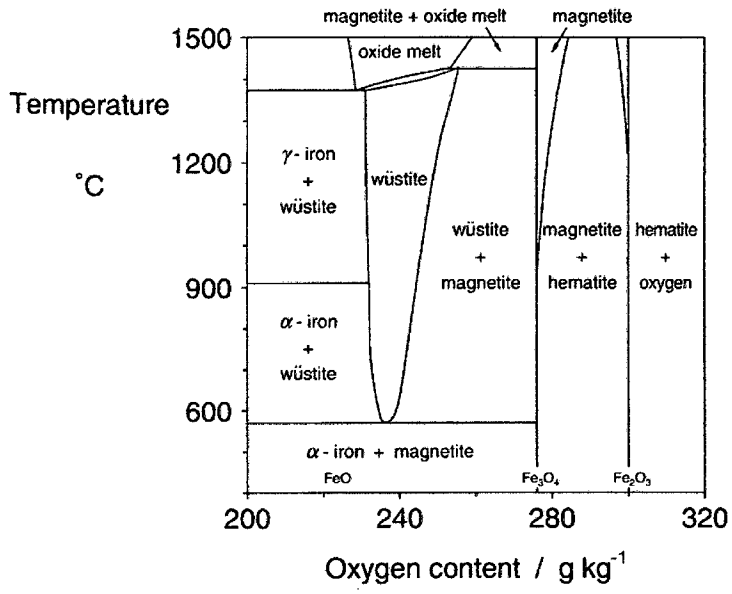


Fig. 3.28 Diagrama de fases del sistema Fe-O

Fuente: "the iron Oxides: Structure, Properties, Reactions, Occurrences and Uses", R.M. Cornell, U. Schwartzman

Tanto los datos termodinámicos como experimentales indican que dos de las fases más estables de los óxidos Fe^{+3} son la goetita y la hematita. Ha existido una considerable controversia sobre cuál de estas fases es la más estable. En

condiciones ambientales, como por ejemplo, en entornos superficiales, la goetita parece ser más estable que la hematita. Esta observación, sin embargo, sólo se aplica a los cristales masivos más raros. A partir de la consideración de todos los datos disponibles relativos a los calores de disolución, Diakonov et al. (1994) derivaron un "mejor" valor de la entalpía estándar de formación de la goetita, $\Delta H^0_{f(298)}$ de -562,9 ± 1,5 kJ mol^{-1} y una energía libre de Gibbs estándar de formación, $\Delta G^0_{f(298)}$ de 492,1 ± 1,5 kJ mol^{-1}. A partir de los datos de Ferrier (1966), también calcularon "mejores" valores de la entalpía estándar de la reacción de deshidroxilación de la goetita a hematita en presencia de agua líquida y gaseosa como $\Delta H^0_{f(298)}$ = 13,6 ± 3,5 kJ mol^{-1} y 57,1 ± 3,5 kJ mol^{-1}, respectivamente.

La Figura 3.29 muestra los campos de estabilidad de la goetita y hematita como función de la temperatura y la presión del agua utilizando datos de varias fuentes. El gráfico muestra claramente que a medida que la temperatura aumenta, el campo de estabilidad de la hematita se ensancha. El campo de estabilidad de la goetita se incrementa a medida que aumenta la P_{H_2O}. A P_{H_2O} = 0, la temperatura de equilibrio es de 100°C y aumenta a 300°C a P_{H_2O} = 2 MPa.

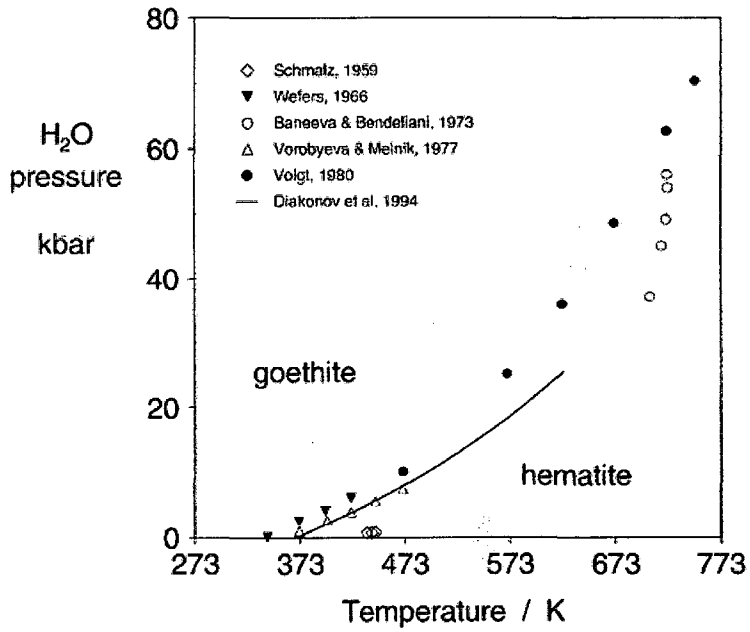


Fig. 3.29 Campos de estabilidad de la goetita y hematita como una función de la temperatura y la presión del H_2O.

Fuente: "the iron Oxides: Structure, Properties, Reactions, Occurrences and Uses", R.M. Cornell, U. Schwartzman

Robins (1967) representa los dominios de estabilidad de estos dos óxidos como una función de la temperatura, pH y [Fe^{+3}]. La hematita predomina sobre el intervalo de pH 0-3 a temperaturas por encima de 150-200°C; el campo de estabilidad de hematita se amplía cuando se incrementa [Fe^{+3}].

Hasta ahora el análisis del equilibrio goetita/hematita se refiere a sistemas acuosos donde la actividad del agua (es decir, la humedad relativa), a_{H_2O}, es la unidad. En muchos casos, sin embargo, la actividad de agua puede ser < 1. Esto se aplica a suelos y sedimentos donde a_{H_2O} puede disminuir por la unión de agua en los poros. Al considerar la reacción deshidroxilación,

$$2\ \alpha\text{-FeOOH} \rightarrow \alpha\text{-}Fe_2O_3 + H_2O \quad (3.58)$$

Tardy y Nahon (1985), por lo tanto, introdujeron la a_{H_2O} como una variable. Cuando los dos óxidos están en equilibrio, el valor de esta variable está dada por,

$$\log a_{H_2O} = 2 \log {}^*K_{so,Gt} - \log {}^*K_{so,Hm} \quad (3.59)$$

y, por lo tanto, depende de los valores elegidos para K_{SO} .

Trolard y Tardy (1987) calcularon una actividad de equilibrio de agua de 0,6 a 5°C, 0,78 a 15°C, 0,88 a 25°C y 0,9 a 40°C, aproximadamente. A temperaturas más altas, la hematita debe ser la fase estable incluso a una a_{H_2O} unitaria. La confirmación experimental de la importancia de la humedad relativa sobre la dirección de la reacción es proporcionada por el trabajo de Torrent et al. (1982). Este estudio también demostró que a una a_{H_2O} < 1, la transformación de la ferrihidrita en fases más estables es muy lenta.

3.9.2 Efecto del Tamaño de Partícula y de la Sustitución con Al

Como se explicará, las relaciones energéticas también están influenciadas por las propiedades superficiales, que se deben tener en cuenta cuando los cristales son más pequeños de 1 µm (Tabla 3.18). Langmuir (1971) calculó el $\Delta G^0_{r(298)}$ en el agua líquida en función del tamaño de partícula, utilizando los valores calor diferencial de solución (como una función del área superficial del

óxido) y las mediciones de la tercera ley de entropía. Derivó la relación (d = dimensión de cristal en μm),

Tabla 3.18 propiedades termodinámicas superficiales Aparentes de la goetita y hematita a 298.15°K.

Solid	*H [Jm^{-2}]*	*S [mJm^{-2}K^{-1}]*	*G [Jm^{-2}]*
Goethite	1.55	0.5	1.400
Hematite	1.100	0.5	0.950

$$\Delta G^{0}_{r(298)}\,(\mathrm{kJ\ mol^{-1}}) = 2.28 \pm 2.51 - \frac{0.342}{d_{Gt}} + \frac{0.163}{d_{Hm}}$$

Fuente: "the iron Oxides: Structure, Properties, Reactions, Occurrences and Uses", R.M. Cornell, U. Schwartzman

Naturalmente, este resultado dependerá del valor utilizado para ΔG^{0}_{r} de los óxidos masivos (Tabla 3.14). Se muestran gráficos de $\Delta G^{0}_{r(298)}$ como una función del tamaño de partícula en la Figura 3.30. Sugieren que cuando los cristales de goethita son > 1 μm y los de la hematita son < 1 μm, la hematita se debe transformar a goethita. Si los cristales de dos óxidos tienen igual tamaño, la hematita es menos estable con un tamaño mayor y la goethita es menos estable por debajo de un tamaño de partícula de alrededor de 0,08 um. Por último, si la hematita es > 1 μm y la goethita < 1 μm, la goethita es más estable a un tamaño de partícula de 0,15 μm, aproximadamente. Estas predicciones sobre las estabilidades de los dos óxidos, sin embargo, no están de acuerdo con las observaciones experimentales in situ. Independientemente de los tamaños de los cristales, la transformación de goethita a hematita en condiciones ambientales no se ha observado, ni tampoco la transformación inversa. El enfoque de Langmuir, por lo tanto, parece requerir un mayor desarrollo antes de que pueda ser utilizado como una herramienta predictiva. Experimentos a largo plazo para probar si esta transformación se produce no se han realizado.

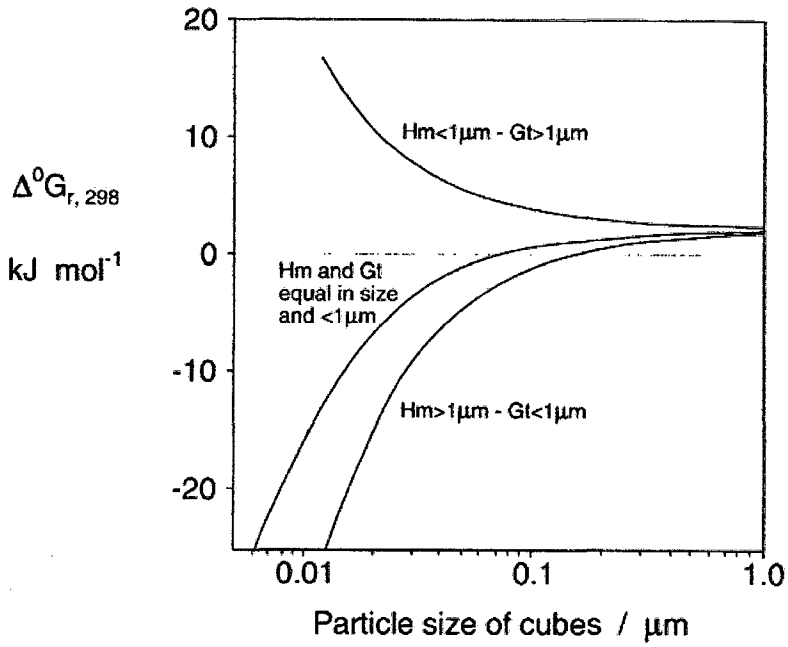


Fig. 3.30 Efecto del tamaño de partícula sobre la energía libre de Gibbs de la reacción 2 goethita (Gt) → hematita (Hm) + H_2O a 25°C.

Fuente: "the iron Oxides: Structure, Properties, Reactions, Occurrences and Uses", R.M. Cornell, U. Schwartzman

Utilizando el log del producto de solubilidad Kso calculado para la goethita cristalizada de -42,4 ± 0,4 y los valores recalculados (a partir de datos de investigadores anteriores) de la energía libre superficial de 1400 ± 200 mJ m^{-2} para la goethita y de 950 ± 200 mJ m^{-2} parra la hematita, Diakonov y otros (1994) concluyeron que la goethita de grano grueso es relativamente estable en la presencia de hematita hasta una temperatura de 40°C. A 25°C, la goethita debería ser relativamente estable frente a la hematita de grano grueso hasta un tamaño de partícula de 150 nm, una situación que a menudo se produce en los sistemas naturales. Los estudios experimentales para determinar la solubilidad de equilibrio de la goethita y hematita de grano fino a 85°C en agua líquida demostraron que la goethita fue inestable con respecto a la hematita de acuerdo con lo anterior.

Tardy y Nahon (1985) y Trolard y Tardy (1987) examinó el efecto de Al para la sustitución de Fe en la estabilidad de goetita y hematita en el rango de temperatura de 5-80 ° C y el rango aH2o 0-1 a una presión total de 0,1 MPa . Se supuso que había una solución sólida ideal entre los miembros extremos respectivos goetita / diáspora y hematita / corindón (Fig. 3.30). Con el fin de

obtener un acuerdo con las observaciones realizadas en los sistemas naturales, utilizaron un nuevo conjunto de valores de log Kso para los diferentes óxidos. El resultado general es que el aumento de la relación molar Al / Fe en los sistemas redujo el campo de estabilidad de Al-hematita y se amplió la de Al-goethita. Esto de nuevo, sin embargo, no está de acuerdo con lo que se ha observado durante la formación de los óxidos de ferrihidrita en síntesis de laboratorio donde el Al en el sistema fuertemente favor a la hematita sobre la goethita, por lo tanto, se prefiere una explicación cinética

3.10 Aplicaciones

3.10.1 Antecedentes históricos

Durante miles de años, los óxidos de hierro se han utilizado como colorantes. El hombre prehistórico se aprovechó de los rápidos de luz rojos amarillos y que se podrían obtener de los depósitos locales de (la llamada) ocre para producir pinturas rupestres y rock. Estos testimonios de culturas milenarias han sido encontrados en asombrosamente diversas regiones; en todas partes, de hecho, cuando se disponía de depósitos adecuados, ocres - la región del Sahara, el centro de Australia, Sudáfrica, sur de Francia, el norte de España, a lo largo de la ruta de la seda de edad y en muchas más áreas. La industria turística moderna de estas regiones se ha beneficiado de los depósitos fortuitos de óxidos de hierro. Hoy en día, miles de personas acuden cada año para admirar y maravillarse con las pinturas rupestres de Lascaux y Altamira y el arte rupestre de los aborígenes australianos y los bosquimanos de África del Sur. Así que muchos turistas llegaron a Lascaux que las cuevas fueron cerradas recientemente al público para proteger las pinturas de la decadencia; ha, por lo tanto, ha producido una copia de tamaño completo de la sala de los toros.

CAPITULO IV
MÉTODOS DE SÍNTESIS DE LA HEMATITA

4.1. Nucleación y Crecimiento de Cristales de Óxidos de Hierro

La formación de óxidos de hierro en sistemas acuosos implica el crecimiento y nucleación de cristales. Se proporciona un resumen breve de estos temas como antecedentes para los métodos de síntesis descritos en este capítulo. Detalles más completos se pueden obtener en los libros de Nielson (1964), Walton (1967) y Mullin (1993).

4.1.1 Nucleación

La nucleación *homogénea* se produce espontáneamente en la masa de la cuando la sobresaturación excede un determinado valor crítico. (Una solución está sobresaturada con relación a un determinado compuesto si el producto iónico de este compuesto excede a su producto de solubilidad.) El requerimiento principal para que ocurra la precipitación es la formación de grupos estables embrionarios de moléculas o iones en la solución, los así llamados núcleos. Estos núcleos embrionarios se forman como resultado de colisiones de iones o moléculas en la masa de la solución antes de la nucleación. Los embriones continuamente se dividen y reforman en trocitos. La estabilidad de un embrión depende de un balance que se establece entre la energía libre necesaria para la creación de una nueva interface, la energía

interfacial o superficial, $\Delta G_{surface}$, y la energía liberada por la formación de enlaces en la masa de la estructura, ΔG_{bulk}. La energía libre de nucleación, ΔG_N es la suma de estas dos energías. Sólo cuando el embrión excede un determinado tamaño crítico, predomina el ΔG_{bulk}. De aquí en adelante, el núcleo crece al disminuir la energía libre. El núcleo crítico, o sea que se reduce el embrión más pequeño que realmente puede continuar creciendo hasta un cristal, lo reduce la energía libre interfacial.

Los parámetros críticos que controlan a la ΔG_N son la energía interfacial del núcleo, $\Delta G_{surface}$, y la sobresaturación de la solución. Como la velocidad de nucleación, J_N, está relacionada con ΔG_N, estos parámetros también influyen en J_N. La velocidad de nucleación es lenta hasta que se logre alcanzar una sobresaturación crítica, como consecuencia de lo cual aumenta rápidamente.

Cuando un sólido puede existir como dos o más fases con solubilidades diferentes (por más soluble, aunque se podría esperar que la fase menos soluble se debiera formar primero porque, para esta fase, la sobresaturación es más alta. Sin embargo, como la velocidad de nucleación depende de la energía interfacial así como también del grado de sobresaturación, la fase más soluble puede precipitar primero, si la energía interfacial del núcleo crítico de esta fase es menor que del núcleo crítico de la fase menos soluble. Como resultado de su solubilidad más alta, el precipitado inicial, sin embargo, posteriormente se puede transformar en la fase menos soluble. Este comportamiento, por el cual primero se forma el polimorfo inestable, o, en otras palabras, los factores cinéticos prevalecen sobre los factores termodinámicos, se conoce como las Leyes de Fases de Ostwald: se produce con frecuencia en el sistema del óxido de hierro.

La nucleación heterogénea se produce cuando la presencia de una fase sólida reduce ΔG_N y de esta manera origina un incremento de J_N. El sustrato puede ser de pequeñas partículas de una fase extraña o de cristales de la fase que está cristalizando (semillas).

La nucleación heterogénea se puede producir en un nivel menor de sobresaturación que es requerida para la nucleación homogénea. La selección de un sólido como un sustrato es primordialmente una variable que está relacionada entre el tipo de estructura y las distancias atómicas, en lugar de la

similaridad química de los dos sólidos. Con una selección adecuada entre la estructura cristalina y el sustrato, la diferencia de la energía libre interfacial entre una determinada cara cristalina y el sustrato es menor que entre la misma cara cristalina y la solución, por lo tanto se acelera la nucleación (diferencia del 20%).

Ejemplos de nucleación tanto homogénea como heterogénea existe en el sistema del óxido de hierro. La goethita precipita directamente desde especies férricas solubles en solución. Su formación, sin embargo, puede ser asistida por la adición de semillas de cristales de goethita al sistema. Como los espaciados interplanares en las estructuras de la goethita y de la hematita son comparables, también se pueden utilizar cristales de hematita como sustrato para la nucleación heterogénea de goethita, dando lugar a la formación a la formación de maclas epitaxiales . En las transformaciones de estado sólido, los núcleos se forman en lugares donde se ha producido el ordenamiento local (por ejemplo para la formación de hematita a partir de ferrihidrita) o en regiones de deformación estructural incrementada (por ejemplo durante la deshidratación de la lepidocrocita a maghemita). En tales casos, la adición de semillas de cristales del producto al sistema no promueve nucleación adicional. Si se puede inducir el ordenamiento local dentro del precursor sólido, sin embargo, se puede promover la nucleación del producto. En el caso de la hematita esto se logra por adsorción de oxalato (un ligando quelante) sobre ferrihidrita (Fischer y Schwertmann, 1975).

4.1.2 Crecimiento de Cristales

Aunque se requiere un determinado grado de sobresaturación para el crecimiento de los cristales, es mucho menor que el requerido para la nucleación. El crecimiento de cristales requiere de varias etapas que incluyen a la difusión de las unidades de crecimiento a la superficie del cristal y a los procesos de difusión y adsorción sobre la superficie misma. La velocidad total de crecimiento es determinada por la más lenta de estas etapas.

El hábito del cristal es controlado por las velocidades de crecimiento de las diferentes caras. Tienden a persistir aquellas caras que crecen lentamente,

mientras que se eliminan las caras de crecimiento rápido. La especie extraña que es adsorbida sobre la superficie de los cristal de crecimiento puede alterar las velocidades a qué las caras diferentes crecen y de esta manera provocan un cambio en el hábito del cristal. Éste es un fenómeno común en el sistema del óxido de hierro.

4.1.3 Producción de Partículas Monodispersadas

Las muestras del óxido de hierro generalmente contienen una amplia variedad de tamaños de partícula que demuestra que la nucleación y el crecimiento de los cristales se realizan simultáneamente sobre la masa de reacción. Recientemente, se ha focalizada la atención sobre la producción de óxidos con formas diferentes y también con un intervalo estrecho de tamaños de partícula, los denominados productos mono dispersados. Este interés ha sido estimulado por el hecho de que las propiedades magnéticas, ópticas, electrónicas y catalíticas pueden variar notablemente con el tamaño de partícula y también con la forma. Los óxidos del Fe mono dispersados forman sistemas ideales para investigaciones fundamentales sobre estas propiedades. Sirven también para investigar los procesos de adsorción y de disolución.

El mecanismos de formación de partículas mono dispersas están aun completamente comprendidos, aunque se han publicados un gran número de artículos, especialmente sobre hematita mono dispersada con formas diversas de cristales, por ejemplo, Matijevic y colaboradores (Matijevic y Partch, 2000) y por Sugimoto y colaboradores. Originalmente, se consideró que los requisitos necesarios para la producción de partículas mono dispersas es la separación de la nucleación y del crecimiento de cristales y de un suministro continuo de unidades de crecimiento, es decir el reactivo, especies iónicas de bajo peso molecular. La separación de la nucleación y el crecimiento se puede ser lograr ajustando las condiciones de reacción para que se produzca una generación lenta de unidades de crecimiento hasta que se exceda la sobresaturación crítica para la nucleación, hasta que se reduce el punto de sobresaturación por una explosión de nucleación. Después, las unidades de crecimiento son tomadas por los núcleos. Su velocidad de formación debe ser suficientemente

lenta para que sean removidas enteramente por los núcleos i. e. su concentración nunca alcanza un nivel suficientemente alto para que se formen más núcleos. La producción lenta de unidades de crecimiento se puede lograr fácilmente por la descomposición controlada de un complejo soluble de Fe (vea 4.2.5) o la disolución de un precursor sólido, como la ferrihidrita-2 líneas.

Los métodos destinados para la producción de óxidos mono dispersados de Fe incluyen a la hidrólisis forzada (es decir, la hidrólisis a temperaturas altas) de soluciones acídicas de Fe^{+3} bajo condiciones bien definidas, el método del sol-gel, que consiste en el sembrado durante la hidrólisis forzada y la transformación en estado de soluciones tanto desde un precursor sólido como soluble. El método del sembrado fue aplicado por Penners (1985) para la hidrólisis forzada de soluciones Fe^{+3} para producir cristales monodispersados de hematita con tamaños que varían desde 0,15 a 0,56 μm. La mayoría de atención ha sido dirigida hacia la síntesis de hematita, aunque se ha sintetizado goethita acicular por hidrólisis desde soluciones Fe^{+3} y se ha producido esferas uniformes de magnetita por oxidación parcial del $Fe(OH)_2$ a pH alto (Sugimoto y Matijevic, 1980).

4.1.4 Producción de Nanopartículas

Los oxidos de Fe sintéticos están generalmente en el rango de tamaño micrón o micra. Las partículas ultrafinas con dimensiones en el rango del nanómetro con frecuencia requieren técnicas más especializadas que para sintetizar cristales más grandes. Se debe cumplir los dos requisitos básicos para un sistema monodispersado y, además, se debe evitar la coagulación y/o la recristalización por contacto de las partículas primarias.

Si la precipitación se realiza a un pH bien lejos del punto de carga cero (PZC), la coagulación se puede prevenir por repulsión de las capas dobles eléctricas de las partículas. Para nanopartículas de maghemita, por ejemplo, la precipitación se realiza a pH 2 (Tronc et al., 1995). Alternativamente, se puede establecer una fuerza de repulsión (que implica el impedimento estérico o electrostático) por adsorción de agentes protectores sobre la superficie de las partículas; por ejemplo, se ha producido óxido de hierro mono dispersado por

oxidación del penta-carbonilo de Fe con H_2O_2 en etanol. El alcohol ayuda a estabilizar las partículas contra la coagulación. Otros investigadores han utilizado redes de gel o soportes o vesículas para asegurar la separación de las partículas.

Los soportes pueden proporcionar un marco o incluso una plantilla para el crecimiento, así como la prevención de la coagulación/aglomeración. Se ha preparado nano partículas de hematita o de maghemita bien dispersadas desde xerogeles de sílice (Morris y otros, 1989; Chaneac y otros, 1995; Ennas y otros, 1998); tales partículas se han utilizado para investigar los fenómenos magnéticos. Se ha precipitado magnetita de nanotamaño bien dispersadas en vesículas (Mann et al. 1979) y en geles elásticos de copolímero de poliacrilato, y poliestireno, (Breulmann y otros, 1998). En la actualidad, estas técnicas raras veces conducen a un producto puro. El óxido de Fe está generalmente integrado en el soporte y no se puede separar. Tales productos se denominan compuestos inorgánico/orgánico. Son adecuados para el estudio de las propiedades magnéticas y elásticas. Una síntesis relacionada implica la preparación de papel magnético por precipitación in situ de maghemita y/o magnetita, seguido por la introducción de partículas inorgánicas en el lumen de las fibras de celulosa; se lava el exceso de óxido de Fe (Carrazaba-García y otros, 1997).

4.2 Métodos de Síntesis de Óxidos de Hierro

Los pigmentos sintéticos de óxido de hierro se han vuelto cada vez más importantes debido a su matiz puro, propiedades consistentes, y poder colorante. Se producen formas de un solo componente con colores rojos, amarillos, naranjas y negros. Su composición corresponde a los pigmentos naturales de hematita, geothita, lepidocrocita, y magnetita. Los pigmentos marrones suelen consistir de mezclas de rojo y/o amarillo y/o negro; también se producen fases marrones homogéneas, por ejemplo, $(Fe, Mn)_2O_3$ y Fe_2O_3-γ, pero las cantidades son pequeñas en comparación con los materiales mezclados.

Varios procesos están disponibles (Tabla 4.0) para la producción de pigmentos de óxido de hierro de alta calidad con un tamaño medio de partícula controlado, la distribución de tamaño de partícula, forma de las partículas, etc.

1. Reacciones de estado sólido (rojo, negro, marrón)
2. Precipitación e hidrólisis de soluciones de soluciones de sales de hierro (amarillo, rojo, naranja, negro)
3. Proceso de Laux que implica la reducción de nitrobenceno (negro, amarillo, rojo)

Las materias primas son principalmente subproductos de otras industrias:

- chatarra de acero,
- esmerilado de hierro fundido,
- $FeSO_4$-$7H_2O$ de la producción de TiO_2 o de decapado del acero, y
- $FeCl_2$ del decapado de acero.

Tabla 4.0 Ecuaciones de las reacciones para la producción de pigmentos de óxido de hierro.

Color	Reaction				Process
Red	$6\,FeSO_4 \cdot x\,H_2O + 1\frac{1}{2}\,O_2$	→	$Fe_2O_3 + 2\,Fe_2(SO_4)_3 + 6\,H_2O$	(3.1a)	copperas process
	$2\,Fe_2(SO_4)_3$	→	$2\,Fe_2O_3 + 6\,SO_3$	(3.1b)	
	$2\,Fe_3O_4 + \frac{1}{2}\,O_2$	→	$3\,Fe_2O_3$	(3.2)	calcination
	$2\,FeOOH$	→	$Fe_2O_3 + H_2O$	(3.3)	calcination
	$2\,FeCl_2 + 2\,H_2O + \frac{1}{2}\,O_2$	→	$Fe_2O_3 + 4\,HCl$	(3.4)	Ruthner process
	$2\,FeSO_4 + \frac{1}{2}\,O_2 + 4\,NaOH$	→	$Fe_2O_3 + 2\,Na_2SO_4 + 2\,H_2O$	(3.5)	precipitation
Yellow	$2\,FeSO_4 + 4\,NaOH + \frac{1}{2}\,O_2$	→	$2\,\alpha\text{-}FeOOH + 2\,Na_2SO_4 + H_2O$	(3.6)	precipitation
	$2\,Fe + 2\,H_2SO_4$	→	$2\,FeSO_4 + 2\,H_2$	(3.7a)	Penniman process
	$2\,FeSO_4 + \frac{1}{2}\,O_2 + 3\,H_2O$	→	$2\,\alpha\text{-}FeOOH + 2\,H_2SO_4$	(3.7b)	Penniman process
	$2\,Fe + \frac{1}{2}\,O_2 + 3\,H_2O$	→	$2\,\alpha\text{-}FeOOH + 2\,H_2$	(3.7c)	Penniman process
	$2\,Fe + C_6H_5NO_2 + 2\,H_2O$	→	$2\,\alpha\text{-}FeOOH + C_6H_5NH_2$	(3.8)	Laux process
Orange	$2\,FeSO_4 + 4\,NaOH + \frac{1}{2}\,O_2$	→	$2\,\gamma\text{-}FeOOH + 2\,Na_2SO_4 + H_2O$	(3.9)	precipitation
Black	$3\,FeSO_4 + 6\,NaOH + \frac{1}{2}\,O_2$	→	$Fe_3O_4 + 3\,Na_2SO_4 + 3\,H_2O$	(3.10)	1-step precipitation
	$2\,FeOOH + FeSO_4 + 2\,NaOH$	→	$Fe_3O_4 + Na_2SO_4 + 2\,H_2O$	(3.11)	2-step precipitation
	$9\,Fe + 4\,C_6H_5NO_2 + 4\,H_2O$	→	$3\,Fe_3O_4 + 4\,C_6H_5NH_2$	(3.12)	Laux process
	$3\,Fe_2O_3 + H_2$	→	$2\,Fe_3O_4 + H_2O$	(3.13)	reduction
Brown	$2\,Fe_3O_4 + \frac{1}{2}\,O_2$	→	$3\,\gamma\text{-}Fe_2O_3$	(3.14)	calcination
	$3\,Fe_3O_4 + Fe_2O_3 + MnO_2 + \frac{1}{2}\,O_2$	→	$(Fe_{11}Mn)O_{18}$	(3.15)	calcination

Fuente: "the iron Oxides: Structure, Properties, Reactions, Occurrences and Uses", R.M. Cornell, U. Schwartzman

Los óxidos de hierro obtenidos después del rociado en la llama de la solución de ácido clorhídrico de decapado, el lodo rojo del procesamiento de la bauxita, y el producto de la combustión de piritas son de menor importancia. Las piritas producen pigmentos con propiedades inferiores de color que contienen cantidades considerables de sales solubles en agua. Por lo tanto, sólo se pueden utilizar en aplicaciones de bajo grado.

4.2.1. Reacciones de Estado Sólido de Compuestos de Hierro

Los óxidos de hierro negros obtenidos con el proceso Laux (ver a continuación) u otros procesos se pueden calcinar en hornos rotativos bajo una atmósfera oxidante con flujo en contracorriente para producir diferentes colores rojos, dependiendo del material inicial. Los pigmentos se pulverizan al tamaño de partícula deseado en molinos pendulares, molinos de bolos o molinos de chorro, en función de su dureza y uso previsto.

La calcinación de óxido de hierro amarillo produce pigmentos de óxido de hierro rojo puro con una alta fuerza de teñido (Ec. (3.3)). El procesamiento posterior es similar a la de los pigmentos negros calcinados. Los pigmentos de alta calidad llamados copperas rojos se obtienen por la descomposición térmica del $FeSO_4 \cdot 7H_2O$ en un proceso de multietapas (Ec. (3.1 a) y (3.1 b)), (Figura 3.1). Si un óxido alcalinotérreo o carbonato se incluye durante la calcinación, el sulfato se puede reducir con carbón o con compuestos que contienen carbono para producir dióxido de azufre, que se oxida con aire para obtener ácido sulfúrico [03/08 a 03/11]. Sin embargo, Los gases de desecho y las impurezas disueltas que se lixivian en la fase final presentan problemas ecológicos.

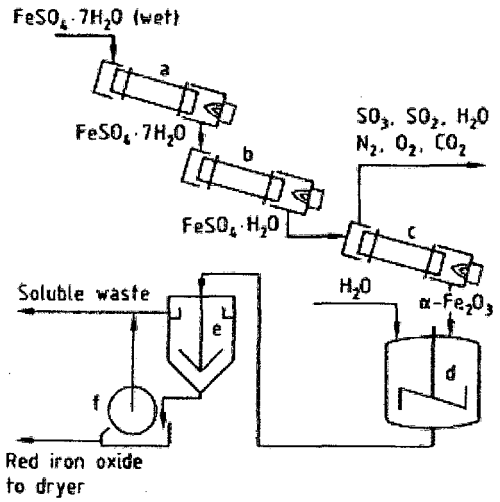


Fig. 4.0 Producción de copperas rojo. a) secador, b) horno rotatorio (deshidratación), c) horno rotatorio, d) tanque, e) espesador, f) filtro.

Fuente: "the iron Oxides: Structure, Properties, Reactions, Occurrences and Uses", R.M. Cornell, U. Schwartzman

Se pueden obtener productos de menor calidad con una sola etapa de calcinación del sulfato hierro (II) heptahidrato en una atmósfera oxidante. Los pigmentos tienen un poder colorante relativamente pobre y un tinte azul. La descomposición del cloruro de hierro (II) monohidrato en aire a altas temperaturas (Ec. (3.4)) también produce un pigmento de óxido de hierro rojo de baja calidad [3.12]. En un nuevo proceso, se obtiene óxido de hierro micáceo con un alto rendimiento mediante la reacción del cloruro de hierro (III) y hierro a 500-1000°C en una atmósfera oxidante en un reactor tubular [3.13].

Se pueden preparar pigmentos negros de Fe_3O_4 con una alta fuerza de teñido mediante la calcinación de sales de hierro bajo condiciones reductoras [3.14]. Este proceso no se utiliza industrialmente a causa de los gases producidos.

La oxidación controlada del Fe_3O_4 a aprox. 500°C (Ec. (3.14)) produce un Fe2O3-γ monofásico marrón con un tono neutral [3.15].

La calcinación del FeOOH-α con pequeñas cantidades de compuestos de manganeso genera pigmentos marrones homogéneos (Ec. (3.15)) con la composición $(Fe, Mn)_2O_3$. La calcinación de compuestos de hierro y cromo que se descomponen a temperaturas elevadas produce los pigmentos correspondientes con la composición $(Fe, Cr)_2O_3$.

4.2.2. Procesos de Precipitación

En principio, todas las fases de hidróxido de óxido de hierro se pueden preparar a partir de soluciones acuosas de sales de hierro (Tabla 3.2). Sin embargo, la precipitación con álcali produce sales neutras (por ejemplo, Na_2SO_4, NaCl) como subproductos, que ingresan a las aguas residuales.
La precipitación sirve especialmente para producir pigmentos blandos con un matiz puro, brillante. La manufactura del FeOOH-α amarillo se describe como un ejemplo (Ec. (3.6)). Las materias primas son sulfato de hierro (II) ($FeSO_4 \cdot 7H_2O$) o licores del decapado del hierro y acero ($FeSO_4$ o $FeCl_2$ [3.18]), y el álcali. NaOH, Ca $(OH)_2$, amoníaco, o magnesita [3.19]). Los licores de decapado usualmente contienen cantidades apreciables de ácido libre, y por lo tanto la primera opción es neutralizar por reacción con chatarra. Otros iones metálicos no deberían estar presentes en cantidades grandes, porque tienen un efecto negativo en el matiz de los pigmentos de óxido de hierro.

Las soluciones de sales de hierro primero se mezclan con álcali en recipientes de reacción abiertos (Figura 3.2, izquierda) y después se oxidan, por lo general con aire. La cantidad de álcali usado es tal que el pH permanece ácido. El tiempo de reacción (aprox. 10-100 h) depende de la temperatura (10-90°C) y del tamaño de partícula deseado del pigmento. Este método produce pigmentos amarillos (FeOOH-α) [3.20, 3.21]. Si se producen núcleos amarillos en una reacción separada (Figura 3.2, tanque a), se pueden obtener pigmentos de óxido de hierro amarillo altamente consistentes con un color puro [3,22].

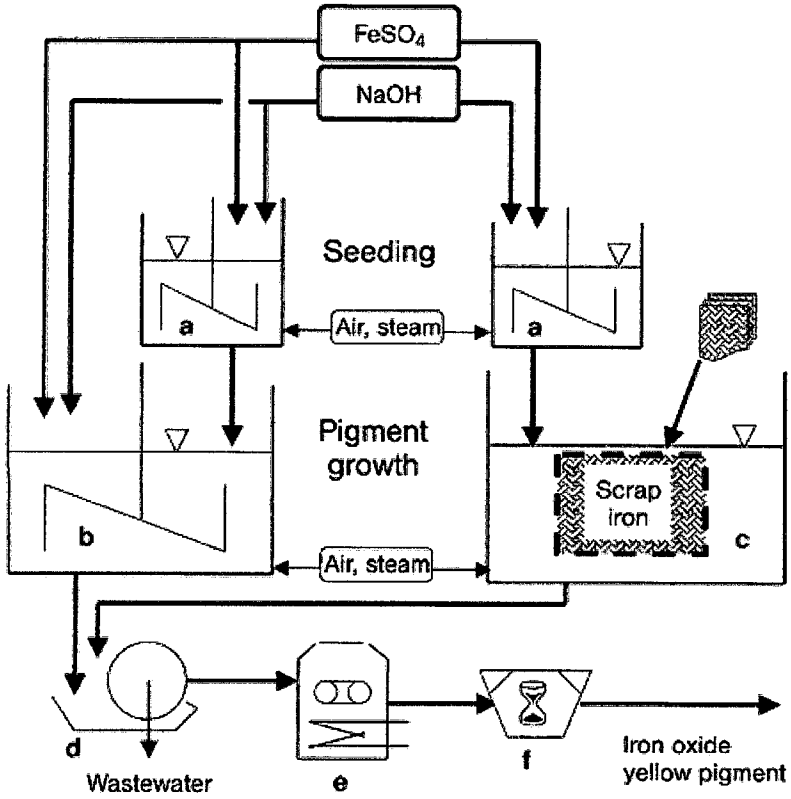


Fig. 4.1 Producción de óxido de hierro amarillo por precipitación (izquierda) y el proceso de Penniman (derecha). a) tanque de siembra, b) reactor de precipitación de pigmentos, c) reactor de Penniman de pigmentos con la cesta de chatarra, d) filtro, e) secador, f) molino.

Fuente: "the iron Oxides: Structure, Properties, Reactions, Occurrences and Uses", R.M. Cornell, U. Schwartzman

Si la precipitación se lleva a cabo a aprox. 90°C mientras se hace pasar aire por la mezcla a aprox. pH > 7, se obtienen pigmentos de óxido de hierro negro con una estructura de magnetita y un buen poder colorante cuando la reacción se detiene en una relación $FeO:Fe_2O_3$ de aprox. 1:1 (Ec. (3.10).). El proceso se puede acelerar al operar a 150°C bajo presión; esta técnica también mejora la calidad del pigmento [3.23]. El calentamiento rápido de una suspensión de hidróxido de óxido de hierro con la cantidad necesaria de $Fe(OH)_2$ a aprox. 90°C también produce óxido de hierro negro (Ec. (3.11)) de pigmento de calidad [3.24, 3.25].

Se obtiene óxido de hierro naranja con estructura de la lepidocrocita (FeOOH)- y si se precipita las soluciones diluidas de sal de hierro (II) con solución de hidróxido de sodio o de otros álcalis hasta casi neutro. Después se calienta la

suspensión durante un corto período, se enfría, y se oxida rápidamente (Ec. (3.5)).

Se pueden obtener pigmentos de óxido de hierro muy blandos con un color rojo puro por el método *directo de rojo*: primero se prepara núcleos de Fe2O3-α, y después se añade continuamente soluciones de sal de hierro (II) con oxidación atmosférica a 80°C. Los iones de hidrógeno liberados por la oxidación y la hidrólisis se neutralizan con la adición de álcali y manteniendo el pH constante [3.28]. También se obtiene pigmentos de Fe_2O_3-α de calidad cuando se hace reaccionar a 60-95°C las soluciones de sal de hierro (II), preferiblemente en presencia de pequeñas cantidades de otros cationes, con exceso de hidróxido de sodio y se oxida con aire.

El *proceso Penniman* es probablemente el método más utilizado para la producción de pigmentos amarillos de óxido de hierro. Este método reduce considerablemente la cantidad de sales neutras formadas como subproductos. Las materias primas son sulfato de hierro (II), solución de hidróxido de sodio, y chatarra de hierro. Si el sulfato contiene cantidades apreciables de impurezas de sales, éstas se deben remover por precipitación parcial. El hierro debe estar libre de aleantes. El proceso por lo general consta de dos etapas (Figura 3.2, derecha).

En la primera etapa, los núcleos se preparan por precipitación del sulfato hierro (II) con un álcali (por ejemplo, solución de hidróxido de sodio) a 20-50°C con aireación (tanque a). Dependiendo de las condiciones, se pueden obtener núcleos amarillos, naranjas o rojos. La suspensión de núcleos se bombea a reactores cargados con chatarra de hierro (reactor c) y se diluye con agua. Aquí, el proceso se completa haciendo crecer el hidróxido de óxido de hierro u óxido sobre los núcleos. El sulfato residual de hierro (II) en la suspensión de núcleos se oxida a sulfato hierro (III) por inyección de aire a 75-90°C. El sulfato de hierro (III) se hidroliza para formar FeOOH o Fe_2O_3-α. El ácido sulfúrico liberado reacciona con la chatarra de hierro para formar sulfato de hierro (II), que también se oxida con aire (Ec. (3.7 a-c)). El tiempo de reacción puede variar desde días a varias semanas, dependiendo de las condiciones seleccionadas y del pigmento deseado.

Al final de la reacción, se retiran las impurezas metálicas y partículas gruesas del sólido con tamices o hidrociclones; las sales solubles del agua se eliminan por lavado. El secado se realiza con secador de banda o de aspersión (e) y se utilizan desintegradores o molinos de chorro para la pulverización (f). La principal ventaja de este proceso sobre el proceso de precipitación se encuentra en la pequeña cantidad de sulfato de hierro (II) y de álcali requeridos. Las bases sólo se utilizan para formar los núcleos y la relativamente pequeña cantidad de sulfato de hierro (II) requerida inicialmente se renueva continuamente mediante la disolución del hierro por reacción con el ácido sulfúrico liberado por hidrólisis. Así el proceso se considera por lo tanto amigable con el medio ambiente. Los pigmentos de óxido de hierro producidos por el proceso de Penniman son blandos, tienen buenas propiedades humectantes, y una tendencia de floculación muy baja [3.30-3.38].

Bajo condiciones adecuadas, el proceso de Penniman también se puede utilizar para producir directamente pigmentos rojos. La chatarra de hierro residual y las partículas gruesas se separan del pigmento, que después se seca [3.39] y pulveriza usando desintegradores o molinos de chorro. Estos pigmentos tienen blandura insuperable. Dependiendo de las materias primas, por lo general tienen un color más puro que los pigmentos más duros rojas producidas por calcinación, pero el contenido de humedad es mayor y no se debe despreciar el cambio en la tonalidad con la molienda intensiva.

4.2.3. El Proceso de Laux

La reacción Béchamp (es decir, la reducción de compuestos nitro aromáticos con anti-monio o hierro), que ha sido conocido desde 1854, normalmente forma un lodo óxido de hierro negro grisáceo que no se puede transformar en un pigmento inorgánico. Mediante la adición de soluciones de cloruro de hierro (II) o de cloruro de aluminio, ácido sulfúrico y ácido fosfórico, Laux modificó el proceso para producir pigmentos de óxido de hierro de alta calidad (Ec. (3.8) y (3.12)) [3.40]. Se pueden obtener muchos tipos de pigmentos mediante la variación de las condiciones de reacción. Los colores se extienden desde el amarillo al marrón (mezclas de FeOOH-α y/o Fe_2O_3-α y/o Fe_3O_4) y desde el

rojo a negro. Si, por ejemplo, se añade cloruro de hierro (II), se produce un pigmento negro con muy alto poder de coloración [3.40]. Sin embargo, si los compuestos nitro se reducen en presencia de cloruro de aluminio, se obtienen pigmentos amarillos de alta calidad [3.41]. La adición de ácido fosfórico conduce a la formación de pigmentos de color marrón claro a oscuro con buen poder colorante [3.42]. La calcinación de estos productos (por ejemplo, en hornos rotatorios) forma pigmentos de color rojo a violeta oscuro (Ec. (3.2)). Los procesos se ilustran en la Figura 3.3.

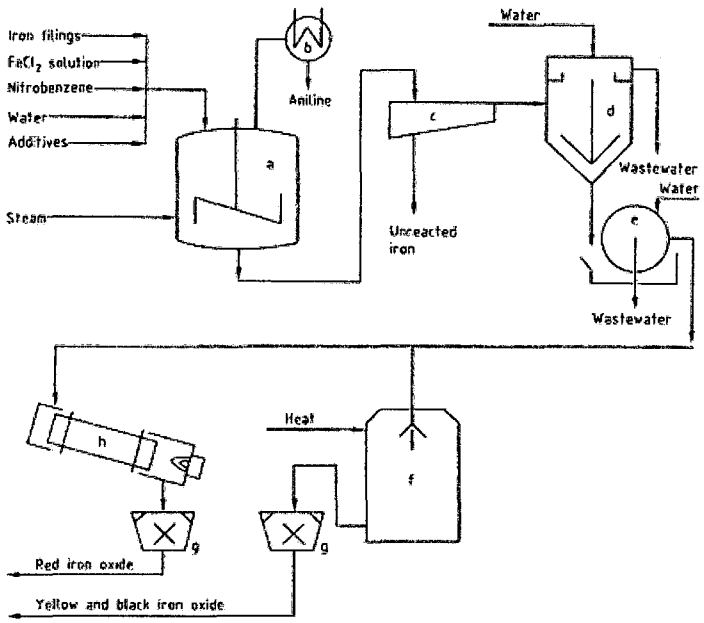


Fig. 3.3 Producción de pigmentos de óxido de hierro por el proceso Laux. a) reactor, b) condensador, c) clasificador, d) espesador, e) filtro, f) secador, g) molino, h) horno rotatorio.

Fuente: "the iron Oxides: Structure, Properties, Reactions, Occurrences and Uses", R.M. Cornell, U. Schwartzman

El tipo y la calidad del pigmento se determinan no sólo por la naturaleza y concentración de los aditivos, sino también de la velocidad de reacción. La velocidad depende del grado de hierro utilizado, su tamaño de partícula, las velocidades de adición del hierro y del nitrobenceno (u otro compuesto nitro), y del valor de pH. No se requieren bases para precipitar los compuestos de hierro. Aproximadamente sólo se requiere 3% de la cantidad teórica de ácido para disolver todo el hierro. El compuesto nitro aromático oxida el Fe^{+2} a iones Fe^{+3}, se libera ácido durante la hidrólisis y formación del pigmento, y se

disuelve más hierro metálico por el ácido liberado para formar sales de hierro (II); en consecuencia, no es necesario ácido adicional.

Las materias primas utilizadas son polvos de fundición de hierro o de forjado que deben estar prácticamente libres de aceite y grasa. La finura requerida se obtiene por reducción de tamaño en molinos y por clasificación con tamices vibratorios. El hierro y el compuesto nitro se añaden poco a poco a través de un dispositivo de medición a un tanque agitado (a) que contiene los otros reactivos (por ejemplo, cloruro de hierro (II), cloruro de aluminio, ácido sulfúrico, y ácido fosfórico). El sistema se calienta rápidamente hasta aprox. 100°C y se mantiene a esta temperatura durante el período de reacción. El compuesto nitro se reduce para formar una amina (por ejemplo, anilina desde el nitrobenceno), que se elimina por destilación con vapor. También se elimina el hierro sin reaccionar (por ejemplo, en mesas vibratorias, c). La suspensión de pigmento se diluye con agua en tanques de sedimentación (d) y el pigmento se lava para eliminar las sales, y se filtra en filtros rotativos (e). Después se puede secar en una banda, transportadora neumática, o secadores de pulverización para formar pigmentos amarillos o negros, o calcinar en hornos rotatorios (h) en una atmósfera oxidante para formar pigmentos rojos o marrones. La calcinación en una atmósfera no oxidante a 500-700°C mejora el poder colorante [3.43]. Los pigmentos se muelen hasta la finura deseada en molinos pendulares, molinos de martillos o molinos de chorro, en función de su dureza y aplicación.

El proceso Laux es un método muy importante para la producción de óxido de hierro debido a la coproducción de anilina; que no genera subproductos que dañen el medio ambiente.

4.2.4. Otros Procesos de Producción

Los tres procesos ya descritos son los únicos que se utilizan a gran escala. Los siguientes procesos se usan en pequeña escala para aplicaciones especiales:

1. Descomposición térmica del Fe $(CO)_5$ transparente para formar óxidos de hierro.
2. Cristalización hidrotermal para la producción de Fe_2O_3-α en forma de plaquetas.

CAPITULO V

PROCESO EXPERIMENTAL DE SÍNTESIS DE LA HEMATITA

5.1. Diseño de Experimentos

En el campo de la industria es frecuente hacer experimentos o pruebas con la intención de resolver un problema o comprobar una idea (conjetura, hipótesis); por ejemplo, hacer algunos cambios en los materiales, métodos o condiciones de operación de un proceso, probar varias temperaturas en una máquina hasta encontrar la que da el mejor resultado o crear un nuevo material con la intención de lograr mejoras o eliminar algún problema.

Sin embargo, es común que estas pruebas o experimentos se hagan sobre la marcha, con base en el ensayo y error, apelando a la experiencia y a la intuición, en lugar de seguir un plan experimental adecuado que garantice una buena respuesta a las interrogantes planteadas. Algo similar ocurre con el análisis de los datos experimentales, donde más que hacer un análisis riguroso de toda la información obtenida y tomar en cuenta la variación, se realiza un análisis informal, "intuitivo".

Es tal el poder de la experimentación que, en ocasiones, se logran mejoras a pesar de que el experimento se hizo con base en el ensayo y error. Sin embargo, en situaciones de cierta complejidad no es suficiente aplicar este tipo de experimentación, por lo que es mejor proceder siempre en una forma eficaz que garantice la obtención de las respuestas a las interrogantes planteadas en un lapso corto de tiempo y utilizando pocos recursos.

El diseño estadístico de experimentos es precisamente la forma más eficaz de hacer pruebas. El diseño de experimentos consiste en determinar cuáles pruebas se deben realizar y de qué manera, para obtener datos que, al ser analizados estadísticamente, proporcionen evidencias objetivas que permitan responder las interrogantes planteadas, y de esa manera clarificar los aspectos inciertos de un proceso, resolver un problema o lograr mejoras. Algunos problemas típicos que pueden resolverse con el diseño y el análisis de experimentos son los siguientes:

1. Comparar a dos o más materiales con el fin de elegir al que mejor cumple los requerimientos.
2. Comparar varios instrumentos de medición para verificar si trabajan con la misma precisión y exactitud.
3. Determinar los factores (las x vitales) de un proceso que tienen impacto sobre una o más características del producto final.
4. Encontrar las condiciones de operación (temperatura, velocidad, humedad, por ejemplo) donde se reduzcan los defectos o se logre un mejor desempeño del proceso.
5. Reducir el tiempo de ciclo del proceso.
6. Hacer el proceso insensible o robusto a oscilaciones de variables ambientales.
7. Apoyar el diseño o rediseño de nuevos productos o procesos.
8. Ayudar a conocer y caracterizar nuevos materiales.

En general, cuando se quiere mejorar un proceso existen dos maneras básicas de obtener la información necesaria para ello: una es observar o monitorear vía herramientas estadísticas, hasta obtener señales útiles que permitan mejorarlo; se dice que ésta es una estrategia pasiva. La otra manera consiste en

experimentar, es decir, hacer cambios estratégicos y deliberados al proceso para provocar dichas señales útiles. Al analizar los resultados del experimento se obtienen las pautas a seguir, que muchas veces se concretan en mejoras sustanciales del proceso. En este sentido, experimentar es mejor que sentarse a esperar a que el proceso nos indique por sí solo cómo mejorarlo. El diseño de experimentos (DDE) es un conjunto de técnicas activas, en el sentido de que no esperan que el proceso mande las señales útiles, sino que éste se "manipula" para que proporcione la información que se requiere para su mejoría.

El saber diseño de experimentos y otras técnicas estadísticas, en combinación con conocimientos del proceso, sitúan al responsable del mismo como un observador perceptivo y proactivo que es capaz de proponer mejoras y de observar algo interesante (oportunidades de mejora) en el proceso y en los datos donde otra persona no ve nada.

5.1.1. Diseño de Experimentos en la Investigación

Lo que se ha dicho hasta el momento también es válido en el campo de la investigación científica o aplicada, ya que a fin de cuentas, el objetivo es generar nuevas ideas y mejores respuestas a las interrogantes del investigador sobre el objeto de estudio.

El objetivo de los métodos estadísticos es lograr que el proceso de generar conocimiento y aprendizaje sea lo más eficiente posible. En este proceso, que ha demostrado ser secuencial, interactúan dos polos (Fig. 5.1), por un lado están la teoría, los modelos, las hipótesis, las conjeturas y los supuestos; por el otro, están la realidad, los hechos, los fenómenos, la evidencia y los datos. Así, como se comenta en Box et al. (1978), una hipótesis inicial lleva a un proceso de deducción en el que las consecuencias derivadas de la hipótesis pueden ser comparadas con los datos. Cuando las consecuencias y los datos no corresponden, entonces la discrepancia puede llevar a un proceso de inducción, en el cual se modifica la hipótesis original. De esta manera inicia un segundo ciclo de la interacción de teoría y datos, en el cual las consecuencias de la hipótesis modificada son comparadas con los datos (los viejos y los que

se obtengan en este nuevo ciclo); esto puede llevar a futuras modificaciones y a la obtención de conocimiento.

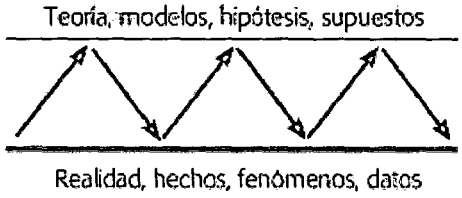


Fig. 5.1 Proceso interactivo de la experimentación.

Gutiérrez Pulido, Humberto; de la Vara Salazar, Román. Analisis y Diseno de Experimentos 2 ed. Humberto Gutiérrez Pulido 2008 McGraw-Hill

Este proceso interactivo de aprendizaje puede visualizarse como un ciclo de retroalimentación (Fig. 5.2), en el cual las discrepancias entre los datos y las consecuencias de la hipótesis H_1, llevan a una hipótesis modificada H_2, y de la verificación de ésta, además de conocimiento, se produce una modificación de la modificación (hipótesis H_3) y así sucesivamente.

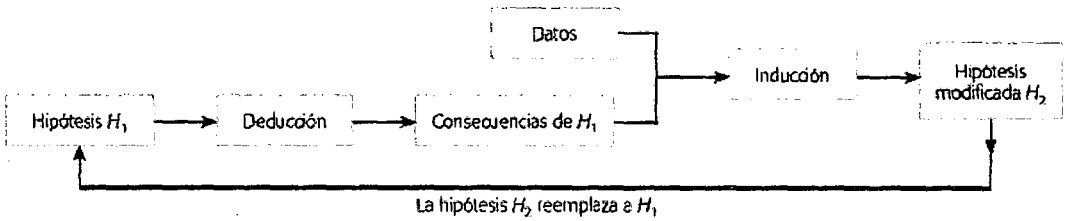


Fig. 1.2 El proceso de generación de aprendizaje y conocimiento como un ciclo de retroalimentación.

Gutiérrez Pulido, Humberto; de la Vara Salazar, Román. Analisis y Diseno de Experimentos 2 ed. Humberto Gutiérrez Pulido 2008 McGraw-Hill

Los desarrollos posteriores en diseños de experimentos fueron encabezados por George E. P. Box, quien trabajó como estadístico durante ocho años en la industria química en Inglaterra y desarrolló la metodología de superficie de respuestas (véase Box y Wilson, 1951), la cual incluye nuevas familias de diseños y una estrategia para la experimentación secuencial. Es posible afirmar que entre 1950 y 1980, el diseño de experimentos se convirtió en una herramienta de aplicación frecuente, pero sólo en las áreas de investigación y desarrollo. Hasta la década de 1970, la aplicación a nivel planta o procesos de manufactura no estaba generalizada, debido a la falta de recursos computacionales y a que los ingenieros y especialistas en manufactura carecían de formación en el área de estadística.

En la década de 1980 se dio un gran impulso al conocimiento y la aplicación del diseño de experimentos debido al éxito en calidad de la industria japonesa. El movimiento por la calidad, encabezado por los gurúes Deming e Ishikawa, promovió el uso de la estadística en calidad, donde el diseño de experimentos demostró su utilidad tanto para resolver problemas de fondo como para diseñar mejor los productos y los procesos. En Japón destaca el trabajo de Genichi Taguchi, cuyos conceptos sobre diseño robusto también tuvieron un impacto significativo en la academia en el mundo occidental. Como respuesta al movimiento por la calidad y la mejora de procesos, las industrias empezaron a entrenar a sus ingenieros en la aplicación del diseño de experimentos. Esto continúa en la actualidad; incluso, en los últimos veinte años, las universidades han incorporado el diseño de experimentos como materia obligatoria u operativa en la mayoría de las ingenierías.

5.1.2. Definiciones básicas en el diseño de experimentos

El *diseño de experimentos* es la aplicación del método científico para generar conocimiento acerca de un sistema o proceso, por medio de pruebas planeadas adecuadamente. Esta metodología se ha ido consolidando como un conjunto de técnicas estadísticas y de ingeniería, que permiten entender mejor situaciones complejas de relación causa-efecto.

Experimento

Un *experimento* es un cambio en las condiciones de operación de un sistema o proceso, que se hace con el objetivo de medir el efecto del cambio sobre una o varias propiedades del producto o resultado. Asimismo, el experimento permite aumentar el conocimiento acerca del sistema. Por ejemplo, en un proceso químico se pueden probar diferentes temperaturas y presiones, y medir el cambio observado en el rendimiento (yield, ppm, defectivo) del proceso. Al analizar los efectos (datos) se obtiene conocimiento acerca del proceso químico, lo cual permite mejorar su desempeño.

Unidad experimental

La *unidad experimental* es la pieza(s) o muestra(s) que se utiliza para generar un valor que sea representativo del resultado del experimento o prueba. En cada diseño de experimentos es importante definir de manera cuidadosa la unidad experimental, ya que ésta puede ser una pieza o muestra de una sustancia o un conjunto de piezas producidas, dependiendo del proceso que se estudia. Por ejemplo, si se quiere investigar alternativas para reducir el porcentaje de piezas defectuosas, en un proceso que produce muchas piezas en un lapso corto de tiempo, es claro que no sería muy confiable que la unidad experimental fuera una sola pieza, en la cual se vea si en una condición experimental estaba defectuosa o no. Aquí, la unidad experimental será cierta cantidad de piezas que se producen en las mismas condiciones experimentales, y al final se analizará cuántas de ellas están defectuosas y cuántas no.

Variables, factores y niveles

En todo proceso intervienen distintos tipos de variables o factores como los que se muestran en la Fig. 5.3, donde también se aprecian algunas interrogantes al planear un experimento.

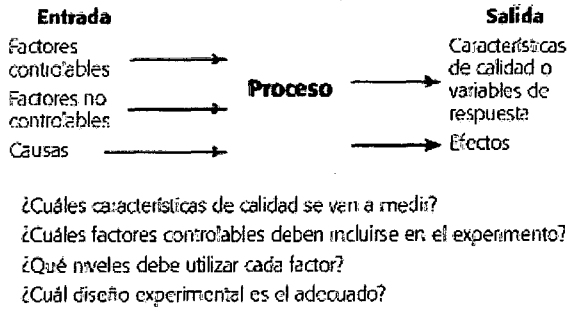


Fig. 5.3 Variables de un proceso y preguntas a responder al diseñar un experimento

Gutiérrez Pulido, Humberto; de la Vara Salazar, Román. Analisis y Diseno de Experimentos 2 ed. Humberto Gutiérrez Pulido 2008 McGraw-Hill

Variable(s) de respuesta. A través de esta(s) variable(s) se conoce el efecto o los resultados de cada prueba experimental (véase figura 1.3), por lo que pueden ser características de la calidad de un producto y/o variables que miden el desempeño de
un proceso. El objetivo de muchos estudios experimentales es encontrar la forma de mejorar la(s) variable(s) de respuesta. Por lo general, estas variables se denotan con la letra *y*.

Factores controlables. Son variables de proceso o características de los materiales experimentales que se pueden fijar en un nivel dado. Algunos de éstos son los que usualmente se controlan durante la operación normal del proceso (véase figura 1.3), y se distinguen porque, para cada uno de ellos, existe la manera o el mecanismo para cambiar o manipular su nivel de operación. Esto último es lo que hace posible que se pueda experimentar con ellos. Por ejemplo, si en el proceso se usa agua a 60°C entonces debe existir un mecanismo que permita fijar la temperatura del agua dentro de un rango de operación. Algunos factores o características que generalmente se controlan son: temperatura, tiempo de residencia, cantidad de cierto reactivo, tipo de reactivo, método de operación, velocidad, presión, etc. A los factores controlables también se les llama *variables de entrada, condiciones de proceso, variables de diseño, parámetros del proceso,* las x *de un proceso* o simplemente *factores.*

Factores no controlables o de ruido. Son variables o características de materiales y métodos que no se pueden controlar durante el experimento o la operación normal del proceso. Por ejemplo, algunos factores que suelen ser no controlables son las variables ambientales (luz, humedad, temperatura, partículas, ruido, etc.), el ánimo de los operadores, la calidad del material que se recibe del proveedor (interno o externo). Un factor que ahora es *no controlable* puede convertirse en *controlable* cuando se cuenta con el mecanismo o la tecnología para ello.

Factores estudiados. Son las variables que se investigan en el experimento, respecto de cómo influyen o afectan a la(s) variable(s) de respuesta. Los

factores estudiados pueden ser controlables o no controlables, a estos últimos quizá fue posible y de interés controlarlos durante el experimento. Para que un factor pueda ser estudiado es necesario que durante el experimento se haya probado en, al menos, dos niveles o condiciones.

En principio, cualquier factor, sea controlable o no, puede tener alguna influencia en la variable de respuesta que se refleja en su media o en su variabilidad. Para fines de un diseño de experimentos deben seleccionarse los factores que se considera, por conocimiento del objeto de estudio, que pueden tener efecto sobre la respuesta de interés. Obviamente, si se decide o interesa estudiar el efecto de un factor no controlable, parte de la problemática a superar durante el diseño es ver la manera en que se controlará durante el experimento tal factor.

Niveles y tratamientos. Los diferentes valores que se asignan a cada factor estudiado en un diseño experimental se llaman *niveles*. Una combinación de niveles de todos los factores estudiados se llama *tratamiento* o *punto de diseño*. Por ejemplo, si en un experimento se estudia la influencia de la velocidad y la temperatura, y se decide probar cada una en dos niveles, entonces cada combinación de niveles (velocidad, temperatura) es un tratamiento. En este caso habría cuatro tratamientos, como se muestra en la Tabla 5.1. Es necesario probar cada tratamiento y obtener el correspondiente valor de *y*.

De acuerdo con estas definiciones, en el caso de experimentar con un solo factor, cada nivel es un tratamiento.

Tabla 5.1 Puntos de diseño o tratamientos

Nivel de velocidad	Nivel de temperatura	Tratamiento	y
1	1	1	
2	1	2	?
1	2	3	
2	2	4	

Gutiérrez Pulido, Humberto; de la Vara Salazar, Román. Analisis y Diseno de Experimentos 2 ed. Humberto Gutiérrez Pulido 2008 McGraw-Hill

Error aleatorio y error experimental. Siempre que se realiza un estudio experimental, parte de la variabilidad observada en la respuesta no se podrá explicar por los factores estudiados. Esto es, siempre habrá un remanente de variabilidad que se debe a causas comunes o aleatorias, que generan la variabilidad natural del proceso. Esta variabilidad constituye el llamado *error aleatorio.* Por ejemplo, será parte de este error aleatorio el pequeño efecto que tienen los factores que no se estudiaron, siempre y cuando se mantenga pequeño o despreciable, así como la variabilidad de las mediciones hechas bajo las mismas condiciones. Sin embargo, el error aleatorio también absorberá todos los errores que el experimentador comete durante los experimentos, y si éstos son graves, más que error aleatorio hablaremos de *error experimental.* De predominar éste, la detección de cuáles de los factores estudiados tienen un efecto real sobre la respuesta será difícil, si no es que imposible.

Cuando se corre un diseño experimental es importante que la variabilidad observada de la respuesta se deba principalmente a los factores estudiados y en menor medida al error aleatorio, y además que este error sea efectivamente aleatorio. Cuando la mayor parte de la variabilidad observada se debe a factores no estudiados o a un error no aleatorio, no se podrá distinguir cuál es el verdadero efecto que tienen los factores estudiados, con lo que el experimento no alcanzaría su objetivo principal. De aquí la importancia de no dejar variar libremente a ningún factor que pueda influir de manera significativa sobre el comportamiento de la respuesta (principio de bloqueo).

5.1.3 Etapas en el Diseño de Experimentos

Un aspecto fundamental del diseño de experimentos es decidir cuáles pruebas o tratamientos se van a realizar y cuántas repeticiones de cada uno se requieren, de manera que se obtenga la máxima información al mínimo costo posible. El arreglo formado por los diferentes tratamientos que serán corridos, incluyendo las repeticiones, recibe el nombre de matriz de diseño o sólo diseño.

Para que un estudio experimental sea exitoso es necesario realizar, por etapas, diferentes actividades. En este sentido, la etapa más importante y a la que se le debe dedicar mayor tiempo es la planeación (véase capítulo 10). A continuación se describen de manera breve las etapas del diseño de experimentos con objeto de dar una visión global de lo que implica su correcta aplicación. Varios conceptos que se mencionan en estas etapas se definen con detalle en los siguientes capítulos.

5.1.3.1 Planeación y realización

1. **Entender y delimitar el problema u objeto de estudio.** En la etapa de planeación se deben hacer investigaciones preliminares que conduzcan a entender y delimitar el problema u objeto de estudio, de tal forma que quede claro qué se va a estudiar, por qué es importante y, si es un problema, cuál es la magnitud del mismo.
2. **Elegir la(s) variable(s) de respuesta que será medida en cada punto del diseño y verificar que se mide de manera confiable.** La elección de esta(s) variable(es) es vital, ya que en ella se refleja el resultado de las pruebas. Por ello, se deben elegir aquellas que mejor reflejen el problema o que caractericen al objeto de estudio. Además, se debe tener confianza en que las mediciones que se obtengan sobre esas variables sean confiables. En otras palabras, se debe garantizar que los instrumentos y/o métodos de medición son capaces de repetir y reproducir una medición, que tienen la precisión (error) y exactitud (calibración) necesaria. Recordemos que los sistemas de medición son la forma en la que percibimos la realidad, por lo que si éstos son deficientes, las decisiones que se tomen con base en ellos pueden ser inadecuadas.
3. **Determinar cuáles factores deben estudiarse o investigarse, de acuerdo a la supuesta influencia que tienen sobre la respuesta.** No se trata de que el experimentador tenga que saber *a priori* cuáles factores influyen, puesto que precisamente para eso es el experimento,

pero sí de que utilice toda la información disponible para incluir aquellos que se considera que tienen un mayor efecto.

4. **Seleccionar los niveles de cada factor, así como el diseño experimental adecuado a los factores que se tienen y al objetivo del experimento.** Este paso también implica determinar cuántas repeticiones se harán para cada tratamiento, tomando en cuenta el tiempo, el costo y la precisión deseada.
5. **Planear y organizar el trabajo experimental.** Con base en el diseño seleccionado, organizar y planear con detalle el trabajo experimental, por ejemplo, las personas que van a intervenir, la forma operativa en que se harán las cosas, etc. (véase capítulo 10).
6. **Realizar el experimento.** Seguir al pie de la letra el plan previsto en la etapa anterior, y en caso de algún imprevisto, determinar a qué persona se le reportaría y lo que se haría.

5.1.3.2 Análisis

En esta etapa no se debe perder de vista que los resultados experimentales son *observaciones muéstrales,* no poblacionales. Por ello, se debe recurrir a métodos estadísticos inferenciales para ver si las diferencias o efectos muestrales (experimentales) son lo suficientemente grandes para que garanticen diferencias poblacionales (o a nivel proceso). La técnica estadística central en el análisis de los experimentos es el llamado análisis de varianza ANOVA (acrónimo en inglés).

5.1.3.3 Interpretación

Aquí, con el respaldo del análisis estadístico formal, se debe analizar con detalle lo que ha pasado en el experimento, desde contrastar las conjeturas iniciales con los resultados del experimento, hasta observar los nuevos aprendizajes que sobre el proceso se lograron, verificar supuestos y elegir el tratamiento ganador, siempre con apoyo de las pruebas estadísticas.

5.1.3.4 Control y Conclusiones

Para concluir el estudio experimental se recomienda decidir qué medidas implementar para generalizar el resultado del estudio y para garantizar que las mejoras se mantengan. Además, es preciso organizar una presentación para difundir los logros.

5.1.4 Consideraciones Prácticas del Uso de Métodos Estadísticos

En adición a lo dicho en la sección anterior, es importante tomar en cuenta que aunque el uso de metodologías estadísticas por lo general ayuda a hacer más eficiente el proceso de investigación y de solución de problemas, es necesario reconocer que las metodologías estadísticas por sí solas no garantizan investigaciones exitosas, por ello es importante considerar los siguientes puntos:

El conocimiento no estadístico es vital. Para utilizar los métodos estadísticos en general y los diseños de experimentos en particular, en primer lugar se requiere que el experimentador tenga un buen nivel de conocimiento técnico y práctico sobre el fenómeno o proceso que estudia, de tal forma que pueda vislumbrar con cierta facilidad cuáles son los aspectos clave del fenómeno y sea capaz de plantear conjeturas precisas, vislumbrar el tipo de relaciones entre las variables de respuesta y los posibles factores a estudiar. Todo esto ayudará a seleccionar mejor los factores y sus niveles, así como el diseño que es mejor aplicar. Además, ese conocimiento permitirá sacarle un provecho real al análisis estadístico de los resultados y obtener conclusiones que generen aprendizaje y soluciones.

Reconocer la diferencia entre significancia estadística e importancia práctica. En ocasiones, un experimentador puede concluir que dos tratamientos son diferentes estadísticamente, pero que tales diferencias, aunque sean significativas, no necesariamente representan una diferencia que en la práctica sea importante.

Apostarle más a la experimentación secuencial que a un experimento único y definitivo. En ocasiones, los experimentadores novatos pretenden en una sola

fase de experimentación contestar todas sus interrogantes sobre un proceso o fenómeno en particular. Sin embargo, esto puede llevar a experimentos muy extensos que consuman demasiados recursos y que retarden la generación de resultados. Por ello es importante considerar como alternativas a diferentes fases de experimentación en forma secuencial, en las cuales se alcance paulatinamente una mayor precisión en los conocimientos y soluciones.

Es importante no confundir la experimentación secuencial con la experimentación a prueba y error (véase sección "Experimentación factorial frente a mover un factor a la vez" del capítulo 5). La *experimentación secuencial* en cada fase sigue una estrategia bien definida y pensada; por lo tanto, en cada fase se obtienen resultados y conclusiones importantes que permiten generar soluciones y conocimiento más refinado para plantear de mejor manera la siguiente fase de experimentación.

5.1.5 Principios Básicos

El diseño de experimentos trata de fenómenos que son observables y repetibles. Por lo tanto, sin el pensamiento estadístico, los conceptos de observabilidad y repetibilidad son inherentemente contradictorios. Cualquier cosa observada se aprecia con variabilidad; nada ocurre exactamente de la misma forma dos veces, incluso las mediciones del mismo evento varían. Entonces, ¿qué se quiere decir cuando la ciencia demanda que una observación sea repetible?, ¿qué repetición es realmente una repetición?, cuando un resultado es el mismo o difiere, ¿es confirmación o contradicción? Estas preguntas no pueden ser contestadas de manera coherente sin el pensamiento estadístico; por ejemplo, alguien da una nueva receta de chocolate, dice que no falla, pero se prueba y no sale, mientras que el segundo y tercer intento sí funcionan. ¿La receta está comprobada completamente? (Los chocolates tienen más de 800 ingredientes individuales que pueden ser separados.)

De acuerdo con lo anterior, se debe ser muy cuidadoso en la planeación y el análisis de un experimento. El punto de partida para una correcta planeación es

aplicar los principios básicos del diseño de experimentos: aleatorización, repetición y bloqueo, los cuales tienen que ver directamente con que los datos obtenidos sean útiles para responder a las preguntas planteadas, es decir, la validez del análisis de los datos se apoya en estos principios.

Aleatorización. Consiste en hacer las corridas experimentales en orden aleatorio (al azar) y con material también seleccionado aleatoriamente. Este principio aumenta la probabilidad de que el supuesto de independencia de los errores se cumpla, lo cual es un requisito para la validez de las pruebas de estadísticas que se realizan. También es una manera de asegurar que las pequeñas diferencias provocadas por materiales, equipo y todos los factores no controlados, se repartan de manera homogénea en todos los tratamientos. Por ejemplo, una evidencia de incumplimiento o violación de este principio se manifiesta cuando el resultado obtenido en una prueba está muy influenciado por la prueba inmediata anterior.

Repetición. Es correr más de una vez un tratamiento o una combinación de factores. Es preciso no confundir este principio con medir varias veces el mismo resultado experimental. Repetir es volver a realizar un tratamiento, pero no inmediatamente después de haber corrido el mismo tratamiento, sino cuando corresponda de acuerdo con la aleatorización. Las repeticiones permiten distinguir mejor qué parte de la variabilidad total de los datos se debe al error aleatorio y cuál a los factores. Cuando no se hacen repeticiones no hay manera de estimar la variabilidad natural o el error aleatorio, y esto dificulta la construcción de estadísticas realistas en el análisis de los datos.

Bloqueo. Consiste en nulificar o tomar en cuenta, en forma adecuada, todos los factores que puedan afectar la respuesta observada. Al bloquear, se supone que el subconjunto de datos que se obtengan dentro de cada bloque (nivel particular del factor bloqueado), debe resultar más homogéneo que el conjunto total de datos. Por ejemplo, si se quieren comparar cuatro máquinas, es importante tomar en cuenta al operador de las máquinas, en especial si se cree que la habilidad y los conocimientos del operador pueden influir en el resultado.

Una posible estrategia de bloqueo del factor operador, sería que un mismo operador realizara todas las pruebas del experimento. Otra posible estrategia de bloqueo sería experimentar con cuatro operadores (cuatro bloques), donde cada uno de ellos prueba en orden aleatorio las cuatro máquinas; en este segundo caso, la comparación de las máquinas quizás es más real. Cada operador es un bloque porque se espera que las mediciones del mismo *operador* sean más parecidas entre sí que las mediciones de varios operadores.

5.1.6 Clasificación y Selección de los diseños experimentales

Existen muchos diseños experimentales para estudiar la gran diversidad de problemas o situaciones que ocurren en la práctica. Esta cantidad de diseños hace necesario saber cómo elegir el más adecuado para una situación dada y, por ende, es preciso conocer cómo es que se clasifican los diseños de acuerdo con su objetivo y su alcance.

Los cinco aspectos que más influyen en la selección de un diseño experimental, en el sentido de que cuando cambian por lo general nos llevan a cambiar de diseño, son:

1. El objetivo del experimento.
2. El número de factores a estudiar.
3. El número de niveles que se prueban en cada factor.
4. Los efectos que interesa investigar (relación factores-respuesta).
5. El costo del experimento, tiempo y precisión deseada.

Estos cinco puntos no son independientes entre sí, pero es importante señalarlos de manera separada, ya que al cambiar cualquiera de ellos generalmente cambia el diseño experimental a utilizar (véase capítulo 10). Con base en algunos de estos cinco puntos es posible clasificar los diseños como lo hacemos a continuación.

El *objetivo del experimento* se utiliza como un criterio general de clasificación de los diseños experimentales, mientras que los otros cuatro puntos son útiles para sub-clasificarlos. En este sentido, de acuerdo con su objetivo y sin pretender ser exhaustivos, los diseños se pueden clasificar como:

1. Diseños para comparar dos o más tratamientos.
2. Diseños para estudiar el efecto de varios factores sobre la(s) respuesta(s).
3. Diseños para determinar el punto óptimo de operación del proceso.
4. Diseños para la optimización de una mezcla.
5. Diseños para hacer el producto o proceso insensible a factores no controlables.

En la figura 1.5 se muestra la clasificación general de los diseños experimentales de acuerdo con su objetivo. Dentro de cada rama se pueden clasificar de acuerdo al número de factores, al tipo de efectos que se pretende estudiar y según las restricciones existentes. En la misma figura se listan los diseños particulares más representativos de cada rama.

Nótese que los diseños factoriales completas y fraccionadas ocupan más de un lugar en la figura 5.5; la razón es que estos diseños son eficaces en diversas situaciones prácticas. De hecho, varios de los otros diseños que se mencionan en esta figura son casos particulares o generalizaciones de los diseños factoriales. En los siguientes capítulos se verán con detalle prácticamente todos estos diseños.

1. Diseños para comparar dos o más tratamientos	Diseño completamente al azar Diseño de bloques completos al azar Diseño de cuadros latino y grecolatino	
2. Diseños para estudiar el efecto de varios factores sobre una o más variables de respuesta	Diseños factoriales 2^k Diseños factoriales 3^k Diseños factoriales fraccionados 2^{k-p}	
3. Diseños para la optimización de procesos	Diseños para el modelo de primer orden	Diseños factoriales 2^k y 2^{k-p} Diseño de Plakett-Burman Diseño simplex
	Diseños para el modelo de segundo orden	Diseño de composición central Diseño de Box-Behnken Diseños factoriales 3^k y 3^{k-p}
4. Diseños robustos	Arreglos ortogonales (diseños factoriales) Diseño con arreglos interno y externo	
5. Diseños de mezclas	Diseño simplex-reticular Diseño simplex con centroide Diseño con restricciones Diseño axial	

Fig. 5.5 Clasificación de los diseños experimentales

Gutiérrez Pulido, Humberto; de la Vara Salazar, Román. Analisis y Diseno de Experimentos 2 ed. Humberto Gutiérrez Pulido 2008 McGraw-Hill

5.1.7 Conceptos Básicos de Diseños Factoriales

El objetivo de un ***diseño factorial*** es estudiar el efecto de varios factores sobre una o varias respuestas, cuando se tiene el mismo interés sobre todos los factores. Por ejemplo, uno de los objetivos particulares más importantes que en ocasiones tiene un diseño factorial es determinar una combinación de niveles de los factores en la que el desempeño del proceso sea mejor.

Los ***factores*** pueden ser de tipo ***cualitativo*** (máquinas, tipos de material, operador, la presencia o ausencia de una operación previa, etc.), o de tipo ***cuantitativo*** (temperatura, humedad, velocidad, presión, etc.). Para estudiar la manera en que influye cada factor sobre la variable de respuesta es necesario elegir al menos dos niveles de prueba para cada uno de ellos. Con el diseño factorial completo se corren aleatoriamente todas las posibles combinaciones que pueden formarse con los niveles de los factores a investigar.

Así, la matriz de diseño o ***arreglo factorial*** es el conjunto de puntos experimentales o tratamientos que pueden formarse considerando todas las

posibles combinaciones de los niveles de los factores. Por ejemplo, con ***k*** = 2 factores, ambos con dos niveles, se forma el diseño factorial 2 x 2 = 2^2, que consiste en cuatro combinaciones o puntos experimentales. Si ahora uno tiene tres niveles y el otro dos, se pueden construir 3 x 2 combinaciones que dan lugar al diseño factorial 3 x 2. Observe que en el nombre del diseño factorial va implícito el número de tratamientos que lo componen. Para obtener el número de corridas experimentales se multiplica el número de tratamientos por el número de ***réplicas,*** donde una de éstas se lleva a cabo cada vez que se corre el arreglo completo.

En general, la familia de diseños factoriales 2^k consiste en ***k*** factores, todos con dos niveles de prueba (los factoriales $\boldsymbol{2^k}$ se estudian con detalle en el capítulo 6); y la familia de diseños factoriales 3^k consiste en ***k*** factores cada uno con tres niveles de prueba (capítulo 7). Es claro que si los ***k*** factores no tienen la misma cantidad de niveles, debe escribirse el producto de manera explícita; por ejemplo, con ***k*** = 3 factores, el primero con cuatro niveles y los dos restantes con dos niveles, se tiene el diseño factorial 4 x 2 x 2 o 4 x 2^2.

Efecto principal y efecto de interacción. El *efecto de un factor* se define como el cambio observado en la variable de respuesta debido a un cambio de nivel de tal factor. En particular, los efectos principales son los cambios en la media de la variable de respuesta que se deben a la acción individual de cada factor. En términos matemáticos, el *efecto principal* de un factor con dos niveles es la diferencia entre la respuesta media observada cuando tal factor estuvo en su primer nivel, y la respuesta media observada cuando el factor estuvo en su segundo nivel.

Por otra parte, se dice que dos factores interactúan entre sí o tienen un *efecto de interacción* sobre la variable de respuesta, cuando el efecto de un factor depende del nivel en que se encuentra el otro. Por ejemplo, los factores *A* y *B* interactúan si el efecto de *A* es muy diferente en cada nivel de B, o viceversa. Como estos dos efectos de *A* en función del nivel de *B* son muy diferentes, entonces es evidencia de que la elección más conveniente del nivel de *A*

depende del nivel en que esté *B*, y viceversa. Es decir, eso es evidencia de que los factores *A* y *B* interactúan sobre Y. En la práctica, el cálculo del efecto de *A* en cada nivel de *B* no se hace, y más bien se calcula el efecto global de la interacción de los dos factores, que es denotado por *AB* y se calculan como la diferencia entre la respuesta media cuando ambos factores se encuentran en el mismo nivel: (-1, -1); (1, 1), y la respuesta media cuando los factores se encuentran en niveles opuestos: (-1, 1) (1, -1).

Los valores absolutos (sin importar el signo) de los efectos principales y del efecto de interacción son una medida de importancia de su efecto sobre la variable de respuesta. Sin embargo, como se tienen estimaciones muéstrales, para saber si los efectos son estadísticamente significativos (diferentes de cero) se requiere el análisis de varianza (ANOVA).

5.1.8 Representación de los Efectos Principales y la Interacción

El efecto principal de un factor se representa de manera gráfica como en la figura 5.6*a*, en cuyo eje horizontal se ubican los niveles del factor y en el eje vertical se encuentra la media de la respuesta observada en los correspondientes niveles. En la figura referida se aprecia que, el efecto principal (individual) del factor *B* es mayor que el del factor A.

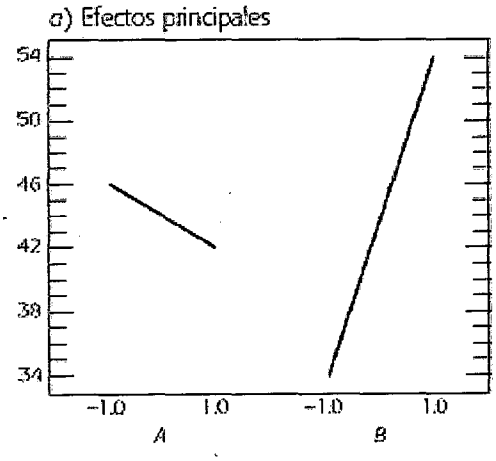


FIG. 5.6 Sí existe interacción, el efecto del incremento de B sobre Y es diferente dependiendo del nivel de A, y viceversa.

Gutiérrez Pulido, Humberto; de la Vara Salazar, Román. Analisis y Diseno de Experimentos 2 ed. Humberto Gutiérrez Pulido 2008 McGraw-Hill

El efecto de interacción de dos factores se puede graficar como en la Fig. 5.6b; en el eje vertical se pone una escala que represente la magnitud de la variable de respuesta, luego uno de los factores se representa con sus dos niveles en el eje horizontal y en dirección vertical de cada uno de estos niveles, se anota un punto que represente la respuesta promedio en cada nivel del otro factor. Al final, cada punto del lado izquierdo se une con su correspondiente punto del lado derecho mediante una línea recta.

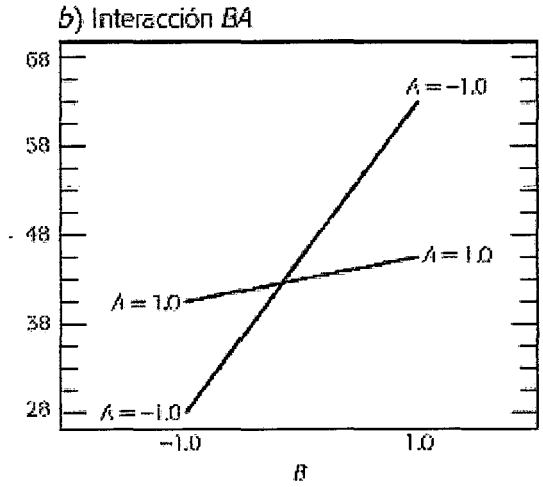


FIG. 5.6 Sí existe interacción, el efecto del incremento de B sobre Y es diferente dependiendo del nivel de A, y viceversa.

Gutiérrez Pulido, Humberto; de la Vara Salazar, Román. Analisis y Diseno de Experimentos 2 ed. Humberto Gutiérrez Pulido 2008 McGraw-Hill

Resulta que cuando existe interacción las líneas obtenidas tienen una pendiente muy diferente (Fig. 5.6b), y si no hay interacción las líneas tienen pendientes similares, que son aproximadamente paralelas (Fig. 5.7). Por ejemplo, en la figura 5.6b se muestra la interacción AB, poniendo el factor *B* en el eje horizontal, mientras que en la Fig. 5.6c se representa el mismo efecto de interacción pero ahora con el factor *A* en el eje horizontal.

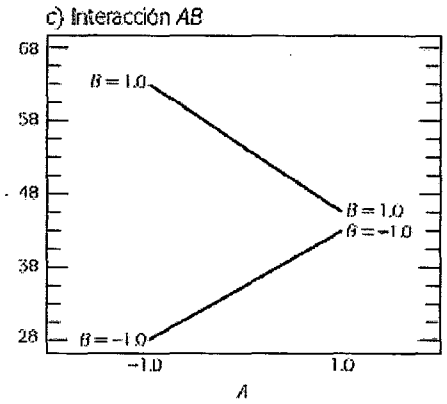


FIG. 5.6 Sí existe interacción, el efecto del incremento de B sobre Y es diferente dependiendo del nivel de A, y viceversa.

Gutiérrez Pulido, Humberto; de la Vara Salazar, Román. Analisis y Diseno de Experimentos 2 ed. Humberto Gutiérrez Pulido 2008 McGraw-Hill

Para entender e interpretar de qué manera un efecto de interacción afecta la variable de respuesta, se debe ser cuidadoso y analizar con detalle lo que pasa en *Y* cuando se mueve un factor dependiendo del nivel en el que esté el otro. Por ejemplo, en el caso de la Fig. 5.6c se aprecia que si *A* se cambia de su nivel (-1) al (1), cuando *B* = -1, la respuesta *Y* también se incrementa; pero si *B* = 1, la respuesta decrece de manera importante. En otras palabras, el factor *A* tiene un efecto positivo o negativo sobre *Y*, dependiendo del nivel de *B*. En el caso de la Fig. 5.6b se puede ver que si *B* se incrementa (cambia) de (-1) al (1), cuando *A* = l, la respuesta *Y* se incrementa ligeramente; pero si *A* = -1, la respuesta se incrementa mucho.

De esta manera, con un efecto de interacción como el de la Fig. 5.6, si se quiere maximizar, minimizar o llevar a un valor objetivo a *Y*, no se puede mover al factor *A* sin tomar en cuenta en qué nivel está *B*, y viceversa.

Cabe señalar que en muchos procesos industriales y biológicos hay factores que tienen un efecto fuerte de interacción sobre Y, y que si esto se ignora, lo que algunas veces es una solución (incrementar *B* cuando *A* = -1), en otras ocasiones es insuficiente o incluso contraproducente (incrementar *B* cuando *A* = 1). Esto en la práctica provoca desconcierto a los ingenieros e

investigadores, les genera explicaciones falsas y finalmente los lleva a ignorar aspectos básicos de sus procesos.

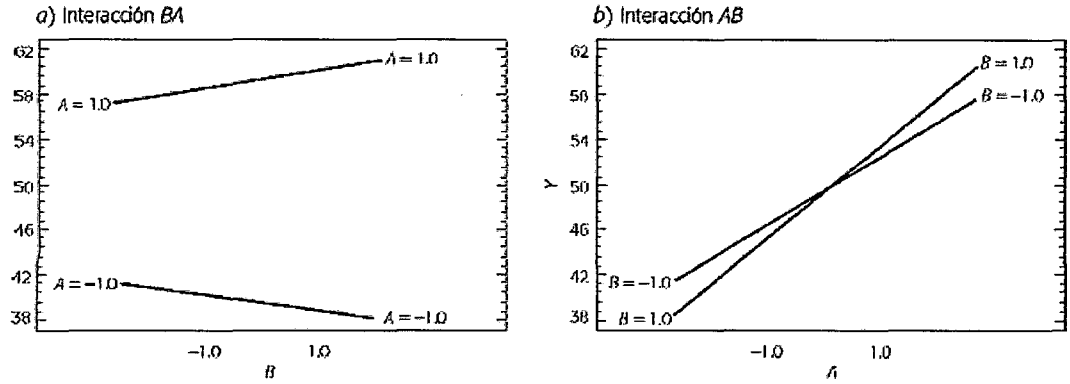


FIG. 5.7 No hay efecto de interacción. En *b)* se aprecia que si *A* se aumenta, *Y* aumenta, independientemente del valor de B.

Gutiérrez Pulido, Humberto; de la Vara Salazar, Román. Analisis y Diseno de Experimentos 2 ed. Humberto Gutiérrez Pulido 2008 McGraw-Hill

La Fig. 5.7 muestra que no hay interacción, ya que el efecto de *A* no depende del nivel donde esté *B* y viceversa.

Por lo tanto, la interpretación de la interacción es de vital importancia tanto para entender cómo actúan los factores sobre la variable de respuesta, como para acumular conocimiento sobre el sistema o proceso correspondiente. Cuando se concluye que una interacción doble (de dos factores) tiene un efecto estadísticamente importante sobre la respuesta, su interpretación *tiene prioridad* sobre los correspondientes efectos principales, aunque éstos también sean significativos. Esto se debe a que la interacción termina dominando en el proceso.

Una de las principales utilidades de una gráfica de interacción es que ayuda a seleccionar la condición en la que debe operarse el proceso para mejorar su desempeño. Por ejemplo, en el caso de la Fig. 5.6b, el mínimo de *Y* se logra en *A* = -1 y *B* = -1; mientras que el máximo en *A* = -1 y *B* = +1.

5.1.9 Ventajas de los Diseños Factoriales

Los diseños factoriales son más eficientes que el tradicional experimento de mover un factor a la vez, que utilizan las personas cuando no tienen conocimiento del diseño de experimentos.

La experimentación empírica en apariencia más simple y sencilla, es más costosa y tiene poca precisión en el análisis de los resultados. Esto se complica más a medida que se tienen más factores.

En consecuencia, los diseños factoriales tienen las siguientes ventajas:

1. Permiten estudiar el efecto individual y de interacción de los distintos factores.
2. Son diseños que se pueden aumentar para formar diseños compuestos en caso de que se requiera una exploración más completa. Por ejemplo, es útil aumentar el diseño si el comportamiento de la respuesta no es lineal en los factores controlados.
3. Se pueden correr fracciones de diseños factoriales, las cuales son de gran utilidad en las primeras etapas de una investigación que involucra a muchos factores, cuando interesa descartar de manera económica los que no son importantes, antes de hacer un estudio más detallado con los factores que sí son importantes.
4. Pueden utilizarse en combinación con diseños de bloques en situaciones en las que no puede correrse todo el diseño factorial bajo las mismas condiciones. Por ejemplo, cuando cada lote de material sólo alcanza para correr la mitad del experimento, éste se puede realizar en dos bloques (dos lotes), lo cual implica repartir las pruebas en los dos lotes de la manera más conveniente posible.
5. La interpretación y el cálculo de los efectos en los experimentos factoriales se puede hacer con aritmética elemental, en particular cuando cada factor se prueba en dos niveles.

5.1.10 Diseños factoriales 2^k

Cuando un experimentador quiere estudiar varios factores simultáneamente, el número de diferentes tratamientos puede ser muy grande. En estos casos, con frecuencia los experimentos preliminares se realizan en cada factor que tiene sólo dos niveles. Se diseña un nivel como el nivel "alto", y se diseña otro como el nivel "bajo". Si hay *k* factores, entonces hay 2^k tratamientos diferentes. Tales experimentos se llaman **experimentos factoriales 2^k**. Con frecuencia, el propósito de un experimento de este tipo es determinar qué factores tienen un efecto importante sobre el resultado. Una vez que se han determinado, se pueden realizar experimentos más elaborados, en los cuales los factores que son importantes varían en algunos niveles.

La familia de diseños factoriales completos 2^k (*k* factores con dos niveles de prueba cada uno), que es una de las familias de diseños de mayor impacto en la industria y en la investigación, debido a su eficacia y versatilidad. Los *factoriales 2^k completos* son útiles principalmente cuando el número de factores a estudiar está entre dos y cinco ($2 < k < 5$), rango en el cual su tamaño se encuentra entre cuatro y 32 tratamientos; esta cantidad es manejable en muchas situaciones experimentales. Si el número de factores es mayor que cinco se recomienda utilizar un factorial fraccionado 2^{k-p}. En general, los factoriales en dos niveles, sean completos o fraccionados, constituyen el conjunto de diseños de mayor impacto en las aplicaciones.

Los niveles pueden ser cuantitativos, como dos valores de temperatura, presión o tiempo, o bien cualitativos, como dos máquinas, dos operadores, los niveles "alto" y "bajo" de un factor, o quizá la presencia o ausencia de un factor.
Se asume que

1) los factores son fijos,
2) los diseños son completamente aleatorizados y
3) se satisfacen los supuestos de normalidad usuales.

El diseño 2^k es de particular utilidad en las etapas iniciales del trabajo experimental, cuando probablemente se estén investigando muchos factores. Este diseño proporciona el menor número de corridas con las que pueden estudiarse *k* factores en un diseño factorial completo. Por consiguiente, estos diseños se usan ampliamente en los **experimentos de tamizado** o **selección de factores.**

Como sólo se tiene dos niveles para cada factor, se supone que la respuesta es aproximadamente lineal en el rango elegido para los niveles de los factores. En muchos experimentos de tamizado de factores, cuando se acaba de iniciar el estudio del proceso o sistema, este supuesto suele ser razonable. Existe un método simple para verificar este supuesto, con sus alternativas a considerar en caso de que no se cumpla la linealidad.

5.2. Selección del Diseño Experimental

5.2.1 Fundamento Teórico del Proceso Seleccionado

Una placa de acero precalentada se reduce en espesor considerablemente con el laminador para formar la barra de transferencia, que después se lamina en incrementos más pequeños hasta el espesor final. La escama de óxido de la barra de transferencia se retira con un desincrustante hidráulico a medida que la cinta de metal cruza por el último laminador.

El tiempo disponible para el crecimiento de la escama durante y después de la laminación es usualmente cortísimo, normalmente menos de 30 s. La temperatura de la cinta metálica decrece durante la laminación. La velocidad de enfriamiento puede cambiar de cinta a cinta y también a lo largo de la longitud de la misma cinta. El espesor de la escama puede variar desde 20 a 100 µm antes de ingresar al último laminador y se reduce hasta 5-12 µm al final.

La estructura típica de la escama de las cintas de acero es de tres capas:

- capa superficial de hematita (Fe_2O_3),
- capa intermedia de magnetita (Fe_3O_4), y
- capa interior de wustita (FeO)

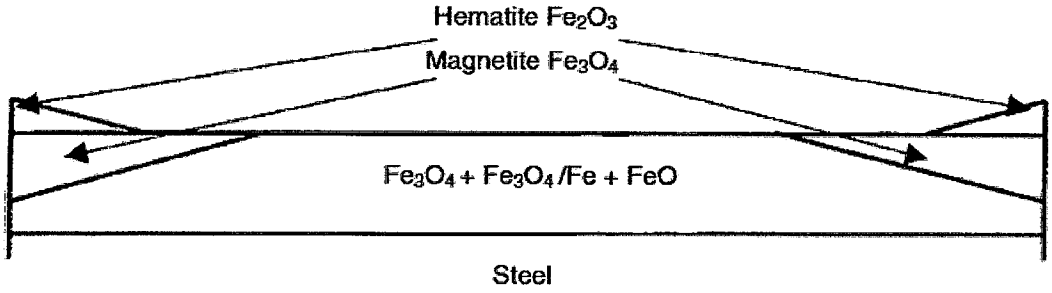


FIG. 5.8 ilustración esquemática de la escama de óxido formada sobre una cinta metálica laminada en caliente.

S.R. Prim et al. Synthesis and characterization of hematite pigment obtained from a steel waste industry. Journal of Hazardous Materials 192 (2011) 1307– 1313

Se puede producir oxidación adicional de la superficie de la cinta de acero - la región central se oxida a expensa de los óxidos superiores debido a la falta de una fuente de oxígeno. Se consume primero La capa de hematita, después se consume la capa de magnetita durante la oxidación adicional. La capa de wüstita se transforma después en una mezcla de magnetita y hierro debido a las reacciones proeutectoide y eutectoide. Se puede retener algo de wüstita a temperatura ambiente, en particular para cintas metálicas enrolladas a altas temperaturas, tal como 720-740°C. La capa de wüstita se homogeniza más a través del espesor de la escama y relativamente rica en hierro durante el enfriamiento desde las altas temperaturas de enrollado. Se conoce que la wüstita rica en hierro es más estable que la wüstita rica en oxígeno. Por lo tanto, se puede retener una cantidad más grande de wüstita a temperatura ambiental en las regiones centrales.

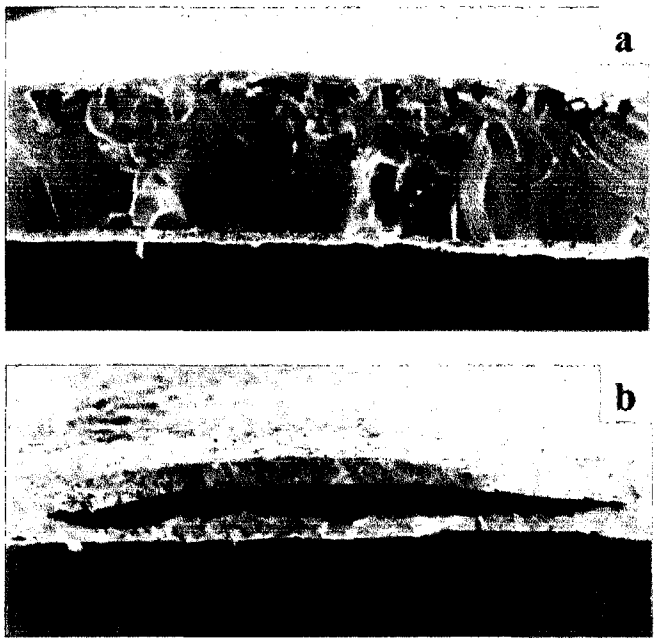


FIG. 5.9 fotografías SEM muestra secciones transversales de escamas de óxido formadas sobre acero dulce: (a) diferentes subcapas y poros; (b) poro relativamente grande en medio de la escama de óxido.

S.R. Prim et al. Synthesis and characterization of hematite pigment obtained from a steel waste industry. Journal of Hazardous Materials 192 (2011) 1307– 1313

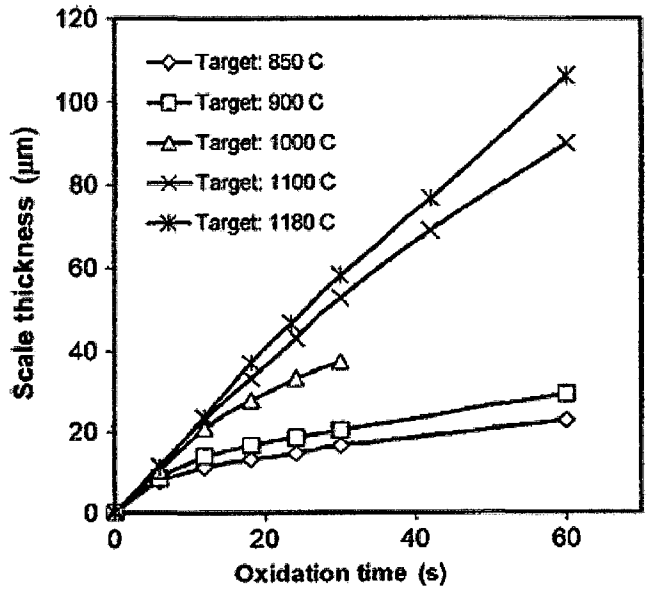


FIG. 5.10 Espesor promedio de las escamas de óxido desarrolladas sobre una muestra de acero durante 60 s de oxidación a temperaturas diferentes.

Müller m. Et al. Synthesis and characterization of iron oxide pigments through the method of the forced hydrolysis of inorganic salts. Dyes and pigments (2015)

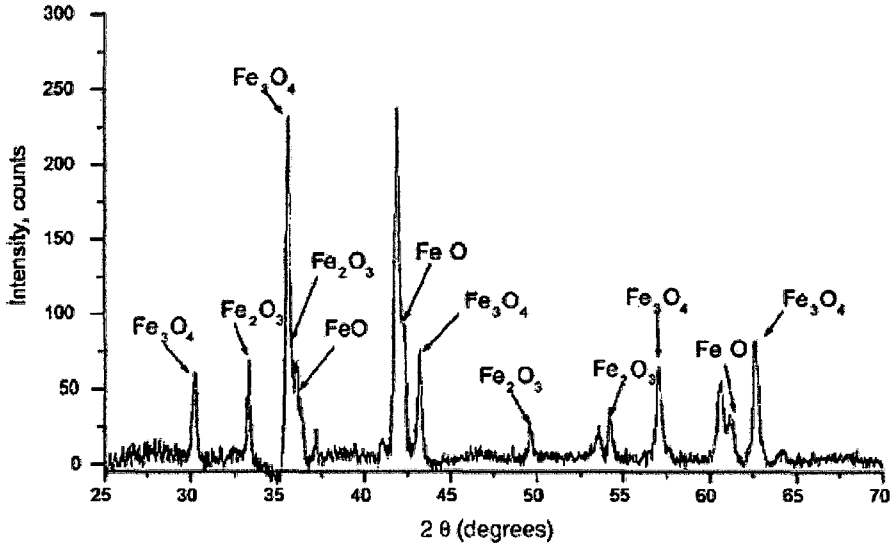


FIG. 5.11 Difracción de rayos X de escamas de óxido desarrolladas sobre un acero de bajo contenido de carbono.

Müller m. Et al. Synthesis and characterization of iron oxide pigments through the method of the forced hydrolysis of inorganic salts. Dyes and pigments (2015)

El proceso seleccionado para sintetizar hematita (Fe_2O_3) a partir de la cascarilla de laminación de la industria del acero es el medio cloruro debido a la disponibilidad de reactivo HCl y la precipitación con NaOH para obtener FeOOH. Por tratamiento térmico se transformará el FeOOH a Fe_2O_3.

El atractivo del procesamiento clorurante se basa fundamentalmente por:

(i) la alta reactividad del cloro con casi todos los metales, muchos óxidos metálicos y sulfuros, etc.,

(ii) las diferencias apreciables en los puntos de ebullición de cloruros metálicos y/o oxicloruros de números metales, y

(iii) los bajos puntos de ebullición de cloruros y/o oxicloruros metálicos, etc.

A condiciones ambientales de P y T, el diagrama E-pH del sistema Fe-H_2O indica que para las fases sólidas de hidróxido ferroso, $Fe(OH)_2$ es estable a pH > 4,5; mientras que el $Fe(OH)_3$ es estable a pH > 1.4 y rrequiere de mayores potenciales en comparación al $Fe(OH)_2$.

En soluciones acuosas el Fe forma especies iónicas simples y complejas, según su estado de oxidación.

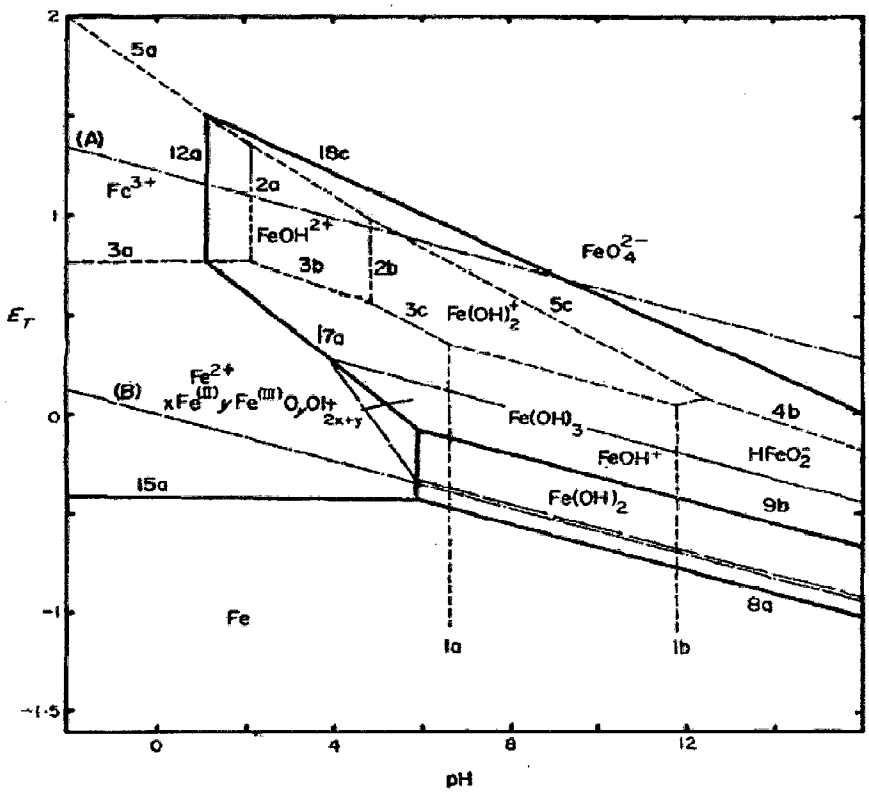


FIG. 5.12 Diagrama potencial-pH para el sistema Fe-H_2O a 25°C. líneas de estabilidad del agua (A) y (B); , especies disueltas de hierro; , especies sólidas de hierro.

High-Tem'Perature Pontential /Ph Diagrams For The Iron-Water And Iron –Water –Sulphur Systems. R.J. Biernat and R.G. Robins

A temperaturas por encima de 80°C, el $Fe(OH)_3$ formará cristales de FeOOH (akaganeita), que por calentamiento adicional por arriba de 130°C se descompone a Fe_2O_3. El hidróxido $Fe(OH)_2$ se descompone a Fe_3O_4 (magnetita), por encima de 150°C, como se muestra el diagrama potencial-pH del sistema Fe-H_2O a 150°C.

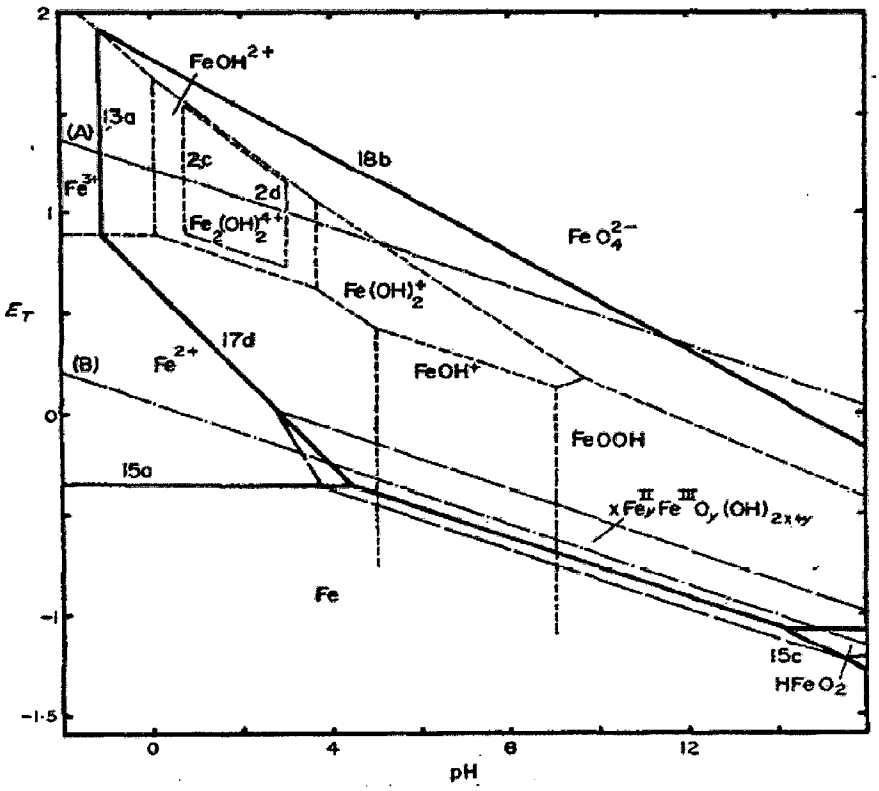


FIG. 5.13. Diagrama potencial-pH para el sistema Fe-H_2O a 100°C

High-Tem'Perature Pontential /Ph Diagrams For The Iron-Water And Iron –Water –Sulphur Systems. R.J. Biernat and R.G. Robins

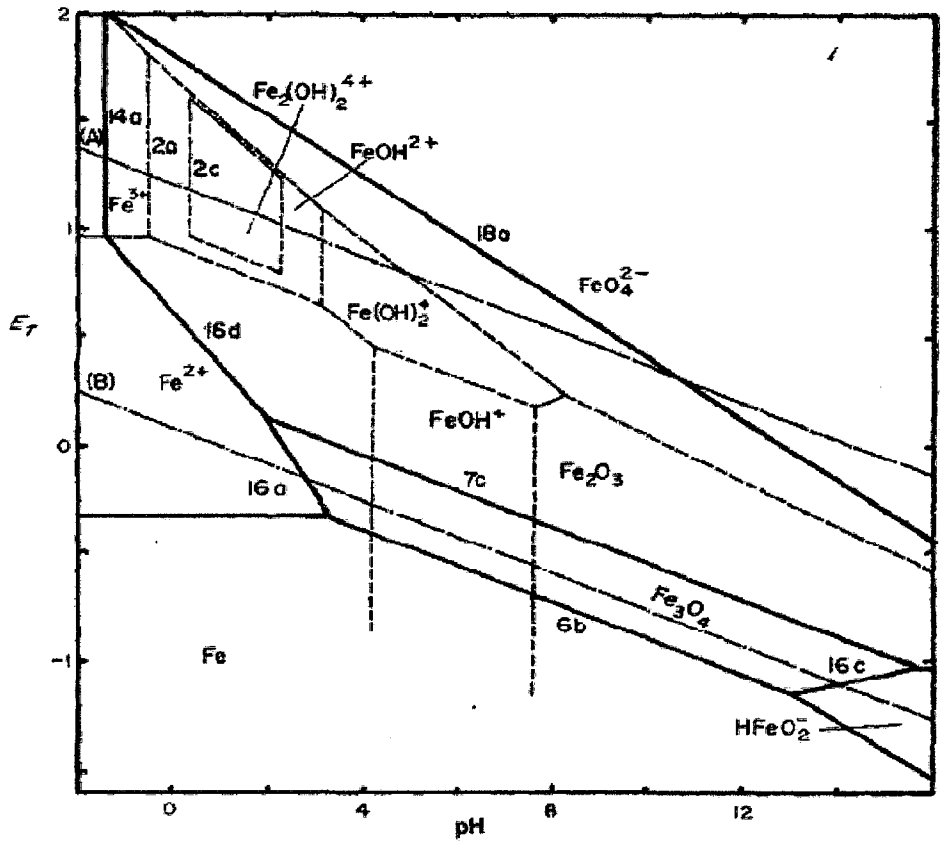
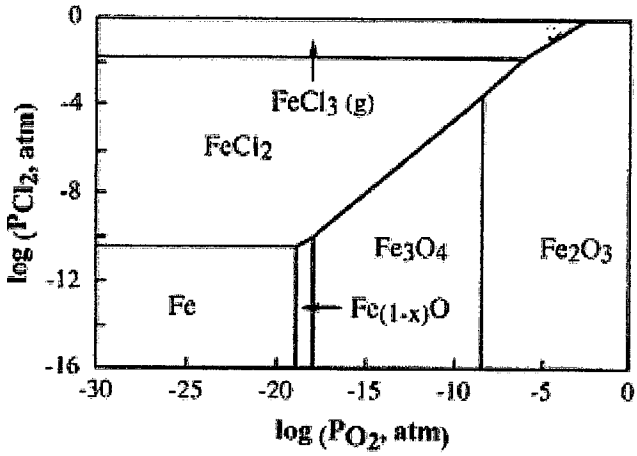


FIG. 5.14 Diagrama potencial-pH para el sistema Fe-H_2O a 150°C.

High-Tem'Perature Pontential /Ph Diagrams For The Iron-Water And Iron –Water –Sulphur Systems. R.J. Biernat and R.G Robins

Algunas regiones de estos diagramas (25 y 100°C) se designan como $xFe(II)_yFe(III)O_y(OH)_{2x+y}$ porque se ha demostrado la existencia de compuestos intermedios entre el $Fe(OH)_2$ y el FeOOH con composiciones que se pueden representar con esta estequiometria. Tales compuestos se denominan como *herrumbre verdosa* o como *hidromagnetitita* negra. Con el control cuidadoso del potencial se puede precipitar hidróxidos de hierro en la región entre $Fe(OH)_2$ y FeOOH tanto a 20 como a 100°C con colores que pueden variar desde el blanco del $Fe(OH)_2$ a verdiazul, a color aceitunado, a negro verduzco y después a naranja al potencial más alto.

De acuerdo al diagrama de la Fig. 5.15 se puede observar que a una presión parcial alta de cloro y a una presión parcial baja de oxígeno la fase más estable es el cloruro férrico. El cloruro ferroso se vuelve en una especie predominante sólo a presión parcial baja de Cl_2.



High-Tem'Perature Pontential /Ph Diagrams For The Iron-Water And Iron –Water –Sulphur Systems. R.J. Biernat and R.G Robins

FIG. 5.15. Diagrama de estabilidad de fases del sistema Fe-O-Cl a 800°C.

La morfología, cristalinidad, tamaño de partícula, propiedades, etc. se pueden ajustar fácilmente con la variación de las condiciones de reacción como:

- la temperatura,
- la presión,
- el pH de la solución,
- el tiempo de reacción,
- la concentración de reactivo,
- el tipo del tensioactivo,
- el disolvente usado, etc.

Las etapas para la formación de hematita se pueden explicar considerando la transformación de las diferentes fases a diversos valores de pH. Cuando se añade solución de NaOH a la solución de Fe^{3+}, primero se hidrolizan los iones *Fe (III)* para producir los precursores/iones $Fe(OH)_3$ o $[Fe(H_2O)_6]^{3+}$ en la solución, que se transforma a la fase goethita (FeOOH-α). Después se precipita Fe_2O_3-α (hematita) por reacción en fase sólida entre las partículas de goethita a través de un proceso de deshidratación. La secuencia de las reacciones químicas para formar el Fe_2O_3-α puede proceder como sigue:

$$Fe^{3+} + 3OH^- \rightarrow Fe(OH)_3$$

$$Fe(OH)_3 \leftrightarrow FeOOH\text{-}\alpha + H_2O$$

$$2FeOOH\text{-}\alpha \rightarrow Fe_2O_3\text{-}\alpha + H_2O$$

5.2.2 Definición del Objetivo de la Experimentación

Los objetivos del estudio son:

- Disolver la cascarilla de laminación en medio clorurante para obtener cloruro férrico.
- Formar goethita (FeOOH-α) a partir del precursor $Fe(OH)_3$ formado por cambio de pH de la solución ácida de iones férricos.
- Sintetizar pigmento de hematita por transformación térmica de la goethita (FeOOH-α)

Los resultados de la experimentación suministrarán la configuración adecuada de factores para lograr cumplir estos objetivos.

5.2.3 Selección de las Respuestas para el Logro de los Objetivos

Se debe disolver la cascarilla de laminación con solución de HCl al 6% para obtener $FeCl_3$ con calentamiento a 80°C durante 3º minutos.
A continuación, la solución filtrada de la etapa anterior se nuetraliza hasta un pH de 5 y 7 para formar por precipitación goethita (FeOOH-α).
El precipitado debidamente lavado y secado, se debe introducir en un horno calentado a una temperatura para transformar la goethita en el pigmento hematita desde y a 3 horas.

5.2.4 Selección de Factores

Es recomendable utilizar el diagrama de espina de pescado (conocido también como diagrama de Ishikawa), Fig. 5.16, para seleccionar los factores que puedan modificar la eficiencia de conversión de la cascarilla hematita. Estos

diagramas están comúnmente asociados con partes de la metodología Seis Sigma DMAIC (diseñar, medir, analizar, mejorar, controlar).

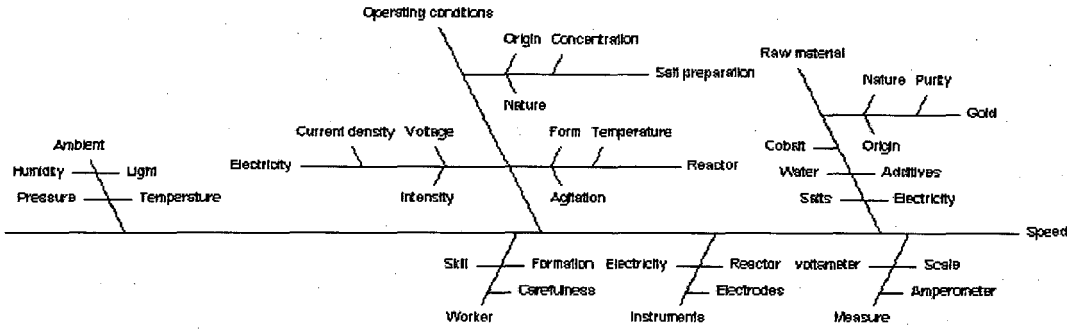


FIG. 5.16 Ejemplo simplificado de un diagrama de Ishikawa

Montgomery, Douglas C. Design and analysis of experiments. Eighth edition 2013 Wiley

En el diseño de experimentos se tiene que elegir los factores que pueden tener influencia en las respuestas. Por ejemplo, la primera pregunta es si las materias primas pueden influir en los resultados de acuerdo al origen y composición de la cascarilla de laminación, al igual que el tipo o marca del ácido muriático. Lo mismo ocurre con el químico neutralizador, cualquier tipo de aditivos, el agua, e incluso la temperatura.

Después de examinar las materias primas, se debe analizar los métodos de síntesis, es decir, las condiciones de operación: temperatura y presión, agitación continua vs agitación secuencial, y así sucesivamente. Esta búsqueda sistemática de los factores hace posible examinar el problema desde todos los lados y evita dejar de lado algún factor que pueda tener una alta influencia en los resultados.

Se usan algunos de los factores que pueden ser influyentes para construir un diagrama de Ishikawa u que se listan a continuación.

- La temperatura de la solución disolvente
- El pH de la solución disolvente
- El pH final de precipitación de goethita
- el tiempo de reacción
- el disolvente usado
- El tipo y la concentración de aditivos añadidos
- La posición del agitador

- La forma del reactor
- La presión en el reactor
- La agitación de la solución
- El tiempo de agitación
- La temperatura de transformación de fases
- El tiempo de transformación de fases
- La eficiencia de conversión

A partir de esta lista, sr elige los factores que se considera que sean influyentes y se dividen en dos categorías: los factores a estudiar al usar el experimento diseñado, y los que no se estudian durante el experimento, pero cuyos niveles se fijan a un valor constante. En este estudio, se utilizan tres factores para construir el experimento diseñado:

- pH de precipitación
- Temperatura de calcinación
- Tiempo de calcinación

Otros factores seleccionados que pueden cambiar las respuestas se fijan a un nivel constante durante los ensayos. En este estudio experimental, los siguientes parámetros son fijos:

- Peso de la muestra de cascarilla de laminación: 10 g
- Solución de HCl al 6%
- Velocidad de agitación constante, 500-800 rpm
- Temperatura de la solución diluida de HCl al 6&, 80°C
- Tiempo de agitación, 30 min
- Presión atmosférica

Los factores que permanecen fijas durante el experimento y los factores utilizados en el diseño son los factores controlados. Todos los demás factores son factores no controlados. Si los factores no controlados tienen una pequeña influencia o si se quedan en el mismo nivel durante todos los ensayos, causan solamente pequeñas variaciones en la respuesta. Estos factores no controlados son la fuente del error experimental. Si, por casualidad, un factor influyente no se tiene en cuenta y crecería considerablemente los cambios de nivel durante el experimento, el error experimental, y se podría comprometer la fiabilidad del estudio.

Por lo tanto, es necesario estar atentos cuando se establece la lista de factores que se utilizará en los ensayos, asegurándose de no olvidar ninguna de las más importantes. Una ventaja de los experimentos diseñados, en comparación con los métodos de un solo factor en-un-tiempo, es que el experimentador se ve obligado a pensar en el problema y evitar específicamente la omisión de factores importantes.

5.2.5 **Definición de los Niveles de los Factores**

La definición de los niveles de los factores se reduce a la elección de los niveles altos y bajos de los tres factores seleccionados:

- pH de precipitación
- Temperatura de calcinación, °C
- Tiempo de calcinación, horas

El resumen de estos niveles se presenta en la siguiente Tabla

TABLA 5.1 Niveles de los Factores Experimentales

Factor	Nivel Bajo (-)	Nivel Alto (+)
pH de precipitación (1)	3	7
Temperatura de calcinación, °C (2)	500	700
Tiempo de calcinación, h (3)	1	3

Es fundamental conocer con precisión los us valores específicos del dominio del estudio experimental al utilizar los programas informáticos. Las conclusiones del estudio son válidos sólo en el interior de este dominio de estudio. En el exterior, es posible adivinar los resultados, pero estos resultados no se deben considerare como predicciones verdaderas, y no se deben utilizar para obtener conclusiones sin tener pruebas de verificación adicionales.

5.3 Selección del Diseño Experimental

Como ya se ha seleccionado tres factores con dos niveles cada uno, y se utilizará un diseño factorial 2^3 porque se considera que un modelo lineal es suficiente para explicar los fenómenos involucrados en el proceso seleccionado.

$$y = a_0 + a_1X_1 + a_2X_2 + a_3X_3 + a_{12}X_1X_2 + a_{13}X_1X_3 + a_{23}X_2X_3 + a_{123}X_1X_2X_3$$

La notación 2^3 tiene el siguiente significado. El 3 en el exponente representa el número de factores, y la 2 en la base representa el número de niveles de cada factor.

El diseño se puede representar en un gráfico (Fig. 5.3) especificando el dominio de estudio y los puntos experimentales. Las coordenadas de los puntos experimentales son los niveles altos y bajos de los factores. Esto es equivalente a representar el plan con una matriz, la matriz experimental (en unidades de ingeniería) o la matriz de diseño (en unidades codificadas).

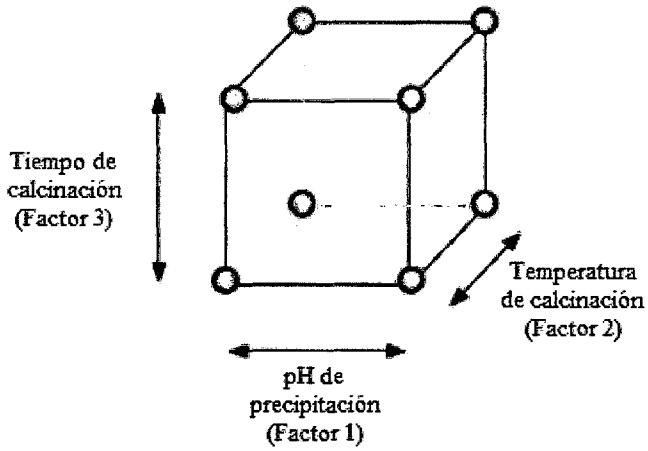


FIG. 5.3 Ilustración del experimento diseñado

La matriz experimental (Tabla 5.2) contiene cinco columnas: los números de prueba, los tres factores, y la respuesta de cada experimento.

TABLA 5.2 Matriz Experimental

Prueba	pH de precipitación Factor 1	Temperatura de calcinación, °C Factor 2	Tiempo de calcinación, h Factor 3	Eficiencia de conversión, %
1	3	500	1	
2	7	500	1	
3	3	700	1	
4	7	700	1	
5	3	500	3	
6	7	500	3	
7	3	700	3	
8	7	700	3	

La matriz de diseño (Tabla 3.3) también contiene cinco columnas, pero se han añadido dos líneas para especificar el significado de -1 y +1.

TABLA 5.3 Matriz de Diseño

Prueba	pH de precipitación Factor 1	Temperatura de calcinación, °C Factor 2	Tiempo de calcinación, h Factor 3	Eficiencia de conversión, %
1	-1	-1	-1	
2	+1	-1	-1	
3	-1	+1	-1	
4	+1	+1	-1	
5	-1	-1	+1	
6	+1	-1	+1	
7	-1	+1	+1	
8	+1	+1	+1	
Nivel -1	pH 1	500°C	1 h	
Nivel +1	pH 7	700°C	2 h	

CAPITULO VI

ANÁLISIS DE LOS RESULTADOS EXPERIMENTALES

6.1 Ejecución del Diseño Experimental

Después de ejecuta las pruebas de acuerdo con el diseño experimental, los resultados se deben registran en la matriz de diseño (Tabla 6.1).

TABLA 6.1 Matriz del Diseño Experimental y sus Resultados

Prueba	pH de precipitación Factor A	Temperatura de Conversión, °C Factor B	Tiempo de Conversión, h Factor C	Eficiencia de Conversión, %
1	-1	-1	-1	84.8
2	+1	-1	-1	38.2
3	-1	+1	-1	87.8
4	+1	+1	-1	59.9
5	-1	-1	+1	51.9
6	+1	-1	+1	57.8
7	-1	+1	+1	85.5
8	+1	+1	+1	40.0
9	0	0	0	64.2
10	0	0	0	66.9
11	0	0	0	67.4
12	0	0	0	67.4
Nivel -1	pH 3	500°C	1 h	
Nivel +1	pH 7	700°C	3 h	

6.2. Interpretación de los Resultados

El modelo asumido fue un factorial 2^3, como se muestra a continuación:

$$y = a_0 + a_1X_1 + a_2X_2 + a_3X_3 + a_{12}X_1X_2 + a_{13}X_1X_3 + a_{23}X_2X_3 + a_{123}X_1X_2X_3$$

En este modelo,

- y es la variable respuesta.
- X_i representa los niveles de los factores que tiene solo uno de los dos valores posibles.
- a_i son los efectos de los factores.
- a_{ij} son las interacciones de segundo orden.
- a_{123} es la interacción de tercer orden.

A continuación se analiza la influencia de cada factor por separado sobre la variable respuesta.

6.2.1 Conversión de Goethita a Hematita

6.2.1.1 Determinación de los Efectos

El efecto de un factor se define como el cambio observado en la variable de respuesta debido a un cambio de nivel de tal factor. En particular, los efectos principales son los cambios en la media de la variable de respuesta que se deben a la acción individual de cada factor. En términos matemáticos, el efecto principal de un factor con dos niveles es la diferencia entre la respuesta media observada cuando tal factor estuvo en su primer nivel, y la respuesta media observada cuando el factor estuvo en su segundo nivel.

Por otra parte, se dice que dos factores interactúan entre sí o tienen un efecto de interacción sobre la variable de respuesta, cuando el efecto de un factor depende del nivel en que se encuentra el otro. Por ejemplo, los factores A y B interactúan si el efecto de A es muy diferente en cada nivel de B, o viceversa.

TABLA 6.2 Efectos Estimados para la Conversión

Efecto	Estimado	Error Estadístico	V.I.F.
promedio	64.3025	0.449358	
pH de precipitación (A)	-28.5275	1.1007	1.0
Temperatura de Conversión (B)	10.1275	1.1007	1.0
Tiempo de Conversión (C)	-8.8725	1.1007	1.0
Interacción A x B	-8.1675	1.1007	1.0
Interacción A x C	8.7525	1.1007	1.0
Interacción B x C	-2.2625	1.1007	1.0

Errores estándar basados en el error puro con 3 g. l.

Esta tabla muestra las estimaciones para cada uno de los efectos estimados y las interacciones. También se muestra el error estándar de cada uno de estos efectos, el cual mide su error de muestreo. Note también que el factor de inflación de varianza (V.I.F.) más grande, es igual a 1.0. Para un diseño perfectamente factorial, todos los factores debe ser igual a 1.

Aparentemente, tanto el efecto de los factores como de las interacciones influyen sobre la variable respuesta.

Estos efectos se pueden graficar en un diagrama de Pareto para así visualizar cuáles tienen un mayor impacto sobre la variable de respuesta. Este diagrama se muestra en la Fig. 6.1, en el cual se representan los efectos divididos entre su error estándar.

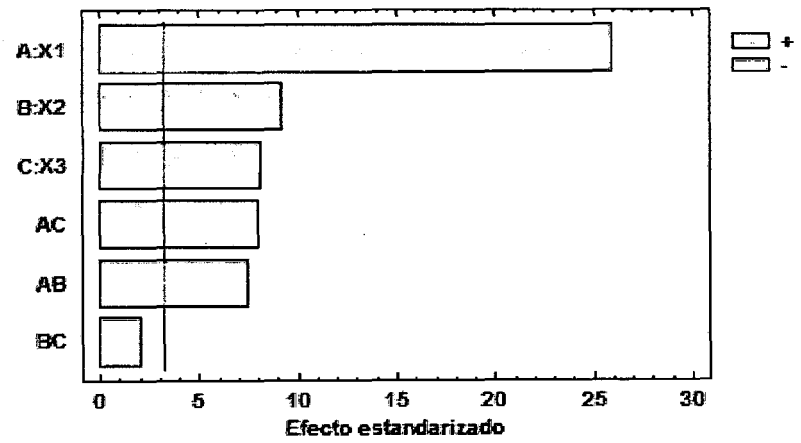


FIG. 6.1 Diagrama de Pareto estandarizado para la conversión

Grafico creado por el programa statgraphics 5.1

Si el valor absoluto de la estimación del efecto estandarizado es mayor que 3.106, entonces el efecto poblacional correspondiente será estadísticamente diferente de cero. Una forma sencilla de hacer esta prueba es agregar una línea en el diagrama de Pareto estandarizado a la altura del valor crítico, como se muestra en la Fig. 6.11. De esta manera, los efectos cuyas barras superen tal línea serán significativos.

Por lo tanto, para el caso de la conversión de goethita a hematita, los efectos significativos serán A, AC, B, AB y AC en ese orden de importancia.

Los valores absolutos (sin importar el signo) de los efectos principales y del efecto de interacción son una medida de importancia de su efecto sobre la *variable* de respuesta. Sin embargo, como se tienen estimaciones muestrales, para saber si los efectos son estadísticamente significativos (diferentes de cero) se requiere el análisis de varianza (ANOVA).

6.2.1.2 Análisis de Varianza

Aunque los efectos calculados con datos muestrales sean números distintos de cero, esto no implica que el efecto correspondiente sea estadísticamente diferente de cero. O, si en su representación gráfica aparentan ser importantes, eso tampoco es suficiente para concluir que afectan de manera significativa la variable de respuesta. Para afirmar que tales efectos contribuyen a explicar el comportamiento de la respuesta, se debe hacer la prueba estadística del análisis de varianza.

El ANOVA con todos los efectos se muestra en la tabla 6.3, ahí se aprecia que los efectos que tienen un valor-p menor que 0.05, son los efectos principales de A, B y C; y las interacciones AC y AB que coincide con lo visto en el diagrama de Pareto estandarizado.

TABLA 6.3 Análisis de Varianza para la Conversión

Fuente	*Suma de Cuadrados*	*Gl*	*Cuadrado Medio*	*Razón-F*	*Valor-P*
$A = X_1$	1627.64	1	1627.64	671.73	0.0001
$B = X_2$	205.133	1	205.133	84.66	0.0027
$C = X_3$	157.443	1	157.443	64.98	0.0040
AB	133.416	1	133.416	55.06	0.0051
AC	153.213	1	153.213	63.23	0.0041
BC	10.2378	1	10.2378	4.23	0.1321

Falta de ajuste	641.654	2	320.827	132.41	0.0012
Error puro	7.2692	3	2.42307		
Total (corr.)	2936.0	11			

R-cuadrado = 77.8977%

Error estándar del est. = 1.55662

Error absoluto medio = 6.58375

Estadístico Durbin-Watson = 2.04813 (p = 0.6203)

Autocorrelación residual de Lag 1 = -0.106073

La tabla ANOVA particiona la variabilidad de Conversión en piezas separadas para cada uno de los efectos. Entonces prueba la significancia estadística de cada efecto comparando su cuadrado medio contra un estimado del error experimental. En este caso, 5 efectos tienen una valor-P menor que 0.05, indicando que son significativamente diferentes de cero con un nivel de confianza del 95.0%.

La prueba de falta de ajuste está diseñada para determinar si el modelo seleccionado es adecuado para describir los datos observados ó si se debería usar un modelo más complicado. La prueba se realiza comparando la variabilidad de los residuos del modelo actual con la variabilidad entre observaciones obtenidas en condiciones repetidas de los factores. Dado que el valor-p para la falta de ajuste en la tabla ANOVA es menor que 0.05, existe una falta de ajuste estadísticamente significativa con un nivel de confianza del 95.0%. Esto significa que el modelo así ajustado no representa adecuadamente a los datos. Esto significa que el modelo lineal (factorial) tiende a la curvatura como resultado de la inclusión de las réplicas en el centro. En consecuencia, esto sugiere que se debe usar un diseño no lineal para tomar en cuenta esta curvatura o falta de ajuste.

El estadístico R-Cuadrado indica que el modelo, así ajustado, explica 77.8977% de la variabilidad en Conversión.

El error estándar del estimado muestra que la desviación estándar de los residuos es 1.55662.

El error medio absoluto (MAE) de 6.58375 es el valor promedio de los residuos. El estadístico de Durbin-Watson (DW) prueba los residuos para determinar si haya alguna correlación significativa basada en el orden en que se presentan los datos. Puesto que el valor-p es mayor que 5.0%, no hay indicación de auto correlación serial en los residuos con un nivel de significancia del 95.0%.

6.2.1.3 Representación de los Efectos y de las Interacciones

Para comprender e interpretar de qué manera los efectos y las interacciones afectan a la variable de respuesta, se debe ser cuidadoso y analizar con detalle lo que pasa con Y cuando se mueve un factor dependiendo del nivel en el que esté el otro.

El efecto principal de un factor se representa de manera gráfica como en la Fig. 6.2, en cuyo eje horizontal se ubican los niveles del factor y en el eje vertical se encuentra la media de la respuesta observada en los correspondientes niveles. Se puede interpretar que el efecto principal del factor X_1 (pH) es mayor que el de los factores X_2 y X_3 en su nivel mínimo de pH.

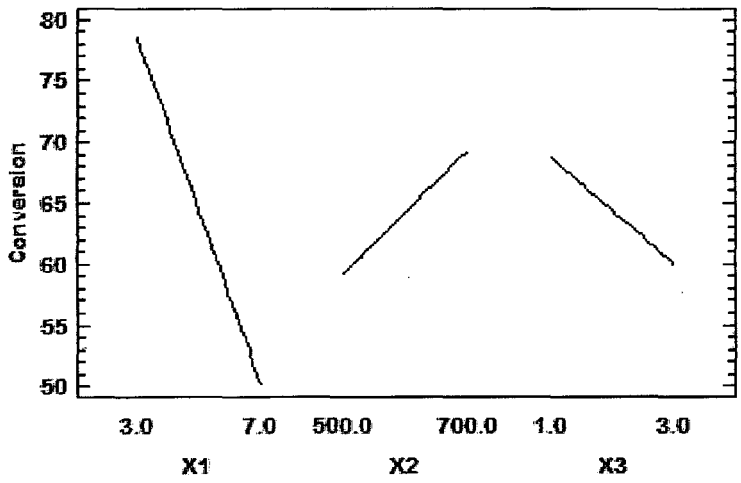


FIG. 6.2 Gráfico de los Efectos Principales para la Conversión

El factor X_2 (temperatura) aumenta la conversión con su nivel máximo, mientras con el valor mínimo de X_3 (tiempo) la conversión se maximiza.

Grafico creado por el programa statgraphics 5.1

El efecto de interacción de los dos factores se pueden graficar como en la figura 6.3; en el eje vertical se pone una escala que represente la magnitud de la variable de respuesta, luego uno de los factores se representa con sus dos niveles en el eje horizontal y en dirección vertical de cada uno de estos niveles. Resulta que cuando existe interacción las líneas obtenidas tienen una pendiente muy diferente, y si no hay interacción las líneas tienen pendientes similares, que son aproximadamente paralelas.

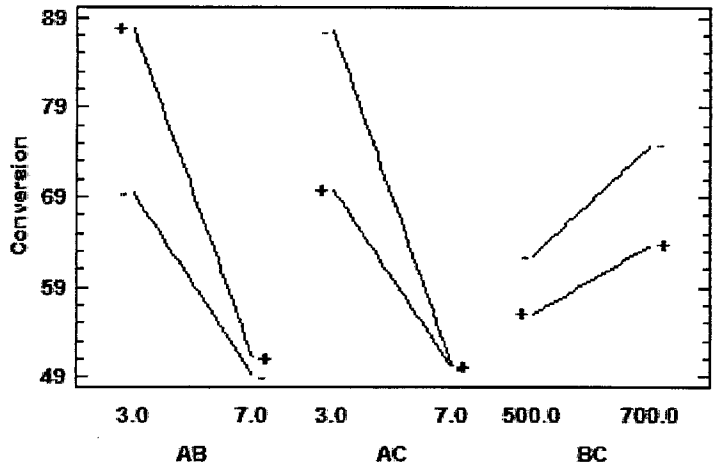


FIG. 6.3 Gráfico de las Interacciones para la Conversión

Grafico creado por el programa statgraphics 5.1

Por lo tanto, como las interacciones Ab y AC tienen pendientes diferentes influyen sobre la respuesta, en comparación a la interacción BC, que tienen pendientes casi paralelas.

De acuerdo a los gráficos de efectos e interacciones, se puede concluir que se maximiza la conversión a pH = 3, a 700°C y en 1 hora de tiempo de conversión (-1, +1, -1);

Esto también se puede apreciar en el gráfico del cubo de la Fig. 6.4, en la que se representa la respuesta obtenida en cada punto del diseño.

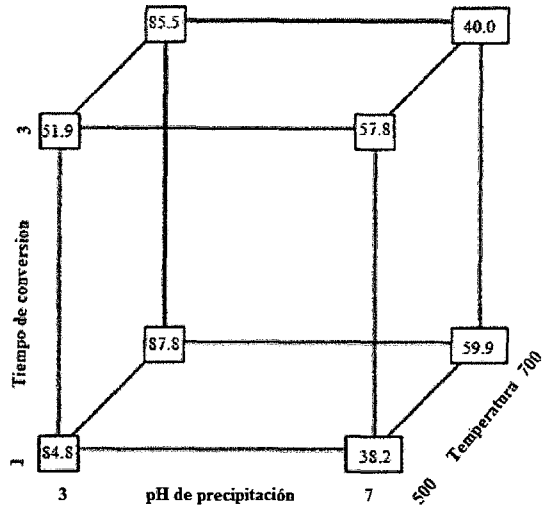


FIG. 6.4 Gráfico de cubo y respuestas obtenidas para la eficiencia de conversión.

Grafico creado por el programa statgraphics 5.1

Para interpretar y comprender los resultados, el fenómeno se debe modelar estadísticamente, y por lo tanto, se tiene que calcular las diversas cantidades (como los coeficientes) del modelo lineal.

Esto se inicia con el cálculo de los coeficientes de regresión para la conversión (Tabla 6.5).

TABLA 6.5 Coeficientes de regresión para la conversión (unidades codificadas)

Respuesta: Eficiencia de Conversión

Coeficiente	*Estimado*
constante	25.5019
pH de precipitación (A)	0.743125
Temperatura de Conversión (B)	0.175356
Tiempo de Conversión (C)	-8.58938
Interacción AB	-0.0204188
Interacción AC	2.18813
Interacción BC	-0.0113125

Estos resultados nos permiten escribir la ecuación del modelo de la eficiencia de conversión de acuerdo a los niveles de los tres factores (en unidades codificadas):

$$Coversión = 25.52 + 0.74_{X_1} + 0.18_{X_2} - 8.59_{X_3} - 0.02_{X_1X_2} + 2.19_{X_1X_3} - 0.01_{X_2X_3}$$

Para la predicción en cada punto del diseño (cubo) se utiliza este modelo de regresión que corresponde al ANOVA (tabla 6.9).

Se tiene que considerar que las altas conversiones tienden a estar asociados con bajos pH de la solución acuosa.

En el cubo graficado usando la ecuación del modelo lineal se puede observar hasta tres puntos de eficiencia máxima en el lado izquierdo:

- Conversión del 87.8: pH 3, 700°C y 1 hora de conversión (-1, +1, -1)
- Conversión del 85.5: pH 3, 700°C y 3 horas de conversión (-1, +1, +1)
- Conversión del 84.8: pH 3, 500°C y 1 hora de conversión (-1, -1, -1)

Los siguientes gráficos de la ecuación del modelo lineal confirman la interpretación de los efectos sobre la variable respuesta.

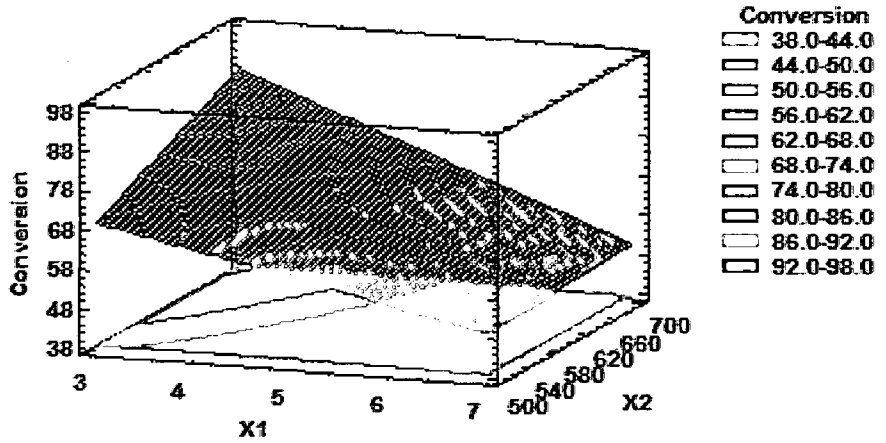


FIG. 6.5 Superficie respuesta estimada con $X_3 = 2$.

Grafico creado por el programa statgraphics 5.1

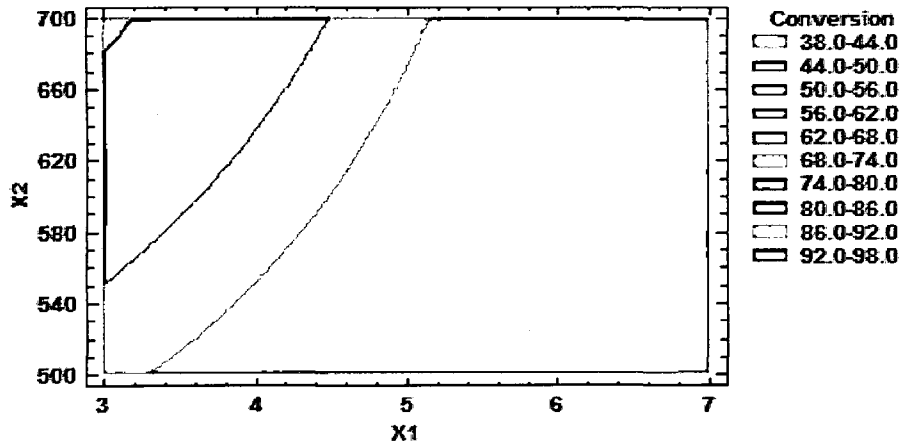


FIG. 6.6 Contornos de la superficie-respuesta estimada con $X_3 = 2$

Grafico creado por el programa statgraphics 5.1

La interpretación de las interacciones es de vital importancia tanto para entender cómo actúan los factores sobre la variable de respuesta, como para

acumular conocimiento sobre el sistema o proceso correspondiente. Cuando se concluye que una interacción doble (de dos factores) tiene un efecto estadísticamente importante sobre la respuesta, su interpretación tiene prioridad sobre los correspondientes efectos principales, aunque éstos también sean significativos. Esto se debe a que la interacción termina dominando en el proceso.

La matriz de correlación muestra el grado de confusión entre los efectos. Un diseño perfectamente ortogonal mostrará una matriz diagonal con 1´s en la diagonal y 0´s fuera de ella. Cualquier término distinto de cero implica que los estimados de los efectos correspondientes a esa fila y columna estarán correlacionados. En este caso, no hay correlación entre ninguno de los efectos. Esto significa que se obtendrán estimados 'limpios' para todos esos efectos.

TABLA 6.6 Matriz de Correlación para los Efectos Estimados

		(1)	(2)	(3)	(4)	(5)	(6)	(7)
(1)	promedio	1.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000
(2)	A:X1	0.0000	1.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000
(3)	B:X2	0.0000	0.0000	1.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000
(4)	C:X3	0.0000	0.0000	0.0000	1.0000	0.0000	0.0000	0.0000
(5)	AB	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	1.0000	0.0000	0.0000
(6)	AC	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	1.0000	0.0000
(7)	BC	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	1.0000

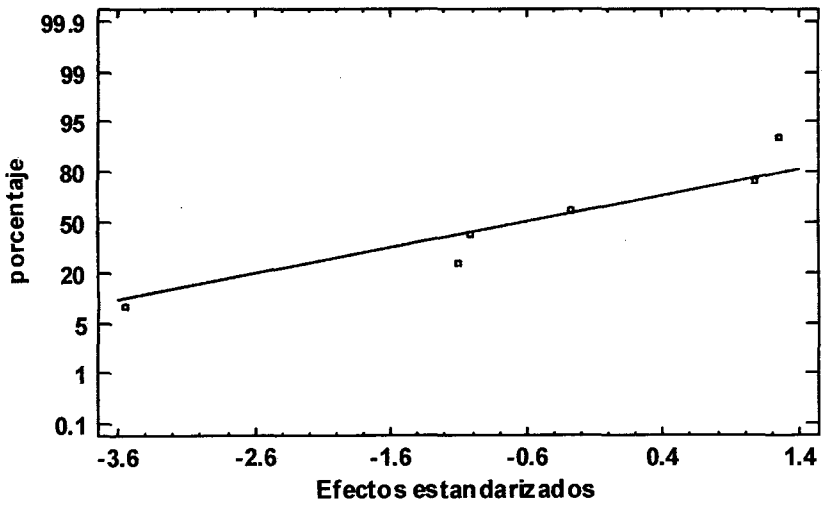


FIG. 6.7 Gráfico de probabilidad normal para la conversión

Grafico creado por el programa statgraphics 5.1

TABLA 6.7 Resultados Estimados para Conversión

	Observados	Ajustados	Inferior 95.0%	Superior 95.0%
Fila	Valores	Valores	para Media	para Media
1	38.15	47.9875	43.4653	52.5097
2	57.81	50.13	45.6078	54.6522
3	85.45	77.77	73.2478	82.2922
4	84.78	77.1	72.5778	81.6222
5	39.99	49.8275	45.3053	54.3497
6	59.89	52.21	47.6878	56.7322
7	51.9	61.7375	57.2153	66.2597
8	87.82	97.6575	93.1353	102.18
9	64.15	64.3025	62.8724	65.7326
10	66.91	64.3025	62.8724	65.7326
11	67.37	64.3025	62.8724	65.7326
12	67.41	64.3025	62.8724	65.7326

Promedio de 4 puntos centrales = 66.46

Promedio de las predicciones del modelo al centro = 64.3025

Esta tabla contiene información acerca de los valores de Conversión generados usando el modelo ajustado. La tabla incluye:

(1) los valores observados de Conversión

(2) el valor predicho de Conversión usando el modelo ajustado

(3) intervalos de confianza del 95.0% para la respuesta media

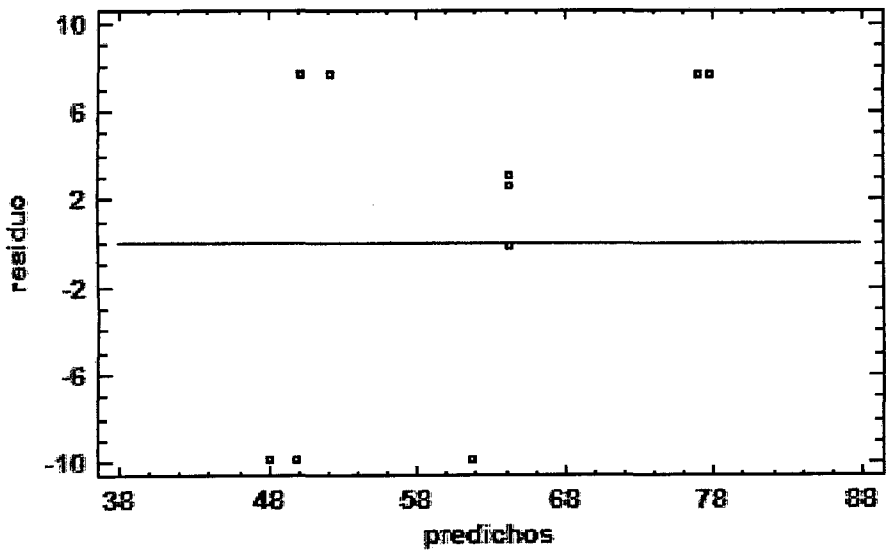


FIG. 6.8 Gráfico de residuos para la conversión

Grafico creado por el programa statgraphics 5.1

6.2.2 Determinación de las Condiciones de Operación para la Conversión

TABLA 6.8 Camino de Máximo Ascenso para Conversión

			Predicción para
X_1	X_2	X_3	*Conversión*
5.0	600.0	2.0	64.3025
6.0	585.483	2.11899	56.484
7.0	578.327	2.15577	49.8552
8.0	579.048	2.10608	43.3803
9.0	586.992	1.97858	36.0832
10.0	600.731	1.78992	27.2408

Esta tabla despliega el trayecto de máximo ascenso (o descenso). Este es el trayecto, desde el centro de la región experimental actual, a través del cual la respuesta estimada cambia más rápidamente con un cambio menor en los factores experimentales. Indica buenas características para ejecutar experimentos adicionales si el objetivo es incrementar o decrementar la Conversión. Se han generado 6 puntos cambiando X_1 en incrementos de 1.0.

6.2.3. Optimización del Proceso de Conversión

Valor óptimo = 97.6575

TABLA 6.7 Combinación de los niveles de los factores para maximizar la conversión

Factor	*Bajo*	*Alto*	*Óptimo*
X1	3.0	7.0	3.0
X2	500.0	700.0	700.0
X3	1.0	3.0	1.0

Esta tabla muestra la combinación de los niveles de los factores, la cual maximiza Conversión sobre la región indicada.

CAPITULO VII
CONCLUSIONES Y RECOMEDACIONES

7.1. Conclusiones

1. Al disolver la cascarilla de laminación en el medio clorurante obtuvimos cloruro férrico con un pH de 0 el cual tenía un color negro.
2. La formación de goethita a partir del hidróxido férrico se logra a pH= 3 según los resultados de los efectos estimados y de los gráficos del modelo estadístico obtenido.
3. La máxima conversión de goethita a hematita se logra a pH = 3 a una temperatura de 700°C y después de 1 hora de acuerdo a la interpretación estadística del experimento factorial.

7.2. Recomendaciones

1° Se sugiere complementar el presente estudio experimental de diseño factorial completo con un diseño factorial de segundo orden, de acuerdo a la curvatura o falta de ajustes del diseño factorial de primer orden estudiado

2° Se recomienda que la investigación realizada en medio clorurante se repita en medio sulfatante para comparar los resultados.

3° Se debe estudiar la síntesis de hematita directamente desde la solución disolvente de la cascarilla de laminación, sin pasar por la goethita usando un reactor bajo determinados valores de presión y temperatura.

4° Se debe realizar investigaciónes para sintetizar nanopartículas de los divesrso tipo de óxidos de hierro para aplicaciones como pigmentos y para la remediación ambiental como material absorvente.

REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

Libros

1 Gutiérrez Pulido, Humberto; de la Vara Salazar, Román. *Analisis y Diseno de Experimentos* 2 ed. Humberto Gutiérrez Pulido 2008 McGraw-Hill

2 G. Buxbaum and G. Pfaff. *Industrial Inorganic Pigments*. 2005 Wiley

3 Jiju Antony. *Design of Experiments for Engineers and Scientists*. Second edition 2014 Elsevier

4 Michal Krzyzanowski, John H. Beynon, and Didier C.J. Farrugia, and Didier C.J. Farrugia. *Oxide Scale Behaviour in High Temperature Metal Processing* 2010 WILEY 389p

5 Montgomery, Douglas C. *Design and analysis of experiments*. Eighth edition 2013 Wiley

6 Montgomery, Douglas C. *Diseño y Análisis de Exp*erimentos 2da Ed. 2004 Ed. Limusa

7 R. M. Cornell, U. Schwertmann. *The Iron Oxides: Structure, Properties, Reactions, Occurences and Uses*. 2nd Ed. 2003 WILEY-VCH

8 U. Schwertmann and R. M. Cornell. *Iron Oxides in the Laboratory - Preparation and Characterization* 2nd Edition 2000 Wiley

Revistas

1 A. N. Epikhin and A. V. Krylova. *Preparation of Iron Oxide Pigments for Mineral Paints from Solid Iron-Containing Waste*. Russian Journal of Applied Chemistry, Vol. 76, No. 1, 2003, pp. 20 322

2 B. Ahmmad et al. *Green synthesis of mesoporous hematite* (α-Fe_2O_3). Advanced Powder Technology 24 (2013) 160–167

3 B. Das et al. *An overview of utilization of slag and sludge from steel industries. Resources, Conservation and Recycling* 50 (2007) 40–57

4 C. Colombo et al. *Characterization of synthetic hydrous hematite pigments*. Journal of Colloid and Interface Science 374 (2012) 118–126

5 Dirk Walter. *Characterization of synthetic hydrous hematite pigments*. Thermochimica Acta 445 (2006) 195–199

6 E. Papirer et al. *Characterization of iron pigments*. Journal of Magnetism and Magnetic Materials 120 (1993) 53-57

7 H. Fan et al. *Thermal behavior of goethite during transformation to hematite*. Materials Chemistry and Physics 98 (2006) 148–153

8 J.E. Dutrizac and P.A. Riveros. *The precipitation of hematite from ferric*

chloride at Atmospheric Pressure. Metallurgical And Materials Transactions B Volume 30B, December 1999 993

9 J.-P. Jolivet et al. *Iron oxides- From molecular clusters to solid. A nice example of chemical versatility.* C. R. Geoscience 338 (2006) 488-497

10 Joseph K. Bailey, et al. *Growth Mechanisms of Iron Oxide Particles of Differing Morphologies from the Forced Hydrolysis of Ferric Chloride Solutions.* Journal Of Colloid And Interface Science 157, 1-13 (1993).

11 K. Kandori, T. Ishikawa. *Preparation and microstructural studies on hydrothermally prepared hematite.* Journal of Colloid and Interface Science 272 (2004) 246–248

12 Kazuhiko Kandori, Junko Sakai and Tatsuo Ishikawa. *Definitive effects of chloride ions on the formation of spherical hematite particles in a forced hydrolysis reaction.* Phys. Chem. Chem. Phys., 2000, 2, 3293È3299

13 L. Diamandescu et al. *Hydrothermal synthesis and characterization of some polycrystalline a-iron oxides* Ceramics International 25 (1999) 689±692

14 L. Diamandescu et al. *Hydrothermal transformation of α-FeOOH into α-Fe_2O_3 in the presence of silicon oxide.* Materials Letters 27 (1996) 253-257

15 M. Kosmulski et al. *Synthesis and characterization of goethite and goethite-hematite composite experimental study and literature survey.* Advances in Colloid and Interface Science 103 (2003) 57–76

16 M.A. Legodi, D. de Waal. *The preparation of magnetite, goethite, hematite and maghemite of pigment quality from mill scale iron waste.* Dyes and Pigments 74 (2007) 161-168

17 M.K. Sinha et al. *Low temperature hydrothermal synthesis and characterization of iron oxide powders of diverse morphologies from spent pickle liquor.* Powder Technology 276 (2015) 214–221

18 Müller M. et al. *Synthesis and characterization of iron oxide pigments through the method of the forced hydrolysis of inorganic salts.* Dyes and Pigments (2015)

19 N. Kanari et al. *Kinetics of hematite chlorination with Cl_2 and Cl_2+O_2 Part I. Chlorination with Cl_2.* Thermochimica Acta 497 (2010) 52–59

20 N. Kanari et al. *Kinetics of hematite chlorination with Cl_2 and Cl_2+O_2. Part II. Chlorination with Cl_2+O_2.* Thermochimica Acta 506 (2010) 34–40

21 N. Kanari et al. Reactions of wustite and hematite with different chlorinating agents. Thermochimica Acta 335 (1999) 79-86

22 N.M. Khalil, M.M.S. Wahsh, Elhadi E. Saad. *Hydrothermal extraction of a-Fe_2O_3 nanocrystallite from hematite ore.* Journal of Industrial and Engineering Chemistry (2014)

23 P.A. Riveros, J.E. Dutrizac. *The Precipitation of Hematite from Ferric Chloride Media.* Hydrometallurgy 46 (1997) 85-104

24 R.K. Gupta et al. *Green synthesis of hematite (α-Fe_2O_3) submicron particles.* Materials Letters 64 (2010) 2132–2134

25 R.R. Marcello et al. *Inorganic pigments made from the recycling of coal mine drainage treatment sludge*. Journal of Environmental Management 88 (2008) 1280–1284

26 S.R. Prim et al. *Synthesis and characterization of hematite pigment obtained from a steel waste industry*. Journal of Hazardous Materials 192 (2011) 1307= 1313

27 T. Otake et al. *Mechanisms of iron oxide transformations in hydrothermal systems.* Geochimica et Cosmochimica Acta 74 (2010) 6141–6156

28 W.-J. Zhang et al *Dehydration of goethite to hematite from molecular dynamics simulation. Journal of Molecular Structure*: Theochem 950 (2010) 20–26

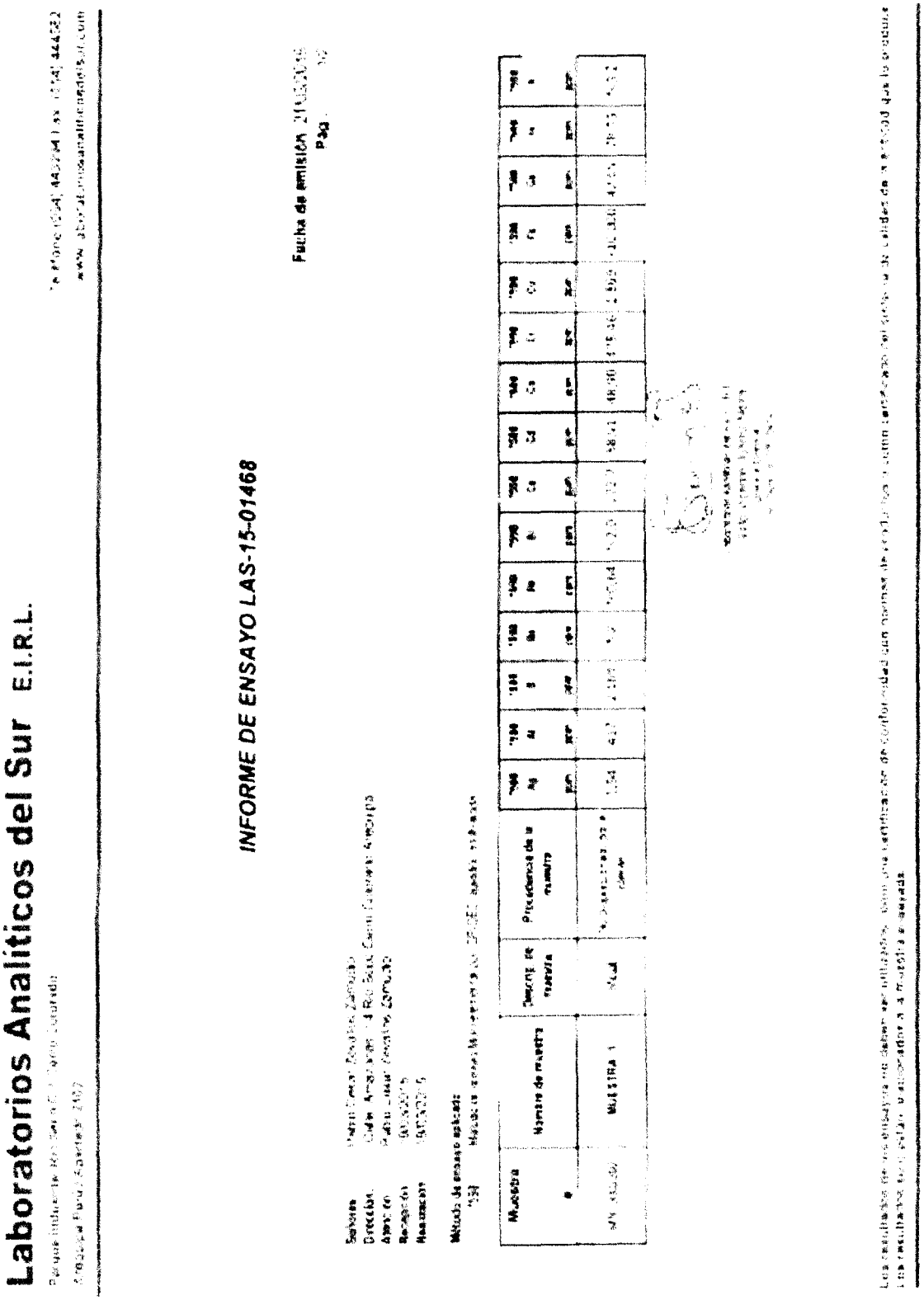
29 Z. Huaiwei, H. Xin. *An overview for the utilization of wastes from stainless steel industries*. Resources, Conservation and Recycling 55 (2011) 745–754

ANEXOS

ANEXO A

RESULTADOS DE ANALISIS QUIMICOS

A.1 ANALISIS QUIMICO DE LA CASCARILLA DE LAMINACION



Laboratorios Analíticos del Sur E.I.R.L.

INFORME DE ENSAYO LAS-15-01468

Laboratorios Analíticos del Sur E.I.R.L.

Parque Industrial Río Seco C-1 Cerro Colorado
Arequipa Perú / Apartado 2102

Teléfono (054) 443294 Fax: (054) 444582
www.laboratoriosanaliticosdelsur.com

INFORME DE ENSAYO LAS-15-01468

Fecha de emisión: 21/03/2015
Pág.: 2/2

Señores: Pablo Cesar Zevallos Zamudio
Dirección: Calle Amazonas 64 Río Seco Cerro Colorado Arequipa
Atención: Pablo Cesar Zevallos Zamudio
Recepción: 10/03/2015
Realización: 10/03/2015

Método de ensayo aplicado
[illegible] Método de ensayo Multielemental por ICP-OES digestión multiácil

Muestra #	Nombre de muestra	Descrip. de muestra	Procedencia de la muestra	[illegible] Li ppm	[illegible] Mg ppm	[illegible] Na ppm	[illegible] Mn ppm	[illegible] Ni ppm	[illegible] Ni ppm	[illegible] P ppm	[illegible] Pb ppm	[illegible] Sb ppm	[illegible] Sc ppm	[illegible] Sn ppm	[illegible] Sr ppm	[illegible] Fe ppm	[illegible] Ti ppm	[illegible] Tl ppm	[illegible] V ppm	[illegible] Zn ppm
[illegible]	MUESTRA 1	Metal	No proporcionado por el cliente	<3,2	<3,2	4 402	77,99	1 021	320,39	112,23	601,88	39,47	<0,64	145	2,84	<0,80	25,44	<0,64	18,94	84,68

Laboratorios Analíticos del Sur E.I.R.L.
Sixto Vicente Juárez Núñez
Gerente General
Ing. Químico CIP [illegible]

Los resultados de los ensayos no deben ser utilizados como una certificación de conformidad con normas de productos o como certificado del sistema de calidad de la entidad que lo produce.
Los resultados solo están relacionados a la muestra ensayada.

A.2 ANALISIS DE ENSAYO PARA FIERRO POR DIGESTON ESPESIFICA-VOLUMETRIA DE RESULTADOS

Laboratorios Analíticos del Sur
Parque Industrial Río Seco C-1 Cerro Colorado
Arequipa Perú / Apartado 2102
Telf: (054) 443294 Fax: (054) 444582 www.laboratoriosanaliticosdelsur.com

INFORME DE ENSAYO LAS-15-01602

Fecha de emisión: 30/03/2015
Pág.: 1/1

Señores: Pablo Cesar Zevallos Zamudio
Dirección: Calle Amazonas I-4 Rio Seco Cerro Colorado Arequipa
Atención: Pablo Cesar Zevallos Zamudio
Recepción: 28/03/2015
Realización: 28/03/2015

Método de ensayo aplicado
*521 Método de Ensayo para Fierro por Digestión Especifica - Volumetria

Muestra #	Nombre de muestra	Descrip. de muestra	Procedencia de la muestra	*521 Fe T %
MN15002700	MUESTRA 1 Peso-2,24 pH-3	Mineral	No proporcionado por el cliente	32,51
MN15002701	MUESTRA 2 Peso-1,12 pH-7	Mineral	No proporcionado por el cliente	30,35
MN15002702	MUESTRA 3 Peso-2,40 pH-3	Mineral	No proporcionado por el cliente	33,02
MN15002703	MUESTRA 4 Peso-1,69 pH-7	Mineral	No proporcionado por el cliente	31,58
MN15002704	MUESTRA 5 Peso-1,46 pH-3	Mineral	No proporcionado por el cliente	31,68
MN15002705	MUESTRA 6 Peso-1,66 pH-7	Mineral	No proporcionado por el cliente	29,21
MN15002707	Residuo	Mineral	No proporcionado por el cliente	47,83

Sixto Vicente Juárez Neira

"<Valor numérico" = Límite de detección del método, "<Valor Numérico" = Límite de cuantificación del método.

Los resultados de los ensayos no deben ser utilizados como una certificación de conformidad con normas de producto o como certificado de aseguramiento de calidad de la entidad que lo produce. Los resultados presentados solo están relacionados a la muestra ensayada.
Está terminantemente prohibida la reproducción parcial o total de este documento sin la autorización escrita de LAS. Cualquier enmendadura o alteración en el contenido del presente documento lo anula.

Laboratorios Analíticos del Sur

Parque Industrial Río Seco C-1 Cerro Colorado
Arequipa Perú / Apartado 2102

Telf: (054) 443294 Fax: (054) 444582 www.laboratoriosanaliticosdelsur.com

INFORME DE ENSAYO LAS-15-01655

Fecha de emisión: 01/04/2015
Pág.: 1/1

Señores: Pablo Cesar Zevallos Zamudio
Dirección: Calle Amazonas I-4 Rio Seco Cerro Colorado Arequipa
Atención: Pablo Cesar Zevallos Zamudio
Recepción: 31/03/2015
Realización: 31/03/2015

Método de ensayo aplicado
*521 Método de Ensayo para Fierro por Digestión Específica - Volumetría

Muestra #	Nombre de muestra	Descrip. de muestra	Procedencia de la muestra	*521 Fe T %
MN15002782	MUESTRA 7 PESO 2,40	Mineral	No proporcionado por el cliente	34,77
MN15002783	MUESTRA 8 PESO 1,20	Mineral	No proporcionado por el cliente	31,68
MN15002784	MUESTRA 9 PESO 1,95	Mineral	No proporcionado por el cliente	31,27
MN15002785	MUESTRA 10 PESO 2,11	Mineral	No proporcionado por el cliente	30,55
MN15002786	MUESTRA 11 PESO 2,2	Mineral	No proporcionado por el cliente	29,11
MN15002787	MUESTRA 12 PESO 2,15	Mineral	No proporcionado por el cliente	31,48
MN15002788	CASCARILLA PESO 29,83	Mineral	No proporcionado por el cliente	71,29

Laboratorios Analíticos del Sur E.I.R.L.
Sixto Vicente Juárez Neira
Gerente General
Ing. Químico CIP - 74

"<Valor numérico" = Límite de detección del método, ""<Valor Numérico" = Límite de cuantificación del método.

Los resultados de los ensayos no deben ser utilizados como una certificación de conformidad con normas de producto o como certificado del sistema de calidad de la entidad que lo produce. Los resultados presentados solo están relacionados a la muestra ensayada.
Está terminantemente prohibida la reproducción parcial o total de este documento sin la autorización escrita de LAS. Cualquier enmienda o corrección en el contenido del presente documento lo anula.

ANEXO B

INFORME FOTOGRAFICO

ANEXO B

INFORME FOTOGRAFICO DEL PROCESO DE EXPERIMENTACION

1. OBTENCION DE ACIDO FERRICO A APARTIR DE CASCARILLA DE LAMINACION Y ACIDO SULFURICO

FOTO N° 1 Cuarteo de cascarilla de laminacion

FOTO N°2 Tamizado de ½ kilo de cascarilla de laminación

FOTO N°3 Separación de acuerdo a tamaño de partícula

FOTO N°4 Mezclado de cascarilla y ácido sulfúrico

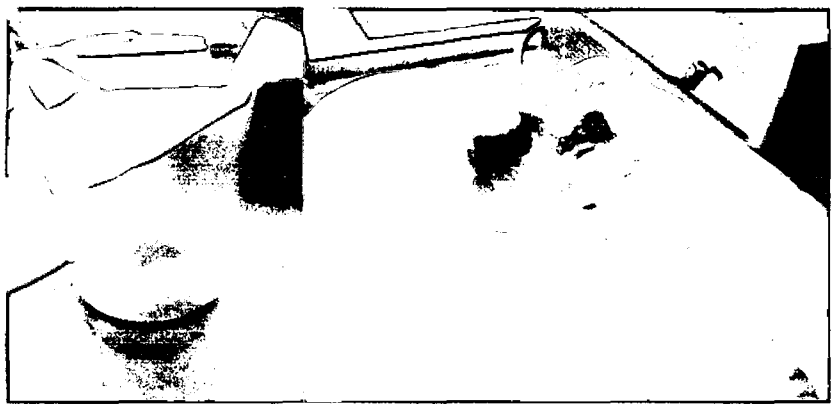


FOTO N°5 Precipitado de la solución de cascarilla y ácido sulfúrico

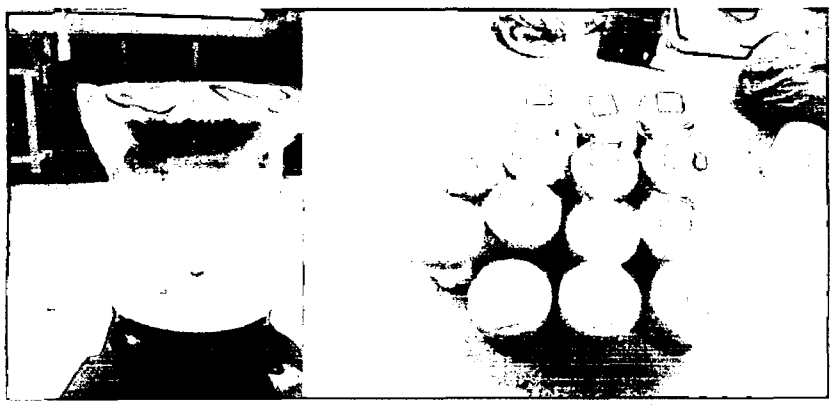


FOTO N°6 El proceso se repitió hasta obtener 12 muestras de ácido férrico el cual más adelante se regulara el pH con carbonato de calcio, según la matriz de experimento.

FOTO N° 7 Mezcla de ácido férrico y carbonato.
El carbonato de calcio se variara en peso para obtener distintos pH.

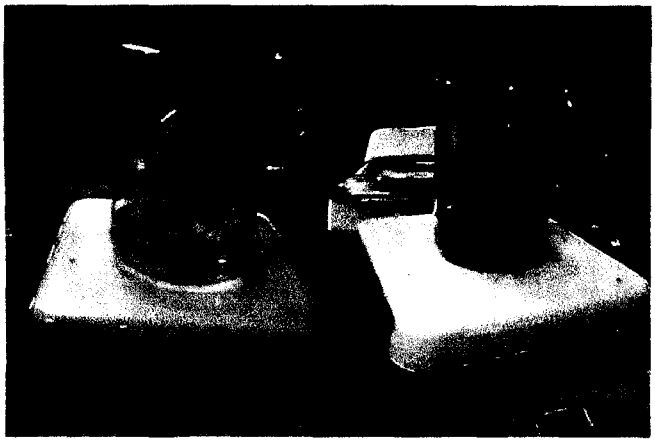


FOTO N° 8 Mezcla de ácido férrico y carbonato.
Control de ph según matriz de experimentos.

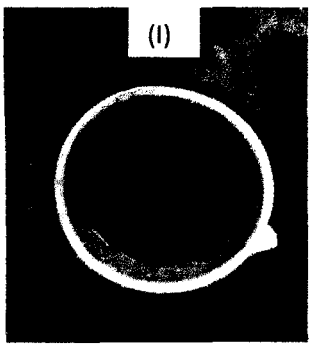
FOTO N° 9 Obtención de algunos precipitados de la mezcla de ácido férrico y carbonato de calcio. Se puede apreciar que mientras el ph se acerca a 10 la coloración del solido es más oscuro.

FOTO N° 10 Fila de muestras obtenidas a distintos pH de la mezcla de ácido férrico y carbonato de calcio.

FOTO N° 11 Las muestras a distintos pH son llevadas a quemado en un horno, de acuerdo a la matriz experimental.

FOTOS ANTES Y DESPUES DE ACUERDO A LA MATRIZ DE DISEÑO EXPERIMENTAL AL PONERLO EN EL HORNO

FOTO N° 12 Muestra 3



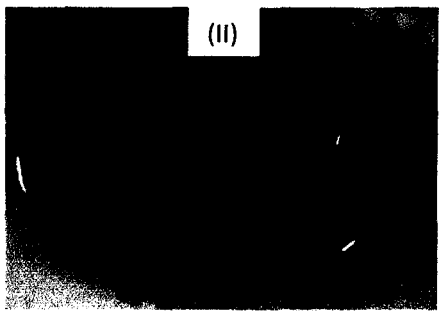
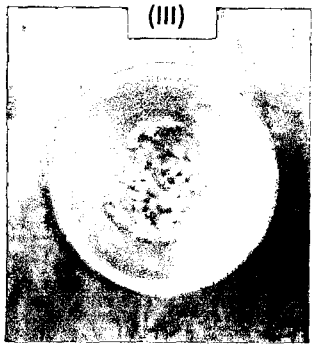


FOTO N° 13 Muestra 4

(III)



(IV)

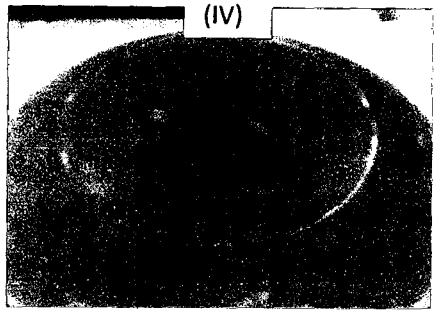
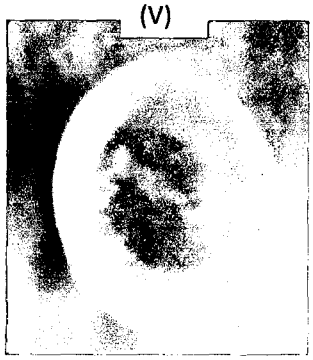


FOTO N°14 Muestra 7

(V)



(VI)

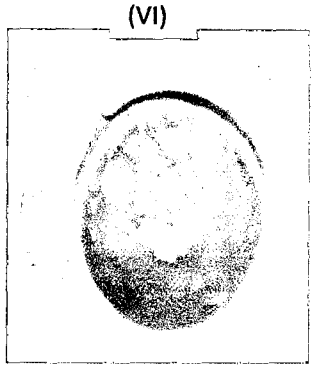


FOTO N°15 Muestra 8

(VII)

(VIII)

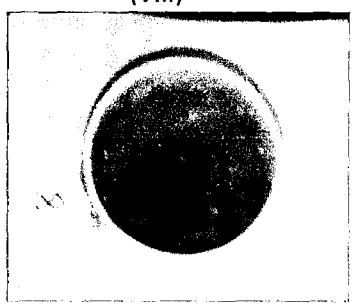
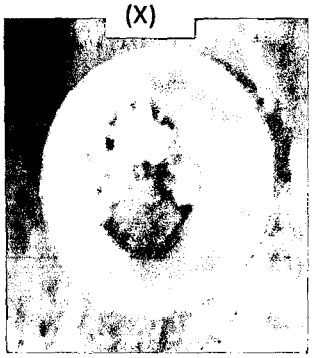
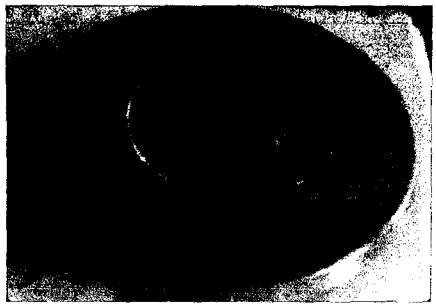


FOTO N°16 Muestra 9

(X)



(XI)



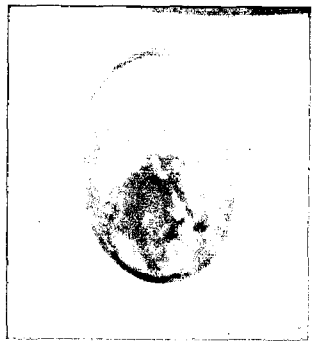


FOTO N°17 Muestra 10

(XII)

(XIII)

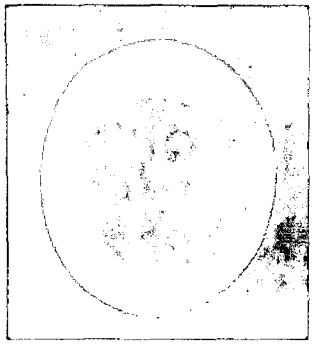


FOTO N°18 Muestra 11

(XIV)

(XV)

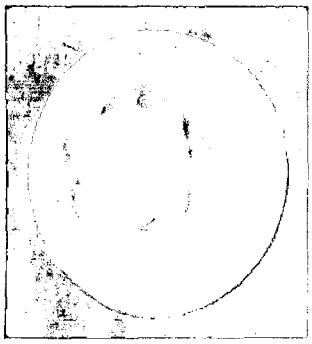
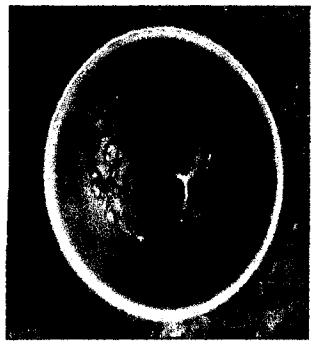


FOTO N°19 Muestra 12

(XVI)



(XVII)