



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA DE MEXICO

FACULTAD DE QUIMICA

**“ANTEPROYECTO DE UN SISTEMA DE
RECUPERACION DE OXIDOS DE HIERRO”**

JUAN ANTONIO MARTINEZ HERNANDEZ

204

INGENIERO QUIMICO

1 9 7 4



Universidad Nacional
Autónoma de México



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

Todo el material contenido en esta tesis esta protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México).

El uso de imágenes, fragmentos de videos, y demás material que sea objeto de protección de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente donde la obtuvo mencionando el autor o autores. Cualquier uso distinto como el lucro, reproducción, edición o modificación, será perseguido y sancionado por el respectivo titular de los Derechos de Autor.

Presidente Prof. : GUILLERMO HERNANDEZ ANGELES.

Vocal Prof. : ALBERTO OBREGON PEREZ.

Secretario Prof.: MARIO RAMIREZ Y OTERO.

1er. Suplente Prof. : ALBERTO CERVANTES ALVAREZ.

2o. Suplente Prof. : ARMANDO MENDOZA GAVITO.

Ciudad donde se desarrolló el tema : CIUDAD UNIVERSI-
TARIA.

Nombre del sustentante : JUAN ANTONIO MARTINEZ HER-
MANDEZ.

Nombre del asesor del tema Prof. : MARIO RAMIREZ Y -
OTERO.

CON CARÍÑO Y RESPETO A MIS PADRES:

BENJAMIN MARTINEZ MADRIGAL Y
MARIA ISABEL HERNANDEZ DE M.

A MIS HERMANOS:

LORENZO DEL CARMEN
JOSE REMEDIOS
ROMELIA
MARIA DE JESUS
JUAN
DOMITILLO
SANTANA
MARTHA DEL CARMEN
MARIA ISABEL

A MIS MAESTROS

POR SUS VALIOSAS ENSEÑANZAS

"ANTEPROYECTO DE UN SISTEMA DE RECUPERACION DE OXIDOS DE HIERRO"

C A P I T U L O I

INTRODUCCION.

A).-Objetivo.

C A P I T U L O II

GENERALIDADES.

A).-Descripción del proceso base.

B).-Descripción de productos y subproductos.

C).-Hierro, sus propiedades y sus compuestos.

D).-Compuestos de hierro en subproducto.

E).-Aplicación de los óxidos de hierro.

C A P I T U L O III

METODO DE ANALISIS.

I).-Observaciones generales de muestra problema.

II).-Determinación de humedad.

III).-Determinación de nitrobenceno.

IV).-Determinación de anilina.

V).-Características del Fe^{2+} y Fe^{3+} .

VI).-Determinación de hierro soluble.

VII).-Determinación de hierro total.

VIII).-Determinación de hierro elemental.

IX).-Determinación de hierro ferroso.

X).-Determinación de hierro férrico.

XI).-Resumen de datos obtenidos.

C A P I T U L O I V

PROCESO DE FABRICACION.

I).-Clasificación de los pigmentos.

II).-Clasificación de los pigmentos de hierro.

III).-Obtención de pigmentos.

IV).-Proceso de fabricación.

V).-Balance de materia.

VI).-Balance de calor

VII).-Resumen de cálculos.

C A P I T U L O V

INVERSION TOTAL.

C A P I L O V I

CONCLUSIONES.

BIBLIOGRAFIA.

CAPITULO I

INTRODUCCION

A).- Objetivo.- Siendo uno de los fines principales de la industria química el que los procesos de fabricación de productos tiendan a ser óptimos, se piensa que esta optimización es posible lograrla con la mejor utilización de los recursos disponibles, tanto materiales como humanos o en el mejor de los casos con la selección de las variables de operación en sus mejores condiciones de rendimiento, ya que cuando se trabaja en condiciones fuera de lo normal, los factores que afectan a los procesos tienden a desviarse, produciendo productos indeseables que en último de los casos se llegarían a convertir en productos de desecho. En la actualidad las tendencias se manifiestan hacia controles más estrictos en la liberación de productos de desecho la razón es que éstos productos en función de la fuente de que provengan pueden resultar perjudiciales para el medio ambiente. Pensando en la posibilidad de utilización de sub-productos de fabricación se ha desarrollado el presente trabajo, enfocándolo desde sus orígenes; así por ejemplo se encuentra que de acuerdo al desarrollo del tema se mencionan planteamientos que podrían parecer ajenos al fin último -- perseguido. La idea de incluir en él, este tipo de situaciones es para dar un concepto mucho más amplio en el conocimiento de lo que constituye nuestra materia prima, por lo cual no resulta ajeno el incluir los incisos en el primer capítulo de generalidades, titulado "descripción de proceso base", puede observarse que se enumeran las condiciones de reacción del proceso de obtención de anilina y las condiciones del hierro utilizado en la reacción para conocer la composición que pueda ser esperada.

Por otra parte, con respecto al enfoque general del trabajo se procuró tener la mayor cantidad de información para el desarrollo de los demás capítulos; de los resultados obtenidos en los análisis efectuados se deducen muchas de las suposiciones teóricas hechas al principio, ya que como puede observarse éstos resultados son congruentes con datos proporcionados por la literatura; no se pretendió tomar éstos datos como base, sino que su encuentro fué accidental después de haber completado el análisis. En el capítulo referente a la aplicación de los lodos, se buscó una aplicación que es de gran interés debido a que el tipo de producto obtenido o sean los pigmentos ~~son~~ de gran utilidad para la industria de las pinturas que en México sí se conocen más ampliamente. Por último la mayor parte de las variables de operación del proceso fueron tomadas de datos de la literatura.

CAPITULO II
GENERALIDADES

Las aminas son derivados orgánicos del amoníaco (NH_3), que incluyen la sustitución de uno o más átomos de hidrógeno (H) por un grupo: alquilo, arilo, aralkilo. Pueden representarse por la fórmula general: R-NH_2 , $\text{R}_2\text{-NH}$ y $\text{R}_3\text{-N}$; -- nombrándoseles en cada caso: aminas primarias, aminas secundarias y aminas terciarias, dependiendo del número de átomos de hidrógeno sustituidos. (1)

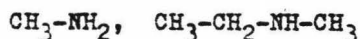
En general R se considera como un radical alifático, aromático o mixto; y así se tienen las aminas alifáticas en donde R varía desde $\text{CH}_3\text{-}$, $\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{-}$, hasta las cadenas más complicadas, y las aminas aromáticas caracterizadas principalmente porque en su estructura, R está representado por anillos cerrados. Ejemplo: anilina ($\text{C}_6\text{H}_5\text{-NH}_2$); el tercer tipo de aminas son combinaciones de las dos anteriores.

Comunmente la nomenclatura de las aminas se les da de acuerdo al radical; las aminas alifáticas se nombran juntando el nombre del grupo alquil a la palabra amina (ejem.: $\text{CH}_3\text{-NH}_2$, metil amina; $\text{CH}_3\text{-NH-CH}_2\text{-CH}_3$, metil-etil amina; $(\text{CH}_2\text{-CH}_2)_3\text{-N}$, trietil amina). Para el caso de las aminas aromáticas el patrón lo constituye la anilina ($\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2$), puede ocurrir alguna confusión para distinguir donde se encuentra el sustituyente cuando no se trate de aminas primarias, por esta razón el prefijo N precede al nombre para nitrógeno sustituido. El tercer tipo de aminas o sea aquellas que comprenden las aminas mixtas el nombre se les da de acuerdo al orden del radical, los radicales menores se pueden designar -

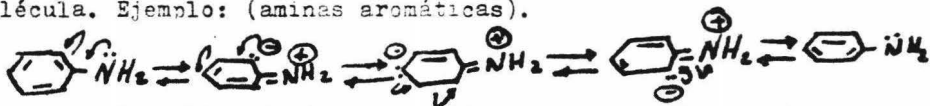
como sustituyentes en el Nitrógeno en la amina que contiene el radical mayor (ejem.: $C_6H_5(CH_3)_2$, dimetil anilina); existe otro tipo de nomenclatura recomendado por la I.U.C. pero escapa del alcance de este trabajo.

Las principales propiedades de las aminas se derivan de la basicidad que presentan, esta característica resulta de la presencia de un par de electrones libres (según teoría electrónica) sobre el átomo del nitrógeno en su estructura: $H_3N:$, $H_2\dot{N}R$, $H\dot{N}R_2$, $R_3\dot{N}:$.

El mayor o menor grado de basicidad también es una función de los grupos sustituyentes, ejemplo: en las aminas alifáticas el par de electrones libres se encuentra perfectamente localizado, dando lugar a que sean bases más fuertes que el NH_3 ; mientras que en las aminas aromáticas los electrones libres se encuentran deslocalizados dentro del anillo aromático, reduciendo su habilidad con un patrón y haciéndolas bases mucho más débiles que el NH_3 . Ejemplo: (aminas alifáticas).



La deslocalización del par de electrones puede explicarse por las estructuras resonantes que se forman en la molécula. Ejemplo: (aminas aromáticas).



La tabla siguiente nos dá una idea de cómo varía la basicidad de las aminas con los sustituyentes:

AMINA	Kb	pKb
NH ₃	1.26x10 ⁵	4.90
CH ₃ -NH ₂	2.82x10 ⁴	3.55
C ₆ H ₅ -NH ₂	2.57x10 ¹⁰	9.59
O ₂ N-C ₆ H ₅ -NH ₂	7.08x10 ¹⁴	13.55

En el caso específico tratado en la presente tesis, nuestro estudio se encuentra en el grupo de las aminas aromáticas que son la fuente de la materia prima utilizada; únicamente se mencionarán las propiedades físicas y químicas más generales de éstas, y en especial de la anilina para entender la formación de los lodos desde su proceso de fabricación.

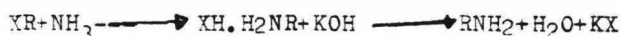
Las aminas aromáticas son líquidos oleaginosos de altos puntos de ebullición o sólidos cristalinos, los líquidos adquieren colores oscuros por oxidación cuando se les deja a la acción de la luz o del aire. Las monoaminas sustituidas excepto la anilina, son muy poco solubles en agua, pero las diaminas son muy solubles; todas son solubles en disolventes orgánicos.

Se distinguen dos tipos de reacciones: unas del grupo amino, y otras del núcleo aromático; las reacciones del grupo amino, son reacciones de: acilación, alquilación, desalquilación, formación de isocianuro y reacciones con compuestos carbonilos.

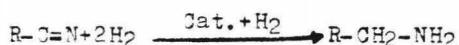
MÉTODOS DE PREPARACION DE AMINAS AROMATICAS.

Muchos han sido los métodos utilizados en la preparación de las aminas, y todos han ido tomando su importancia relativa de acuerdo a las disponibilidades de la materia pri

ma utilizada en las síntesis. Desde un principio allá por los años 1849 Hofmann inicia los descubrimientos de métodos para sintetizar aminas. La alcohilación del amoníaco es el fundamento que utiliza para preparar aminas. Parte de un alcohol, haciéndolo reaccionar directamente con amoníaco y subsiguiente tratamiento con álcalis.



Otro método utilizado también es el que se basa en la reducción de compuestos de nitrógeno no-saturados.- Los nitrilos o cianuros de alcohol.



La aplicación del método específico está en función de la clase de aminas que se desee obtener.

Así, sucesivamente podrían mencionarse algunos métodos más como por ejemplo: la reacción de Hofmann descubierta en 1881 para producir aminas primarias; la reacción de Curtis de 1894; la síntesis de Gabriel, etc., pero el de mayor importancia para el objetivo de este trabajo es aquel que se basa en los métodos de reducción de compuestos que contienen en su estructura los grupos: Nitro. Aunque cabe mencionar que los métodos de reducción en la preparación de aminas también comprenden a aquellos compuestos con grupos: Nitroso, Hidroxilamino, Azoxi, Azo, Hidrazo, así como también las oximas, amidas, nitrilos y azidas.

Por su importancia industrial y por ser el tema del que se deriva el presente trabajo, enunciare algunos de los métodos empleados en los procesos de reducción para producción de aminas, ellos son:

1).- Metal y ácido.- Método Bechamp.- Generalmente utiliza como catalizador metales como: hierro, zinc, estaño, etc., con solución de ácido clorhídrico (HCl), o puede utilizar: ácido sulfúrico (H_2SO_4), ácido acético (CH_3COOH).

2).- Catalítico.- Incluye el uso de hidrógeno (H_2) o gases conteniendo hidrógeno y un catalizador tal como: Níquel (Ni), Cobre (Cu), Platino (Pt).

3).- Sulfurización.- Se utiliza principalmente para la reducción parcial de compuestos polinitroaromáticos y para la reducción de nitroantroquinonas.

4).- Electrolítico.-

5).- Metal y álcali.

6).- Sulfito de sodio.

7).- Sulfuro.

8).- Hidruros metálicos.

9).- Sodio y alcoholato de sodio.

10).- Reducción-Oxidación cáustica fuerte.

11).- Hidrogenación de naftalenos.

Todos los métodos enunciados anteriormente se aplican a la preparación de cualquier tipo de aminas. Estando la anilina comprendida dentro de uno de estos grupos y además constituyendo lo que le he llamado el proceso base (o sea aquel que nos proporciona los compuestos objeto del estudio). Antes de enunciar su método de obtención es importante mencionar algunas de sus propiedades, ya que al final contribuyen a la formación de los subproductos utilizados en el proceso que se intenta desarrollar.

A N I L I N A
(Historia, Propiedades, Usos)

Su historia se remonta a los años 1826, cuando Un verdorben mientras trabajaba con índigo, obtuvo por destilación con álkali un producto que formó sales cristalinas. - Posteriormente en el año 1824 Zinnin, obtuvo un compuesto del color de brea que llamó cyanol. En 1840 Fritzsche trabajaba también sobre índigo, obtuvo una sustancia que llamó anilina de la palabra española añil para índigo. En el año de 1842 Runze redujo el nitrobenceno ($C_6H_5NO_2$) con ácido sulfúrico (H_2SO_4) obteniendo un compuesto que nombró benzamina. Finalmente en 1843, Hofmann trabajó sobre todas estas sustancias y demostró que todas eran los mismos compuestos, y retuvo el nombre de anilina.

Propiedades.— La anilina cuando es pura es un líquido incoloro, pero se oxida fácilmente en el aire quedando de color oscuro, la oxidación que se lleva a cabo es excesivamente complicada: dependiendo de la estructura del material oxidante, el agente oxidante y las condiciones de la reacción es posible aislar una gran variedad de productos de oxidación. Bajo condiciones experimentales diferentes y con diferentes reactivos puede dar: 1).- productos monomoleculares tales como nitrosobenceno, nitrobenceno, fenil hidroxilamina o bezouinona; 2).- productos bimoleculares comprendiendo el azobenceno, azoxibenceno y N-fenilquinolidina; 3).- productos polimoleculares como tinte negro de anilina. Funde a $66^\circ C$ y tiene un punto de ebullición de $184.4^\circ C$, es soluble en alcohol y éter y es extremadamente tóxica.

Usos.- En la industria química son de gran utilidad como productos intermedios de proceso: uno de sus usos más importantes es la producción de tintes.

Los métodos de preparación según se describió anteriormente, son muy variados, pero el desinterés para el presente caso es la reducción de nitrobenzono ($C_6H_5NO_2$) con catalizador.

La reducción catalítica de nitrobenzono a anilina es un arte un poco antiguo, pero a pesar de esto, constituye una de las reacciones básicas en la industria de los materiales de las tintas. Los catalizadores utilizados en este tipo de proceso comprende los metales pesados de los grupos: I, V, VI, VII del sistema periódico, así como también aquellos del grupo del hierro y platino, etc.

De todos los métodos descritos aquel que proporciona los subproductos deseados es el que utiliza hierro (Fe) como catalizador, nitrobenzono como materia prima y solución de ácido clorhídrico (HCl)-cloruro ferroso ($FeCl_2$) como iniciadores. Una breve descripción del proceso de fabricación de los factores que afectan la reacción y también de las condiciones de los materiales que se utilizan, se exponen a continuación:

A).- DESCRIPCION DEL PROCESO BASE (3)

Los primeros estudios realizados por Bechamp en 1854, hicieron uso de hierro (Fe) para catalizar la reacción en presencia de ácido acético (CH_3-COOH); posteriormente en 1857 Perkins enfoca la reacción a procesos de producción comercial, contribuyendo de esta forma al nacimiento de la industria de las tintas y también al nacimiento de una nueva-

etapa de la química orgánica "LA QUÍMICA ORGÁNICA INDUSTRIAL". Los progresos técnicos alcanzados después, se derivaron de la sustitución del ácido acético por el ácido clorhídrico. Posteriores modificaciones demostraron que las sales ferrosas intervenían en el desarrollo de la reacción en una forma tal, - que se necesitaba menos ácido que la cantidad estequiométrica-teórica requerida. Se ha intentado dar una explicación a este hecho de acuerdo a la reacción:

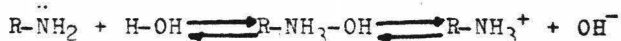


La cantidad estequiométrica requerida sería para una base de un gmol de nitrobenzeno: 218.7g.; pero en la práctica se encuentra que se necesita para llevar a cabo la reacción menos del 2%. Las experiencias de operación han demostrado que son suficientes soluciones al 30%. Los estudios para dar una explicación a esta situación se han ido sucediendo,-- aplicando además otro tipo de modificaciones que permiten apreciar la eficiencia de la reacción.

Así encontramos que en 1884 Wohl sustituye la solución ácida con solución alcohólica y el hierro en polvo en presencia de cloruro de calcio (CaCl_2) o de cloruro de magnesio (MgCl_2). Los estudios se han ido sucediendo y se ha llegado a la conclusión de que se requiere una sal que actúe semejante a un ácido en solución acuosa liberando iones hidrógeno.

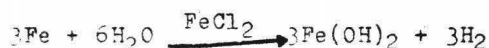
La explicación del mecanismo de reducción de Fe y ácido puede hacerse de dos puntos de vista diferentes: A).- De los fenómenos químicos observados, y B).- teoría electrónica. Aplicando cualquiera de los dos procedimientos se llega a una misma conclusión en la formación de los compuestos de hierro, ya que son los de interés en este estudio, por lo tanto únicamente se interpretarán las reacciones del inciso A).

Mecanismo químico.- Considerando las propiedades químicas de las aminas se recordará que éstas se disocian en soluciones acuosas formando bases según la reacción:

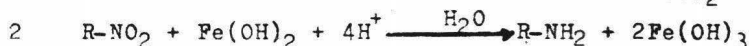
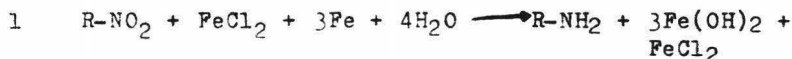


El mecanismo químico considera de acuerdo a esta reacción la disociación de la amina y la oxidación progresiva del hierro. No resulta obvio el recordar que las aminas se disocian poco, sin embargo, con ácidos minerales son bastante ácidas y fácilmente se hidrolisan. El tratamiento de la carga reductora antes de la separación de la amina está gobernado principalmente por la basicidad de la amina. (Es importante hacer notar que de aquí surgirán los compuestos de hierro finales).

Se sabe además que se libera hidrógeno cuando se mezcla más íntimamente el polvo de hierro con agua, con calentamiento y en presencia de sales de ácido fuerte esta liberación es aun mayor.

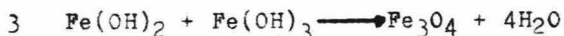


Con un compuesto nitro introducido en tal sistema, el hidrógeno como ión y el hidróxido ferroso Fe(OH)_2 participan en el proceso de reducción, las reacciones básicas pueden representarse como sigue:



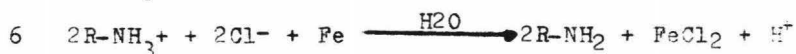
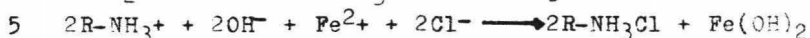
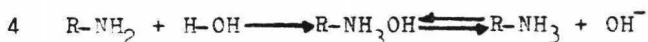
Los compuestos de hierro que se forman según las reacciones anteriores son de dos tipos. Cuando la reducción se lleve a cabo en recipientes en donde se pueda observar el proceso, se forma primero un precipitado amarillo de Fe(OH)_2

reacción 1, pasando luego a un color oscuro de $\text{Fe}(\text{OH})_3$ reacción 2 y finalmente a un color negro que indica la formación de un producto final el cual podría suponerse que es óxido magnético de hierro (Fe_3O_4) de acuerdo a la siguiente reacción:



que como puede verse es un resultado de la interacción de los dos hidróxidos.

Cuando se utiliza FeCl_2 en la reacción, la secuencia de reacciones es como sigue:



De la información del proceso se deducen los siguientes detalles prácticos que influyen en la operación, condiciones físicas del hierro, calidad del nitrobenzeno, concentración de la solución de ácido, temperatura de reacción y presión. A continuación se enumera cada una, haciendo hincapié en las condiciones físicas del hierro.

CONDICIONES FISICAS DEL HIERRO.- El hierro alimentado no solamente suministra la superficie de absorción del metal sino que entra también en la reacción. De observaciones hechas sobre los lodos residuales se deduce que el volumen de Fe se convierte casi totalmente al óxido, dependiendo del grado de oxidación y la cantidad de hierro utilizada. Experimentalmente se ha demostrado que el hierro gris fundido, limpio, finamente dividido, dúctil, produce los mejores resultados. La proporción en la reducción de--

pende en parte de la fineza, porosidad de las partículas, la homogeneidad de la carga y el grado de limpieza impartido al hierro. Cuando se usan partículas gruesas se retarda la oxidación del hierro y se deberá suministrar un exceso. Además, una acumulación de hierro parcialmente oxidado, como Fe(OH)_2 y Fe(OH)_3 nos conducen a agitaciones más vigorosas. Como la velocidad de reacción para los compuestos nitro es una función de la velocidad de oxidación de hierro, queda claro que el uso de Fe finamente dividido acorta el tiempo de reacción.

CANTIDAD DE AGUA UTILIZADA.- La oxidación progresiva de el Fe indica la conveniencia de usar de 4 a 5 moles de agua por mol de compuesto nitro tratado. Esta aproximación, está basada sobre la suposición que el Fe empleado se convierte primero a ferroso y después a hidróxido férrico, el cual según la reacción 3 se descompone posteriormente produciendo agua.

NITROBENCENO.- Este debe ser de la mejor calidad posible. En relación con la cantidad de hierro utilizado es recomendable usar 2 moles de hierro por mol de nitrobenzeno. Bajo tales circunstancias no todo el hierro presente se convierte a óxido ferroso-férrico, también se encuentran presentes algunas cantidades de hidróxido ferroso activo reductor. En el análisis demostrado posteriormente, se evaluarán desde un punto de vista cuantitativo dichas suposiciones teóricas.

TEMPERATURA Y PRESION DE REACCION.- Generalmente la reacción se efectúa a temperaturas comprendidas entre los 100°C y presión atmosférica.

B).- DESCRIPCION DE PRODUCTOS Y SUBPRODUCTOS.

El producto obtenido por este proceso es la anilina.

Para el caso de los subproductos es necesario detallarlos un poco más, la razón para ello es que constituyen la materia prima de nuestro proceso. Los principales subproductos obtenidos son aquellos compuestos de hierro, - que como se determinará más adelante pueden ir desde una pequeña cantidad de hierro elemental, hasta la formación de óxidos e hidróxidos ferrosos y férricos. Teóricamente se va a suponer que todos los óxidos e hidróxidos y aun compuestos más complejos de hierro que pudieran existir se van a analizar desde el punto de vista de estos estados de oxidación, más adelante veremos ya en bases más objetivas (análisis cuantitativo) en que proporción están las cantidades de: Fe^0 , Fe^{2+} , Fe^{3+} . La cantidad de nitrobenzono que existe es prácticamente despreciable; por último la cantidad de amina es más difícil de considerarla como tal, ya que de las primeras propiedades químicas estudiadas se concluye que no puede existir, por su fácil oxidación y además dependiendo del medio en que se encuentre, da lugar a una gran variedad de compuestos, todos productos de oxidación mono o polinucleados.

C).- HIERRO.- SUS PROPIEDADES Y SUS COMPUESTOS.

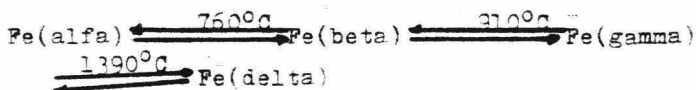
El hierro es uno de los metales conocidos desde la antigüedad, es el cuarto elemento más abundante de la corteza terrestre, llegando a representar un 5% del total; se le encuentra en una gran cantidad de minerales en los cuales está formando compuestos con el oxígeno o el azufre,

también se le encuentra en el núcleo central de la tierra, - ya sea libre o mezclado con otros elementos. Los compuestos de oxígeno con el hierro dan lugar a la formación de una serie de minerales dentro de los cuales puede mencionarse: la hematita (Fe_2O_3), magnetita (Fe_3O_4), limonita ($\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{XH}_2\text{O}$) y la siderita (FeCO_3); en el caso del azufre los principales - minerales son: pirita (FeS), calcopirita (FeCuS_2), y algunos de menor importancia.

Por su situación en la tabla periódica el hierro - viene a ser uno de los elementos que presentan más complicaciones para su estudio; pertenece al grupo de los elementos de transición, no existe una definición exacta que nos sirva para enunciar a este tipo de elementos sino que únicamente - su clasificación y nombre están dados en base a su comportamiento químico.

PROPIEDADES FÍSICAS. Muchas de las propiedades físicas y mecánicas del hierro son alteradas virtualmente por las impurezas; el hierro de alta pureza es atraído por un imán, pero rápidamente pierde su magnetismo; cuando se calienta al punto curie (768°C) el hierro ferromagnético queda paramagnético (punto curie se deriva de una ley predicha por Pierre Curie's quien demostró que la susceptibilidad magnética es una función inversa de la temperatura) no hay cambio estructural en este punto. Sin embargo el hierro es un típico ejemplo de sustancias polimórficas, además de ser un ejemplo de transformación de red reversible; a presión atmosférica y 768°C se encuentra la primera modificación Fe(beta) la cual es estructuralmente igual al Fe(alfa), en estas dos variedades todas las propiedades se manifiestan igual, excepto en el magnetismo, su estructura es una red de cuerpo cúbico-centrado a 910°C se presenta la modificación Fe(gamma) la es

estructura de los cristales cambia a una red cúbica de caras - centradas (los lados del cubo unitario pasan de 2.86Å a 760°C a 2.90Å a 360°C a 3.63Å a 1100°C y a 3.68Å a 1425°C) a 1390°C se presenta una nueva variedad Fe(delta).



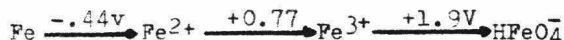
El porcentaje de cambio es prácticamente el mismo - para Fe(alfa) sobre un rango de temperatura que para Fe(gamma), para un rango de 325°C. Del caso de Fe(alfa) a Fe(gamma) el volumen sólo sufre un pequeño cambio, los espacios ocupados por los átomos de Fe permanecen prácticamente sin variar, el coeficiente de expansión del Fe(alfa) es considerablemente mayor que el de Fe(gamma); para el caso del Fe(delta) las variaciones se hacen mayores como en el caso del volumen del cubo - unidad que casi se duplica, el número de átomos en éste, también será dos veces los del Fe(alfa), las estructuras se hacen más complejas: en estos casos los átomos poseen dobles vecindades llegándose a estimar que estas complejas redes poseen simetría tetragonal. Además de las propiedades físicas mencionadas hasta este punto, se encuentran un gran número de ellas de las cuales únicamente mencionaré en adelante las que considero de mayor importancia: número atómico=26, peso atómico= 55.847; presenta tres isótopos 54(5.9%), 56(91.52%), 57(2.245%), 58(0.33%); configuración electrónica (1s², 2s², 2p⁶, 3d⁶, 4s²): - densidad a 20°C 5.98cal/g-átomo-°C: calor latente de fusión -- 65.5cal/g.: calor de vaporización 1598cal/g: calor de combustión (Fe a Fe₂O₃) 1582cal/g: conductividad térmica a 0°C 0.2 cal/cm-seg-°C: potencial de electrodo (Fe a Fe²⁺ +2e) a 25°C -0.4402 volt: viscosidad a 1743°C 4.45cp: el hierro puro es-

relativamente blando (el más duro obtenido es el electrolítico); de esa manera podría enunciarse un número más amplio de propiedades físicas, pero con estas considero suficiente para poder hacer una caracterización más o menos adecuada.

PROPIEDADES QUIMICAS DEL HIERRO.- Su potencial de electrodo (-0.442 volts) indica que el hierro es un elemento altamente reactivo y un agente fuertemente reductor, desplaza al hidrógeno del agua lentamente, a temperaturas bajas; - ese desplazamiento se acelera arriba de 500°C; las soluciones conteniendo iones de metales como: oro, platino, plata, mercurio, bismuto, zinc, níquel o cobres son reducidas por el - hierro sólido o su respectivo metal; según:



El hierro se combina directamente con muchos elementos no-metales a temperaturas moderadas para formar compuestos binarios; los estados más estables de oxidación son los +2 y +3; en las ferritas existe el +6, son escasos los - estados +1, +4 y +5; los respectivos potenciales de oxidación-reducción se dan a continuación.



Se disuelve en ácidos minerales no-oxidantes, el ión férrico (Fe^{3+}) es reducido por el hierro elemental a ión ferroso (Fe^{2+}) si se está en ausencia de algún agente oxidante; el ácido nítrico lo disuelve formando nitrato ferroso ($\text{Fe}(\text{NO}_3)_2$) y nitrato de amonio $\text{NH}_4 \text{NO}_3$ en frío y diluido, concentrado o caliente se forma nitrato férrico $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ y se libera óxido de nitrógeno; forma complejos bisonpositivos y terpositivos, siendo más estable aquéllos que éstos últimos; las soluciones

de hierro bispositivo no se hidrolisan, son poco estables en presencia de agentes oxidantes; las de terpositivo se hidrolisan por contener el catión $(\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6)^{3+}$ ya que actúan como ácido, son estables en presencia de agentes oxidantes.

COMPUESTOS DE HIERRO.- El hierro forma dos series - extensas de compuestos, los ferrosos y los férricos. La función que viene a desempeñar el hierro con sus estados de oxidación ferroso (Fe^{2+}) y férrico (Fe^{3+}) es la de un catión; algunos compuestos son solubles, por ejemplo: los compuestos que forma con los halógenos; otros son insolubles ejemplo: los sulfuros, fosfatos y carbonatos; tienen la particularidad de adicionarse a algunos radicales y además de formar complejos.

Las sales ferrosas de hierro se presentan en cristales de color verde claro, sus soluciones adquieren cierto tinte azulino y dan reacción ácida debido a que se hidrolisan, se oxidan con facilidad convirtiéndose en la respectiva solución férrica, forman complejos de mayor estabilidad que los de los estados de oxidación +3. Las sales de hierro +3 dan soluciones de color amarillo parduzco, a este grado se encuentran hidrolisadas pero aún en mayor proporción cuando las soluciones están calientes y diluidas; tienen también como característica formar complejos en solución. Existe además otro tipo de compuestos en los que el hierro se encuentra en estados de oxidación más altos como son: los ferratos y ferritas (+4 y +6).

Los compuestos en los que el hierro se encuentra con estado de oxidación +6 se fabrican en menor proporción, pero a pesar de ello constituyen la base principal de la industria eléctrica; a este tipo de compuestos se le conoce como ferritas y tienen por fórmula general: $M\text{Fe}_2\text{O}_4$, en donde M

viene a ser un metal bivalente o dos monovalentes; se derivan principalmente de los óxidos del hierro y son de gran importancia en la industria electrónica por sus propiedades magnéticas. En el otro caso o sea en el estado de oxidación +4 - se localiza el otro grupo importante; los ferratos o también-conocidos como perferitas, su radical característico puede - condensarse en la fórmula FeO_4^{2-} - son insolubles en alcohol; - los de los metales: Zn, Mg, Ca; son insolubles en agua.

Para concluir debe de mencionarse que el hierro se obtiene principalmente de sus minerales y sus aplicaciones - son múltiples. Se utiliza en forma elemental para las modernas construcciones, en aleaciones y en infinidad de utensilios que el hombre a diario utiliza.

D).- COMPUESTOS DE HIERRO EN SUBPRODUCTO.
(Análisis descriptivo)

En base a las reacciones químicas que se llevan a - cabo en el proceso base de reducción y también de acuerdo a - las consideraciones hechas anteriormente puede ser posible su - poner que en la muestra el hierro realmente existe en tres es - tados de oxidación ellos son: Fe^0 pueden deducirse una gran - variedad de óxidos e hidróxidos, pero hay que hacer notar que cada uno tiene sus condiciones específicas de existencia; pa - ra tener bases en el análisis posterior es importante hacer - un breve análisis descriptivo de los principales, dentro de - los cuales se encuentran:

I).- FeO . II).- $\text{Fe}(\text{OH})_2$. III).- Fe_2O_3 . IV).- FeO.OH
V).- $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{XH}_2\text{O}$, ó $\text{Fe}(\text{OH})_3$. VI).- $\text{FeO.OH} \cdot \text{XH}_2\text{O}$ y VII).- Fe_3O_4 .
Además de éstos, existen las variedades: alfa, beta, gamma, - delta; de algunos de ellos.

Sus propiedades químicas sirven de base para formar una idea más clara de los compuestos que pueden existir en --

nuestra materia prima (se describen posteriormente). La reacción del proceso base se estimó que se efectúa a 1000C y presión atmosférica, con el objeto de tener una base que nos sirva de punto de partida se toman en cuenta estas condiciones de reacción. Por otra parte, el calor liberado en la reacción también es elevado y prácticamente el hierro soluble casi no existe, el medio de reacción es ácido ($\text{pH}=5.3$). Es posible - por lo tanto deducir que los compuestos que probablemente existen son aquéllos cuyas fórmulas están dadas por los óxidos - producidos según los mecanismos de las reacciones expuestas anteriormente o sean aquellos con fórmulas: $\text{Fe}(\text{OH})_2$, $\text{Fe}(\text{OH})_3$, Fe_2O_3 , Fe_3O_4 , FeO : los últimos como productos de la deshidratación de los hidróxidos y del número de moléculas de agua - que tendrían en coordinación tanto los óxidos como los hidróxidos.

E).- APLICACIONES DE LOS OXIDOS DE HIERRO.

Como se expuso anteriormente, los compuestos de hierro tienen una gran variedad de aplicaciones; para el caso específico de los óxidos éstos también presentan sus variantes. De la muestra problema que se tiene son varias las alternativas de tratamiento que se presentan: podría en primer término recuperarse el hierro al estado elemental; obtenerse las ferritas que son de gran valor industrial o en el caso elegido para el presente trabajo, recuperar los óxidos que ya son disponibles; aunque con impurezas éstas no se encuentran en proporciones considerables que hacen factible su recuperación, - por consiguiente, cualquier proceso que se eligiera estará sujeto a las evaluaciones económicas que se hagan: la razón resulta clara ya que por regla general cualquier empresa indus-

trial tenderá a un fin. De una o de otra forma ese fin se considerará satisfecho cuando se empleen de una manera más racional los recursos materiales y humanos con que se pueda contar en un momento dado.

En el sistema que se trata de diseñar en este trabajo se ha elegido recuperar los óxidos de hierro debido a que -
son de gran aplicación industrial con respecto a las industrias de las pinturas, cuando el hierro se encuentra al estado de -
pigmento.

CAPITULO III
METODO DE ANALISIS

Al enunciar en el capítulo anterior las propiedades químicas del hierro, éstas lo hacen aparecer como un elemento que puede reaccionar con los elementos no-metálicos. Esta -- reacción con esta clase de elementos nos conducen directamente a estudiar los compuestos que forman con el oxígeno (o -- sean los óxidos).

Este capítulo se considerará formado de dos partes:

1).- Estudio teórico de los óxidos de hierro y sus propiedades.

2).- Descripción y determinación cualitativa de las cantidades relativas de hierro desde sus tres estados de oxidación: hierro elemental (Fe^0), hierro ferroso (Fe^{2+}) y hierro férrico (Fe^{3+}); que existen en la muestra problema (materia prima).

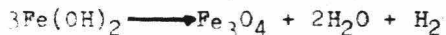
ESTUDIO TEORICO DE LOS OXIDOS DE HIERRO Y SUS PROPIEDADES.

Los óxidos de hierro se encuentran ampliamente distribuidos en la tierra en una gran variedad de formas y colores; principalmente se conocen tres óxidos de hierro, todos con tendencia a no ser estequiométricos, pero su composición ideal estará dada por las fórmulas: FeO , Fe_2O_3 y Fe_3O_4 ; además de los óxidos también encontramos los hidróxidos que vienen a constituir un estado intermedio. Siguiendo la secuencia de la clasificación dada en el capítulo anterior se tiene.

OXIDO FERROSO.- FeO ; es un sólido de color negro de peso específico 5.7, tiene un punto de fusión de 1360 a 1420°C; insoluble en agua y en solución alcalina, en solución ácida -

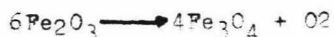
reacciona: presenta estructura de la clase cloruro de sodio (NaCl, cúbica) seguramente iónica; es pirofórico, se oxida fácilmente por oxígeno del aire al punto de incandescencia, pierde fácilmente esta propiedad después del calentamiento en atmósfera de hidrógeno durante 12 horas; absorbe fácilmente el CO₂: es un compuesto berthólido (o sea que no tiene una estructura definida por estequiometría); no es magnético en estado puro, pero es muy difícil encontrarlo de esta forma, por lo que se presenta como paramagnético: su estructura generalmente se presenta como una fase sustractiva (en proporción no estequiométrica): estructural y termodinámicamente es inestable, la tendencia es a formar Fe₃O₄ y hierro metálico: su fórmula varía entre Fe_{0.95}O a Fe_{0.91}O; se prepara por reducción a 300°C del Fe₂O₃; cuando se prepara al vacío y a altas temperaturas llega a ser poco reactivo.

HIDROXIDO FERROSO.- Fe(OH)₂. Es un polvo blanco - cristalino que cuando se encuentra en contacto con el aire experimenta cambios de color, pasando primero a verde y después a pardo rojizo por lenta oxidación con el oxígeno: su peso específico es de 3.4 prácticamente insoluble, su lenta descomposición produce Fe₃O₄, H₂O e H₂ (aún en frío)



Actúa como un reductor: se comporta como una base y da con los ácidos, sales de hierro bivalente: sus cristales presentan la estructura de la clase Ioduro de cadmio; es un polvo amorfo, bastante soluble en soluciones de amoníaco, usualmente se encuentra en solución con Fe³⁺.

OXIDO FERRICO- Fe_2O_3 : compuesto de color gris oscuro metálico con matiz rojizo; peso específico se encuentra entre 4.9 a 5.0, su dureza está entre 5.5 a 6.5; presenta diferentes alótronos, entre ellos la ematita que además se presenta como la variedad gamma ferromagnética, mientras que la alfa es paramagnética: unos y otras pueden intercambiarse con solo la influencia de la temperatura: se descompone en el aire a 1200°C (en el vacío a 1000°C) para dar O_2 y Fe_3O_4 .



Su volumen molecular es aproximadamente de 30.3; a la variedad alfa se le conoce como hematita, forma cristales de tipo trigonales (rojos) o exagonales (negros): reacciona con soluciones de ácido clorhídrico: la cantidad de agua químicamente combinada con el óxido varía de acuerdo al método de su preparación: se han hecho muchos intentos para aislar los hidratos diferentes y solamente uno se ha establecido como una entidad química: el monohidrato.

OXIDRATO FERRICO.- $\text{FeO}\cdot\text{OH}$: existe en muchas formas dependiendo del método de preparación; cuando se calienta a 200°C el producto es alfa- Fe_2O_3 : el color pardo rojizo corresponde a la fórmula $\text{Fe}_2\text{O}_3\cdot x\text{H}_2\text{O}$; su peso específico se encuentra entre 3.4 a 3.9; es insoluble en alcohol y agua, reacciona en solución ácida; se produce como un precipitado gelatinoso o hidrogel cuando se adiciona un álcali a una solución conteniendo iones Fe^{3+} ; se presenta en dos variedades, la alfa y la gamma: las variedades alfa, anhidra e hidratada corresponden respectivamente a la goethita y la limonita y la gamma con la lepidocrocita; por calentamiento de ambos, se obtienen los alótronos alfa y gamma del óxido férrico.

OXIDRATO FERRICO HIDRATADO.- $\text{FeO.OH.XH}_2\text{O}$: se presenta como mineral color rojizo o pardo, en ocasiones con matiz oscuro casi negro; con formas estalactítica y botriade; es amorfo con peso específico 3.6 a 4.0; se le conoce como limonita; su dureza es de 5 a 5.5, podría considerársele como una variedad del anterior.

OXIDO FERROSO-FERRICO.- Fe_3O_4 , $\text{Fe}(\text{FeO}_2)_2$ ó $\text{FeO.Fe}_2\text{O}_3$: en la naturaleza constituye la magnetita (piedra imán), cristaliza en octaedros o dodecaedros de la simonía cúbica, se considera como una espinela, $\text{Fe}(3+)(\text{Fe}(2+)\text{Fe}(3+))\text{O}_4$; presenta color negro de hierro, intensamente ferromagnético (carácter que pierde al pasar a Fe_2O_3 a 550°C): peso específico 4.9 a 5.2; dureza 5.5 a 6.5; índice de refracción 2.42; forma muchos hidratos, ninguno de los cuales pueden caracterizarse directamente, el más común es el tetrahidrato; calentándolo en presencia de aire puede oxidarse a Fe^{3+} ; la estructura de la clase espinela se presenta con los tres cuartos de los huecos que dejan los átomos de oxígeno, ocupados una parte por iones binositivos; esta composición es la que correspondía a un ferrito de hierro ferroso; presenta un volumen molecular de 44.5; funde a 1538°C insoluble en agua, no se ataca fácilmente.

Debido a que en la parte correspondiente a las generalidades ya se ha dado la descripción de las propiedades de las aminas e incluido, hasta ahora las propiedades del hierro y sus óxidos, únicamente para objetivos del análisis resta -- por describir al nitrobenzeno; la razón en que este compuesto se encuentra presente en la materia prima aunque sea en muy pequeña proporción.

NITROBENCENO.- $C_6H_5-NO_2$: es un líquido incoloro de olor característico parecido a las almendras amargas, insoluble en agua y miscible en todas proporciones en alcohol, éter, benceno; fácilmente volátil, propiedad que se utiliza para arrastrarlo con vapor en mezcla sulfonítrica se emplea en perfumería con el nombre de esencia de nirvana; punto de fusión $-15^{\circ}C$; punto de ebullición $98^{\circ}C$; coeficiente de disolución a $15^{\circ}C$, 1.209g/cc.: en ausencia de grupos ácidos los nitrocompuestos aromáticos prácticamente no son afectados - pero desarrollan un color amarillo naranja, por la acción de los álcalis.

DESCRIPCION Y DETERMINACION CUANTITATIVA DE HIERRO

(Procedimiento de análisis)

I).- OBSERVACIONES GENERALES DE MUESTRA PROBLEMA.

Bien mezclada, presenta un aspecto consistente color negro; fuertemente magnética; olor penetrante (característico de compuestos orgánicos); efectuando pruebas cualitativas de solubilidad se observa que la muestra es soluble en agua (forma una suspensión sólido-líquido) e insoluble en disolventes orgánicos: presenta un $pH=5.3$; llevada a sequedad queda formando una pasta fácilmente pulverizable, al pulverizarse se convierte en polvo negro con persistencia de su magnetismo: muy soluble en ácido clorhídrico concentrado y aún diluido; insoluble en ácido nítrico y sulfúrico concentrado; la muestra seca, por elevación de la temperatura pasa a un polvo rojo oscuro a unos $500^{\circ}C$; al disolverse en solución de ácido clorhídrico queda una pequeña porción de residuo negro (carbón) que llevado a combustión, desaparece.

El procedimiento de análisis para efectuar todas las determinaciones de los compuestos a analizar se dá a continuación con los métodos existentes y los utilizados en cada caso.

II).- DETERMINACION DE HUMEDAD.

Como la muestra problema se presenta en lodo acuoso, para poder conocer la composición existente fue necesario determinar la cantidad de humedad que contenían dichos lodos: la humedad determinada comprende todos los compuestos líquidos contenidos en ella, ya sean orgánicos o inorgánicos: de acuerdo al siguiente procedimiento:

Con el fin de tener una muestra representativa y de esa forma tener un análisis medio lo más aproximado posible, en una cantidad del orden de 20kg. se homogenizó lo mejor posible hasta tener una pasta, de la cual después de haber cuarteado durante varias veces se llegó a obtener una muestra pequeña de 43.30g. la razón de haber reducido hasta esta cantidad es que se efectuaron análisis a escala pequeña. Seleccionada y pesada la muestra, se llevó a secedad en una estufa cuya temperatura se mantuvo entre los 100-110°C, con breve establecimiento de un tiempo de calentamiento y enfriamiento de la muestra para efectuar las pesadas con los mismos intervalos. Este tiempo fue al principio de 3 horas, y después en intervalos de 1 hora; después de cada período de calentamiento y enfriamiento sucesivos (la muestra se enfrió en desecador para evitar contaminación con la humedad de la atmósfera) se pesó la muestra y se repitió la misma operación hasta que ya no hubo variación en la pesada (o sea hasta que el peso permaneció constante). El recipiente en el cual se efectuó la determinación fue también previamente puesto a peso constante.

DATOS:

Peso de muestra húmeda= 43.30g

Peso de muestra seca = 27.85g

Los cálculos se efectuaron de acuerdo a la siguiente fórmula basados en la cantidad de sólidos residuales:

FORMULA:

$$\% \text{Sólidos} = (\text{peso de muestra seca}) / (\text{peso de lodos}) \times 100$$

CALCULOS:

$$\% \text{Sólidos} = (27.85g / 43.30)(100) = 64.08$$

El porcentaje de humedad se calculó por diferencia, igualando el peso de muestra original a 100%, con la fórmula:

$$\% \text{Humedad en la muestra} = 100 - 64.08 = 35.92$$

RESULTADOS:

$\% \text{SOLIDOS} = 64.08$ aprox. 64

$\% \text{HUMEDAD} = 35.92$ " 36

Total = 100.00

III).- DETERMINACION DE NITROBENCENO.

Anteriormente se expusieron las propiedades físicas y químicas principales del nitrobenzono, su determinación -- cuantitativa es posible efectuarla desde dos puntos de vista: uno completamente general y otro que es más específico.

La identificación de compuestos conteniendo un grupo nitro se efectúa por reducción a hidroxilamina. El procedimiento consiste en reducir el grupo nitro, con un agente reductor a hidroxilamina y su posterior identificación sobre el reactivo de Tollen's.

Sin embargo, esta reacción es interferida por los compuestos nitroso, azoxi y azo: porque cuando se someten a la misma reacción producen los siguientes compuestos finales,

respectivamente: hidroxilaminas, hidrazo e hidrazinas; los cuales reducen el reactivo de Tollen's (solución de nitrato de plata amoniacal) en frío.

Para nuestro caso este método vendría a constituir la forma ideal de análisis si nuestra muestra no se encontrara mezclada; pero en el caso presente objeto de estudio la muestra es una mezcla. Por lo tanto hubo necesidad de aplicar un método hasta cierto punto un poco especial por las características del problema.

En el laboratorio el procedimiento aplicado fue el siguiente: tomando una muestra de la mezcla problema y procurando fuera en su mayor parte líquida, se sometió a destilación directamente con el objeto de separar los sólidos de los líquidos, ya que de otra forma si se procedía por ejemplo a efectuar una filtración la separación no era total, la razón es que la mezcla presentaba muchas dificultades para filtrarla y no se contaba con el equipo adecuado para efectuar una separación completa, en cambio de la otra forma fue fácil la separación y por volatilización separar en mezcla los compuestos orgánicos.

El destilado obtenido presenta un aspecto amarillento y oloroso, no se observa la formación de capas (acuosa u orgánica) sino que la mezcla se presenta en forma homogénea: una vez efectuada la destilación se hicieron extracciones con solvente, aprovechando las propiedades del nitrobenzono de ser solubles en algunos compuestos orgánicos y la insolubilidad de estos mismos solventes en el agua.

El solvente utilizado para tal efecto fue el benceno y la razón de su elección fue la diferencia en punto de ebullición. En la literatura se encuentran las técnicas de -

extracción con solvente y como se mencionó anteriormente se basa en la separación de un compuesto orgánico desde una solución o suspensión en otro líquido por agitación con otro orgánico en el cual el compuesto que se quiere extraer es miscible y el líquido que lo contiene es inmisible con dicho solvente o aproximadamente inmisible. Generalmente el líquido que lo contiene es agua y los compuestos orgánicos más utilizados como solventes son: éter etílico, éter isotropílico, benceno, cloroformo, tetracloruro de carbono y éter de petróleo. El solvente elegido dependerá de la solubilidad de la sustancia que se quiere extraer, de la facilidad con la cual el solvente pueda separarse del soluto y del costo del solvente; en operaciones de laboratorio para pruebas efectuadas como es el caso que nos ocupa los costos son de poco significado.

El destilado total obtenido fue de un volumen total de 175ml y a este volumen se le practicaron extracciones sucesivas con benceno; la propiedad física de interés para elegir benceno fue el punto de ebullición (68°C) en relación al compuesto orgánico que se iba a extraer. Después de efectuada la extracción hizo una nueva destilación controlando la temperatura en el rango de $70-80^{\circ}\text{C}$; partiendo del volumen inicial (175°C) el volumen residual fue de 2ml, de un líquido con coloración completamente amarilla y fuertemente oloroso; el destilado incoloro y oloroso (característico del solvente); debido a que el volumen residual es muy pequeño y no alcanzaría para posteriores análisis cabe la posibilidad de admitir que el residuo es nitrobenceno por sus características físicas.

DATOS:

Volumen original = 175ml.

Volumen residual = 2ml.

Los cálculos se efectuaron de la siguiente forma: el líquido total referido a la mezcla homogénea (sólido-líquido) representa el 35.92%:

Por lo tanto.-

$$\%C_6H_5NO_2 = (2ml \times 36.00) / (175ml) = 0.4 \quad -$$

(en la mezcla sólido-líquido).

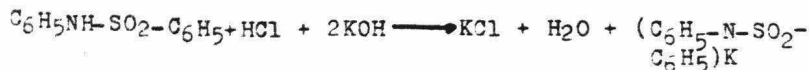
En base a la cantidad de líquido se obtienen los siguientes resultados: Supóngase una muestra de 100g; del análisis se obtiene que 64g representarán la cantidad de sólidos y 36g representarán los líquidos en forma de humedad, de esta humedad el 0.4% será nitrobenzeno o sea:

$$C_6H_5NO_2 = (36)(0.4) = 1.44g/100g \text{ de muestra}$$

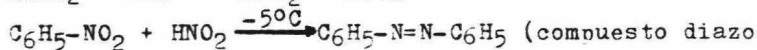
$$C_6H_5NO_2 = 1.44g / (1.209g/cc) = 1.19 \text{ ml}/100g \text{ de muestra.}$$

IV).- DETERMINACION DE ANILINA.

Ya se han mencionado las propiedades de la anilina, y es necesario recordar que es inestable en presencia del aire, su inestabilidad aumenta en el medio en el cual la encontramos mezclada. Sobre la muestra problema se llevaron a - - efecto varias pruebas pero en ningún caso se obtuvieron resultados positivos, por lo que se descarta la posibilidad de su existencia, los métodos empleados para la identificación de las anilinas es el mismo que se utiliza para las aminas primarias: están basados en reacciones secuenciales; uno de ellos: se adiciona una cantidad de cloruro de bencensulfonilo ($C_6H_5SO_2Cl$), procediendo después a adicionarle una solución de una base fuerte, formándose una solución clara, las reacciones que se efectúan son:



Otro de los métodos sería por reducción de la amina, a una sal de diazonio; se obtiene primero el (HNO₂) ácido nitroso, por reacción de nitrito de sodio con una solución de ácido clorhídrico; después se adiciona esta solución a la amina, procurando mantener la temperatura por debajo de 0°C ya que los compuestos diazo se oxidan en el aire con explosión; la secuencia de reacciones son como sigue:



Después de haber efectuado los análisis anteriores que fueron los más indispensables para caracterizar la muestra desde un punto de vista general, a continuación se enunciará la marcha seguida para determinar el hierro en las formas en que se encuentra en la mezcla sólida, y además el hierro ferroso y férrico disuelto. Como un complemento para la identificación cuantitativa y cualitativa se enumeran las características analíticas de cada ión.

V).- CARACTERISTICAS ANALITICAS DEL Fe²⁺ Y Fe³⁺

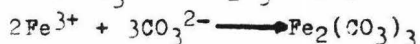
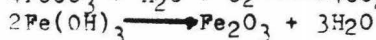
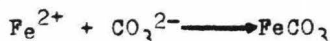
Hierro ferroso es un catión verde pálido, inestable, se oxida con facilidad en el aire debido al oxígeno, pasando a ión férrico, esta oxidación es lenta en medio ácido pero aumenta rápidamente al alcalinizar la solución; sus complejos son estables.

Hierro férrico es incoloro o ligeramente violeta, en soluciones clorhídricas o sulfúricas forma complejos de color amarillo rojizo, también forma complejos de color rojo intenso con SCN⁻. Ambos cationes son ácidos aunque no mucho, un poco más el férrico y el ferroso, sus hidróxidos no se di-

seuelven en exceso de CH^- ; para ambos existen reacciones de identificación cualitativa generales y especiales, algunas de las generales son: la reacción con un hidróxido alcalino-fuerte, los dos forman hidróxidos, el ferroso precipita en forma de hidróxido ferroso blanco que luego se va oxidando lentamente a hidróxido férrico de color pardo; ninguno de los dos se ha aislado como tal ya que cuando se secan se descomponen de acuerdo a la reacción teórica:



Los carbonatos alcalinos también reaccionan con am bos según:



El ácido sulfídrico (H_2S) también reacciona con am bos dando el sulfuro ferroso y el férrico respectivamente; de la misma manera como existen reactivos generales, hay los reactivos especiales para identificar cada ión, ejemplo: para el ión ferroso está el ferricianuro potásico el cual en presencia de éste produce un precipitado azul, conocido como azul de turnbull; la dimetil glioxima etc.. Para el catión férrico existe el ferrocianuro potásico que produce el azul de prusia y el tiocianato potásico; etc..

Desde un punto de vista cuantitativo también existen procedimientos específicos, en este apartado únicamente se hará referencia a la forma de determinación de hierro soluble.

VI).- DETERMINACION DE HIERRO SOLUBLE.

Debe de entenderse por hierro soluble la cantidad de este elemento que se encuentra en la muestra en forma disuelta; para efectuar una evaluación cuantitativa de la muestra con respecto a esta determinación se hizo el análisis para saber si éstas cantidades eran significativas o no, a continuación se expone el método de análisis:

A).- Fundamento del método.- Se basa en la oxidación del Fe^{2+} en solución ácida, presente en la solución de la muestra problema mediante una solución valorada de permanganato de potasio ($KMnO_4$) seguida de posterior reducción del Fe^{3+} presente, valorando a continuación con solución de permanganato la totalidad del Fe^{2+} .

B).- Procedimiento.- Se homogeniza la mezcla original (sólido-líquido), se toma una muestra representativa de aproximadamente 5g y se disuelven en 100ml de agua, se filtra la solución lavando bien el residuo y recogiendo el filtrado en un matraz aforado de 250 ml, después se afora a la marca. La titulación con solución valorada de permanganato (0.1N) se hace sobre partes alícuotas de 25 ml adicionando 10ml de ácido sulfúrico (1:3), el punto final es aquel en el cual la solución adquiere un color rosado permanente.

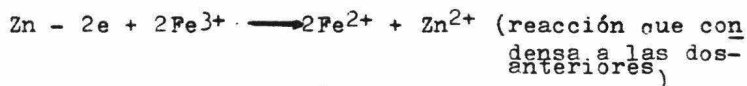
Reacciones:



Hasta este momento se ha valorado el hierro ferroso, para valorar el hierro férrico, es el mismo procedimiento excepto que en este caso primero se reduce a hierro

ferroso y luego se valora como hierro ferroso total, con solución de permanganato.

En otra parte alícuota de 25ml, colocada en un matraz erlenmeyer de 250ml y acidulada con ácido sulfúrico 1:8 se agrega un par de granillas de Zinc dejando reaccionar hasta que la reacción sea completa, se comprueba con la prueba de la gota, si ya no existe hierro férrico se continúa de acuerdo al procedimiento dado anteriormente para valorar al hierro ferroso. Las reacciones que faltaría mencionar se dan a continuación:



DATOS OBTENIDOS.

$V_1 = 0.15\text{ml}$

$V_2 = 0.3\text{ml}$

Solución: permanganato de potasio, 0.1N

V_1 es el volumen empleado en la titulación de hierro ferroso.

V_2 volumen total para titular el hierro ferroso y férrico, como ferroso.

FORMULA DE CALCULOS:

$g \text{ de } \text{Fe}^{2+} = (V_1 \times N \times \text{Meq} \times \text{Aforo}) / (\text{parte alícuota})$

$g \text{ de } \text{Fe}^{3+} = ((V_2 - V_1) \times N \times \text{Meq} \times \text{Aforo}) / (\text{parte alícuota})$

DATOS:

$N(\text{normalidad}) = 0.1$

$\text{Meq.} = 0.05585$

V_1, V_2 ya fueron dados.

CÁLCULOS:

$$g \text{ de } Fe^{2+} = (0.15ml \times 0.1 \times 0.05585g/ml \times (250ml)) / (25ml) = 0.0083$$

$$g \text{ de } Fe^{3+} = ((0.30ml - 0.15ml) \times 0.05585g/ml \times 250ml) / (25ml) = 0.0083$$

Como las cantidades de iones ferroso y férrico son iguales, el porcentaje en la muestra original es igual.

Cálculo de porcentaje:

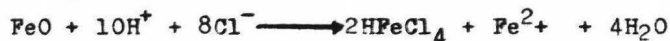
Peso de muestra original = 5g

$$\% \text{ de hierro: ferroso o férrico} = (0.0083g \times 100) / (5g) = 0.16$$

VII).- DETERMINACION DE HIERRO TOTAL

Se va a entender como hierro total aquel que se encuentra en los estados de oxidación 0, 2, 3. De acuerdo al procedimiento escogido para este caso se trata de: Primero, disolver el hierro que se encuentra en forma de óxidos, así como también de oxidar aquel que se encuentra en su estado elemental: segundo, una vez que los compuestos de hierro se encuentran disueltos en su estado más estable (+3) se procede a hacer su valoración de acuerdo al método escogido.

La disolución de la muestra se logra agregando solución de ácido clorhídrico y calentando, de esta forma tanto los óxidos como el hierro elemental se disuelve pasando a hierro + 3, suponiendo que en la muestra se encuentran solamente los óxidos: ferroso (FeO), Férrico (Fe_2O_3), y ferroso-férrico (Fe_3O_4): las reacciones se dan a continuación (NOTA: la razón de haber escogido el ácido clorhídrico es que éste disuelve con mayor facilidad a dichos óxidos, no así el ácido sulfúrico y el nítrico el que no tiene ninguna acción sobre ellos):



Parecerá un poco rara la molécula HFeCl_4 , pero no es más que el cloruro férrico (FeCl_3) y una molécula de HCl , que se encuentra coordinada a él por el exceso de ácido y por las características tan especiales del hierro (elemento de transición). La valoración del hierro en solución es posible hacerla por métodos volumétricos o gravimétricos.

El método empleado fue el volumétrico, por permanganimetría; el fundamento del método es el mismo que en el caso expuesto anteriormente; se cambia el ácido sulfúrico por el ácido clorhídrico por esta razón antes de valorarse la solución debe de considerarse que el ácido clorhídrico también se oxida por el permanganato en presencia de iones férricos (producidos al titular) según la reacción:



Consumiendo el medio solución de permanganato y conduciendo a su vez a resultados erróneos. Esta dificultad se supera tomando precauciones. Existen dos formas de superarlas: - a).- Se elimina el exceso de ácido por evaporación, tras la adición de un ligero exceso de ácido sulfúrico 1:8, antes de someter la muestra a la acción del zinc:

Reacción:

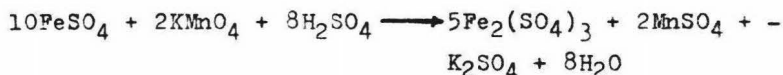


Obtenida la solución en forma de $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ se agregan dos a tres granallas de zinc y se dejan reaccionar, evitando la entrada de aire, se aísla el sistema (matraz erlenmeyer)

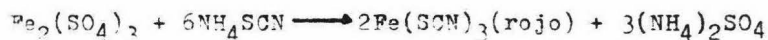
tapándolo con un tapón de hule y colocando una válvula de Bunsen en él. Luego se procede a la titulación de la solución - (como en los casos anteriores el hierro se encuentra en forma de hierro ferroso). b).- Con el uso del reactivo de Zimmermann y Reinhold; está compuesto de una mezcla de sulfato manganeso ($MnSO_4$), ácido fosfórico (H_3PO_4), y ácido sulfúrico - (H_2SO_4): se aplica debido a que **reduce** el potencial de oxidación del sistema permanganato manganoso, así como también el del sistema ferroso-férrico al complejar en este caso el hierro férrico formando el ión $Fe(PO_4)_2^{3-}$ prácticamente incoloro. Bajo estas condiciones el permanganato oxida al ión ferroso rápidamente, siendo en cambio muy lenta la reacción con el ácido clorhídrico. Las interferencias que podrían presentarse se deberán a silicatos de magnesio y de calcio.

El procedimiento empleado fue el expuesto al principio. De una muestra llevada a sequedad previamente se pesan - 0.5g y se pesan a una matraz erlenmeyer de 250ml; se adicionan 100ml de solución de ácido clorhídrico al 30% y se lleva a ebullición hasta que se alcanza un volumen final de 30ml: la solución así obtenida se endría, se filtra, recogiendo el filtrado en matraz aforado de 100ml después se afora a la marca. De esta solución así preparada tomar una parte alícuota de -- 25ml y verterla en un matraz erlenmeyer de 250ml, agregar -- 15ml de ácido sulfúrico 1:8 y dos a tres granallas de zinc, - (el mismo procedimiento aplicado anteriormente se aplica en este caso). La prueba de la gota a que se hizo referencia anteriormente consiste en tomar una gota de esta solución con un agitador de vidrio y mezclarla en un azulejo blanco o en una cápsula de porcelana con una gota de sulfocianuro de amonio - (NH_4SCN) debe dar un color rojo tenue, en caso contrario se -

se agrega más granalla de zinc hasta que la reducción sea más completa, después de lo cual se valora con solución de permanganato. Para completar las reacciones que están basadas sobre el mismo principio anterior se dan las siguientes:



Prueba de la gota:



DATOS OBTENIDOS EN TRES MUESTRAS DIFERENTES:

Muestra 1 $V_1 = 15\text{ml}$

Muestra 2 $V_2 = 14.7\text{ml}$

Muestra 3 $V_3 = 14.8\text{ml}$

Peso de cada muestra = 0.5g

Parte alícuota para cada caso = 25ml

Aforo = 100ml

Normalidad de la solución = 0.1

Miliequivalente = 0.05585g/ml

Un volumen promedio sería representativo de las tres muestras ya que las variaciones en volúmenes gastados no son grandes.

FORMULAS:

$$\bar{V} = (V_1 + V_2 + V_3)/3$$

$$g \text{ de Fe} = (\bar{V} \times N \times \text{Meq} \times \text{aforo}) / (\text{parte alícuota})$$

$$\% \text{ de Fe en sólidos} = (g \text{ de Fe} \times 100) / (\text{peso de muestra})$$

CALCULOS:

$$\bar{V} = (15\text{ml} + 14.7\text{ml} + 14.8\text{ml})/3 = 14.83\text{ml}$$

$$g \text{ de Fe} = (14.83\text{ml} \times 0.1 \times 0.05585\text{g/ml} \times 100\text{ml}) / (25\text{ml}) = 0.3317$$

(base seca)

$$\% \text{ Fe} = (0.3313\text{g} \times 100) / (0.5\text{g}) = 66.26 \text{ (base seca)}$$

$$\% \text{ de Fe} = (66.26 \times 0.6408) = 42.45 \text{ (base húmeda)}$$

VIII).- DETERMINACION DE HIERRO ELEMENTAL (Fe^0).

Los métodos en sí, se refieren a la determinación cuantitativa del hierro metálico en presencia de óxido de hierro y minerales o escorias tratados, por lo tanto puede aplicarse a nuestro caso. Son cinco los métodos encontrados en la literatura, y son:

- 1).- Método del cloruro mercurioso de Wilner y Merk.
- 2).- Método del cloruro férrico de ~~Christensen~~.
- 3).- Método del sulfato cúprico de Frerichs.
- 4).- Método del cloruro de potasio-cúprico de Riott.
- 5).- Método del sulfato cúprico con mercurio como catalizador de M. G. Habashy.

Para las determinaciones del laboratorio, en la muestra que se está analizando no se aplicaron todos; de ellos sólo se eligieron dos y además otro adicional que aunque no se expuso en la lista anterior si se llegó a hacer y además los resultados obtenidos se consideran aceptables, este se basa en la separación física por malla.

1).- Método de Wilner y Merck, de acuerdo a la reacción del cloruro mercurioso con el hierro elemental:



El cloruro ferroso formado se valora con solución de permanganato.

Técnica.- La determinación se efectuó pesando alrededor de 1g de muestra previamente reducida y pulverizada, después se lleva a un matraz aforado de 250ml, del cual se ha desalojado el aire haciéndole pasar CO_2 para que la reacción se-

efectúe en atmósfera inerte. Se agregan 2g de cloruro mercurioso sólido y 50ml de agua, se lleva a ebullición lenta y se mantiene a esta temperatura durante aproximadamente 1 minuto, se afora el matraz a la marca y se deja enfriar hasta una temperatura de 15°C, se agita bien y se deja reposar hasta que se deposita el precipitado. Para eliminar los sólidos es necesario filtrar y recoger el filtrado en un matraz lleno previamente con CO₂. La titulación del hierro elemental que reaccionó se hace con parte alícuotas de 25 ml en presencia del reactivo de Zimmermann-Reinhard.

DATOS OBTENIDOS SOBRE TRES MUESTRAS DIFERENTES:

Volúmenes gastados en los tres casos = 0.15ml.

Peso de muestras = 1g.

Aforo = 250ml.

Cálculos (según las mismas fórmulas anteriores).

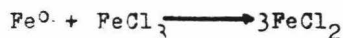
$$g \text{ de Fe}^0 = (0.15\text{ml} \times 0.1 \times 0.05585\text{g/ml} \times 250\text{ml}) / (25\text{ml}) = 0.0083$$

$$\% \text{ de Fe}^0 \text{ en sólidos} = (0.0083\text{g} \times 100) / (1\text{g}) = 0.83$$

(base seca)

$$\% \text{ de Fe}^0 \text{ en lodos} = (0.83 \times 0.6408) = 0.53 \text{ (base húmeda)}$$

2).- Método del cloruro férrico de Christensen; la reacción que se lleva a cabo en él es:



Técnica.- Se pesan alrededor de 0.5g de muestra reducida, y se colocan en un matraz aforado de 250ml, se adicionan 50ml de solución de cloruro férrico (1g de cloruro férrico anhidro en 200ml de agua). El matraz se tana y el contenido se agita vigorosamente durante 15 ó 20 minutos; la solución se diluye a la marca con agua hervida, se mezcla y se tana el matraz, guardándose después durante una noche. Se toman partes alícuotas de la solución que sobrenada y se titula con so

lución valorada de permanganato; un tercio del hierro total titulado corresponde al peso del hierro metálico presente en la muestra (ver reacción). En sí, para nuestro caso fue necesario hacer algunas variaciones al método original, por las características de la muestra la relación de hierro a cloruro férrico fue de 2:1(10g de muestra a/5g de cloruro férrico).

DATOS OBTENIDOS SOBRE DOS MUESTRAS:

Peso de muestra=10g.

Volúmenes gastados = 4ml

Alícuotas = 25ml

Aforo 250ml

CALCULOS:

$Fe(\text{total}) = (4\text{ml} \times 0.1 \times 0.05585\text{g/ml} \times 250\text{ml}) / (25\text{ml}) = 0.2234$

g de Fe° (en muestra) = $1/3$ de Fe total = 0.0744

% de Fe = 0.744 (en base seca)

% de Fe = 0.47 (en base húmeda)

3).- El tercer método aplicado, se basa principalmente en la observación visual de la muestra, el hierro elemental se encuentra en partículas de tamaño regular que se pueden separar por malla.

Técnica.- Se pesó una muestra de 1g y se hizo pasar a través de una malla N° 325 con agua para arrastrar todo el óxido, el resto que quedó en la malla se secó hasta alcanzar el peso -- constante (aunque esta valoración no es enteramente cuantitativa en un 100% sirve para dar una idea del tamaño de las partículas y del número de ellas en cada muestra).

DATO OBTENIDO SOBRE UNA MUESTRA ANALIZADA:

Muestra = 1g

Residuo = 0.014g

% de Fe° = $(0.014\text{g} \times 100) / (1\text{g}) = 1.4$ (en base seca)

% de Fe° = $(1.4 \times 0.6408) = 0.89$ (en base húmeda).

El resultado obtenido por este procedimiento es alto-comparado con los obtenidos anteriormente; una de las influencias para éstos resultados altos es el óxido que queda en la superficie de las partículas. Ahora bien, para ser congruentes con un solo resultado, cabría la posibilidad de tomar un promedio aritmético primero con dos muestras y después con las tres para fijar un rango de variación; ésta variación nos daría dos límites uno superior y otro inferior, que estarían sujetos al mayor o menor número de partículas que pasaran en una muestra:

$$\bar{Fe}^0 = (0.83\% + 0.74\%)/2 = 0.78\% \text{ (base seca, dos datos)}$$

$$\bar{Fe}^0 = (0.83\% + 0.74\% + 1.4\%)/3 = 0.97\% \\ \text{(base seca, tres datos)}$$

$$\bar{Fe}^0 = 0.5\% \text{ (base húmeda, dos datos)}$$

$$\bar{Fe}^0 = 0.63\% \text{ (base húmeda, tres datos)}$$

IX).- DETERMINACION DE HIERRO FERROSO (+2).

Fundamento.-Se trata la muestra con solución de ácido clorhídrico (10%) en atmósfera de CO₂, eliminando previamente el hierro metálico que exista; cuando se conoce la cantidad de hierro total y el hierro elemental se calcula el hierro férrico por diferencia; la razón de eliminar el hierro elemental es, que debido a su reacción con el ácido clorhídrico produce hidrógeno el que reduce el hierro +3 a hierro +2 parcial o totalmente conduciendo a resultados erróneos al efectuar la titulación; el oxígeno debe estar ausente por que oxida al hierro +2 a hierro +3 con la subsecuente disminución de porcentaje de hierro ferroso.

Técnica.-Según el método del cloruro férrico se elimina el hierro metálico, quedando solo los compuestos (óxidos) ferrosos y férricos en forma sólida, estos se filtran y se secan; de esta forma ya se encuentran preparados para efectuar su cuanteo.

Procedimiento.-Del residuo seco, se pesan 0.5g de mues

tra y se disuelven en 50ml de solución clorhídrica. La titulación se hace directamente después de la disolución total de la muestra con solución 0.1N de permanganato de potasio; debido a que los iones cloruros interfieren en la reacción y éstos no se pueden eliminar, para evitar su interferencia se hace uso del reactivo de Zimmermann-Reinhard.

DATOS OBTENIDOS SOBRE TRES MUESTRAS DIFERENTES:

Pesos de muestras = 0.5g

Muestra 1 $V_1 = 14\text{ml}$

Muestra 2 $V_2 = 13.8\text{ml}$

Muestra 3 $V_3 = 13.9\text{ml}$

Al igual que en los casos anteriores se toma un volumen promedio:

$$V = (14\text{ml} + 13.8\text{ml} + 13.9\text{ml})/3 = 13.9\text{ml}$$

CALCULOS:

$$\begin{aligned} \% \text{ de } \text{Fe}^{2+} &= (13.9\text{ml} \times 0.1 \times 0.05585\text{g/ml} \times 100) / 0.5\text{g} \\ &= 15.47 (\text{en base seca}) \end{aligned}$$

$$\% \text{ de } \text{Fe}^{2+} = 15.47(0.6408) = 9.91 (\text{en base húmeda})$$

X).- DETERMINACION DE HIERRO FERRICO (+3).

Todos los resultados obtenidos anteriormente nos servirán para obtener el porcentaje de hierro férrico en la muestra, ya que se conoce el hierro total y los demás porcentajes.

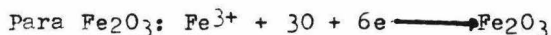
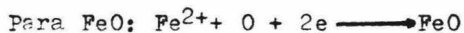
$$\% \text{ Fe}(\text{total}) = \% \text{Fe}^0 + \% \text{Fe}^{2+} + \% \text{Fe}^{3+}$$

$$\% \text{Fe}^{3+} = 66.26 - (0.97 + 15.47) = 49.82 (\text{en base seca})$$

$$\% \text{Fe}^{3+} = 49.82(0.6408) = 31.92 (\text{en base húmeda})$$

Tomando en consideración las proposiciones de las páginas anteriores acerca de los compuestos más probables que se encontrarían en la muestra consideraré que forman principal

mente los óxidos divalentes y trivalentes, en base a éstas consideraciones se tienen las siguientes reacciones:



DATOS:

Peso molecular del FeO = 71.85g/gmol

Peso molecular del Fe₂O₃ = 159.7g/gmol

CALCULOS:

$$\text{g de FeO/100g de muestra} = \frac{(15.47\text{g} \times 71.85\text{g/gmol})}{(55.85\text{g/gmol})} = 19.8$$

$$\text{g de Fe}_2\text{O}_3/100\text{g de muestra} = \frac{(49.82\text{g} \times 159.7\text{g/gmol})}{(111.7\text{g/gmol})} = 70.04$$

Adicionándole a los dos resultados obtenidos el hierro elemental en la muestra, obtendremos una cantidad a la que puede llamársele: cantidad neta útil o sea aquella cantidad que es utilizable.

Cantidad neta útil en base seca/100g de muestra = Cnu

$$\text{Cnu} = (70.04\text{g} + 19.80\text{g} + 0.97\text{g}) = 90.81\text{g}(\text{base seca})$$

$$\text{Cnu} = (90.81 \times 0.6408) = 58.22\text{g}(\text{base húmeda})$$

Para completar el 100% habrá que tomar la diferencia y clasificarla con un nombre adecuado de acuerdo a sus características, se había hecho notar anteriormente que al disolver los óxidos se observaba que quedaba un residuo insoluble el cual - llevado a combustión pasaba a cenizas, característica del carbón y una pequeña porción que no se afectaba; una sugerencia basada en la observación anterior es tomar este residuo como un porcentaje de carbón y materia insoluble, por lo tanto:

$$\% \text{ de carbón y materia insoluble} = \% \text{CyM}$$

$$\% \text{CyM} = 100.00 - 90.81 = 9.19(\text{base seca})$$

$$\% \text{CyM} = 9.19(0.6408) = 5.89(\text{base húmeda})$$

La siguiente tabla de datos nos proporciona en forma-

condensada los resultados obtenidos en laboratorio, además una tabla comparativa tomada de datos de la literatura; ésta tabla nos sirve para comprobar los resultados del análisis o cuando menos nos dá idea de las variaciones que se presentan en éste tipo de determinaciones

R E S U M E N D E D A T O S O B T E N I D O S

Sólidos = 64.08%

Líquido(húmedad) = 35.92%

ANÁLISIS DE FASE LIQUIDA:

Hierro soluble(ferroso) = 0.166%

Hierro soluble(férrico) = 0.166%

Nitrobenceno = 0.4%

Anilina(probable), y otros sin conocer considerados en porcentaje de humedad = 35.18%

ANÁLISIS DE FASE SOLIDA:

Estado	Base seca	Base húmeda
Hierro total	66.26%	42.45%
Hierro elemental	0.97%	0.62%
Hierro ferroso	15.47%	9.91%
Hierro férrico	48.82%	31.92%
Oxígeno, CyM	24.55%	15.74%

Es necesario recordar que para tener una base representativa de la composición de la muestra, se refirieron todos los datos a los compuestos más probables que podrían existir, éstos compuestos principalmente son los que forma el hierro en sus estados de oxidación; ferroso, férrico; los óxidos son respectivamente: óxido ferroso (FeO), óxido férrico (Fe_2O_3); la tabla que se inserta a continuación nos proporciona éstos resultados:

ANÁLISIS AL ESTADO DE COMPUESTOS.

Compuesto	Base seca	Base húmeda
Fe ⁰	0.97%	0.62%
FeO	19.80%	12.70%
Fe ₂ O ₃	70.04%	44.90%
CyM	9.19%	5.90%
C ₆ H ₅ NO ₂	0.0 %	0.50%
H ₂ O	0.0 %	35.48%
TOTAL	100.00%	100.00%

ANÁLISIS COMPARATIVO DE LODOS:

Experimento	Fe ⁰	Fe(2+)	Fe(3+)	total.
1	0.00%	11.05%	50.16%	61.21%
2	0.00%	8.44%	54.47%	62.91%
3	1.00%	46.81%	13.50%	61.51%
Laboratorio	0.97%	15.47%	49.82%	66.26%

Como puede observarse, las relaciones de hierro total presentan pequeñas variaciones, en los estados de oxidación de +2 y +3 existe mayor discrepancia en los resultados. Más que nada éstas variaciones dependen de las características de reacción en el proceso base. Por otra parte si el compuesto Fe₃O₄ se encuentra presente, no es más que el resultado de la unión de una molécula de FeO y una molécula de Fe₂O₃.

CAPITULO IV
PROCESO DE FABRICACION

El capítulo anterior nos revela el análisis de nuestra materia prima a tratar, es indudable observar que de acuerdo al análisis cuantitativo de ésta en base húmeda es aprovechable sólo el 58.22%, considerando el hierro formando parte de compuestos (óxidos); en sí, al final las cantidades netas utilizables serían el hierro en sus diferentes estados de oxidación.

Haciendo referencia al objetivo del presente capítulo es necesario conocer lo que son los óxidos de hierro y la gran variedad que se encuentran tanto en forma natural como sin téticos.

Los óxidos de hierro (ya descritos en sus propiedades anteriormente) son los terceros más abundantes en la tierra, se encuentran ampliamente distribuidos a través del mundo en una amplia variedad de formas y colores, razón por la cual han sido los primeros en ser utilizados por el hombre. Se presentan en dos formas: naturales y sintéticos.

Los óxidos de hierro en su forma natural usualmente se encuentran en combinación con silicio, aluminio, calcio, magnesio y compuestos de manganeso; son útiles como pigmentos por su gran variedad de colores que presentan y su inercia química, los minerales utilizados para producir pigmentos deben reunir ciertas propiedades químicas que caracterizan a los productos finales, aquellos minerales que no reúnen las características requeridas generalmente se utilizan en otros fines (tales como para la producción de hierro elemental si son de alto contenido de hierro). Para el caso que nos ocupa nos interesan los óxidos para producir pigmentos.

Consecuentemente, puede definirse a un pigmento como un material sólido en forma de pequeñas partículas discretas - insolubles en el medio en el cual se emplean, presentan como - cualidad principal el hecho de no ser reactivos en el sistema - que los contiene (diferencia con los colorantes), el medio con el cual están contenidos puede variar desde aire (utilizados - en columnas que contienen finas partículas de carbón suspen- didas), aceite seco o resina sintética, en superficies de recu- brimiento en el cual se aplica como películas de pinturas, ni- trocelulosa o plastificante como es el caso de una laca. Los - pigmentos en cualquier caso se encuentran mezclados mecánica- mente con el material en el cual están contenidos, depositándo- se cuando se seca el revestimiento; en general no hay cambio - en sus propiedades físicas al incorporarse y depositarse el ve- hículo. Para caracterizar un pigmento comúnmente se utiliza su insolubilidad en el agua.

Las propiedades químicas influyen el grado de re- sistencia a la luz, a los ácidos, a los álcalis y solventes, - cada uno de los cuales son importantes en relación a la vida -- útil de la pintura: la constitución química de un pigmento tie- ne una influencia directa sobre su comportamiento hacia otras- sustancias con las cuales pueden presentarse posibilidades de- reacción; en adición a la constitución química también se hace necesario tomar en consideración otras propiedades de naturale- za física, tales como: el índice de refracción, el color y el- peso específico. Otro tipo de propiedades no dependen en sí -- del material que forma el pigmento sino de las características que el usuario exija, como por ejemplo dentro de los requeri- mientos mínimos que podrían exigirse para un buen pigmento es- tá a cuál que exige que sea capaz de ser incorporado en el medio

en el cual se vayan a utilizar, otras podrían ser aquellas que pueden o no ser fácilmente almacenado por los períodos que sean necesarios, que esté libre de partículas arriba de un cierto tamaño y que pueda aplicarse satisfactoriamente. En términos generales dentro de los requerimientos de un pigmento, el usuario viene a ser quien fija las condiciones ya que comercialmente pueden ser disponibles en muchas formas.

Los principales grupos, en los cuales los pigmentos vienen a constituir un componente esencial, los forman las pinturas, que no son más que suspensiones de pigmentos en un líquido y su funcionamiento depende de las propiedades físicas y químicas de ambos componentes. Los pigmentos tienen una influencia directa sobre las propiedades de trabajo de las pinturas, su durabilidad así como su potencia de recubrimiento. En general la reflexión, refracción y absorción de la luz por un pigmento son las propiedades fundamentales relacionadas a la potencia de recubrimiento; la absorción selectiva está asociada particularmente con la producción de color y ésta a su vez es una función de la estructura química de los cristales. Puede decirse que la absorción de la luz se debe a la presencia de electrones vibrando asociado con iones, moléculas o complejos, y el carácter de la absorción dependerá de la naturaleza del sistema con el cual los electrones vibrando se encuentren asociados.

Para el caso de los pigmentos de óxidos de hierro se presentan diferentes tipos de estructuras complejas que son las que les dan sus propiedades pigmentarias; al referirme a cada uno de ellos en particular se mencionarán los tipos de estructuras para cada color.

I).- CLASIFICACION DE LOS PIGMENTOS.- Existen varias formas de clasificación de los pigmentos, así por ejemplo se puede mencionar una clasificación en función de su composición en:

orgánicos e inorgánicos; de acuerdo a sus orígenes en: natural y sintéticos; existe además otra que los clasifica de acuerdo a su color y por su transparencia en: blancos y coloreados. Tomando en consideración los tres tipos de clasificación se tiene:

Pigmentos: A).- Blancos. B).- Coloridos.

A).- Blancos:

I.- Orgánicos: a).- añil.

II.- Inorgánicos: a).- blanco de plomo; b).- óxido de zinc; c).- sulfuro de zinc; d).- óxido de titanio; e).- óxido de antimonio; f).- óxido de bario; g).- yeso; h).- talco y i).- asbestino.

B).- Coloridos:

I.- Orgánicos: a).- pigmentos de tintas; b).- lacas.

II.- Inorgánicos: a).- óxidos de hierro; b).- cromate de plomo; c).- cromato de zinc; d).- cromato de bario; e).- óxido de cromo amarillo; f).- sulfuro de cadmio; g).- azul de Prusia; h).- ultramarino; i).- azul de cobalto; j).- aluminio metálico; k).- plomo metálico y l).- zinc metálico.

Como puede observarse, la gama de colores de los pigmentos es bastante amplia, además de las propiedades enunciadas anteriormente existen propiedades generales aplicables a todos ellos aunque haya una extensa variedad.

En un pigmento de buena calidad las propiedades a tomar en consideración son: tamaño y formas de partículas (depende de la clase de partículas y la estructura cristalina), índice de refracción, absorción de aceite, mojado y dispersión, potencia de recubrimiento, potencia de esparcimiento, potencia de reducción, fuerza de coloreado y sus propiedades reológicas: -

viscosidad, tixotropía, factor de concentración del pigmento y aglomeración.

En orden a situar los pigmentos objeto de estudio y de acuerdo a la clasificación general dada anteriormente se observa que los pigmentos de óxido de hierro se encuentran en el grupo de los pigmentos inorgánicos coloridos y como se mencionaba, éstos pueden provenir de dos fuentes principales: naturales y sintéticos. Se hace necesario por lo tanto situar a este grupo en una tabla separada la cual nos dará una idea más clara de los pigmentos de óxido de hierro.

II).- CLASIFICACION DE LOS PIGMENTOS DE HIERRO.

A).- Pigmentos amarillos de óxido de hierro:

I.- Origen natural: 1).- ocre francés; 2).- ocre doméstico; 3).- siena cruda italiana; 4).- siena cruda doméstica y 5).- óxido amarillo natural.

II.- Origen sintético: 1).- óxido amarillo de hierro (hidratado).

B).- Pigmentos pardos de óxido de hierro:

I.- Origen natural: 1).- pardo oscuro crudo; 2).- pardo oscuro calcinado; 3).- pardo metálico y 4).- pardo vandyke.

II.- Origen sintético: 1).- precipitado de sales de hierro; 2).- mezcla de rojo sintético, amarillo sintético y óxido negro de hierro.

C).- Pigmento rojo de óxido de hierro:

I.- Origen natural: 1).- hematita doméstica; 2).- óxido del golfo pérsico; 3).- óxido español; 4).- siena quemada y 5).- viritas calcinadas.

II.- Origen sintético: 1).- óxido rojo puro calcinado; 2).- óxido rojo puro precipitado y 3).- rojo veneciano.

D).- Pigmentos negros de óxido de hierro:

I.- Origen natural: 1).- magnetita.

II.- Origen sintético: 1) óxido negro precipitado.

Los óxidos de hierro de acuerdo a la clasificación de la tabla anterior se presentan en una gran variedad, describir cada uno de ellos resultaría complejo por lo tanto únicamente me he limitado a exponer los procesos de tratamiento según la fuente de donde provengan y describir el tipo de pigmento a que da origen el proceso que se estudia en el presente trabajo, el cual está comprendido dentro de la clasificación de los pigmentos rojos sintéticos de óxido de hierro producido por calcinación.

III).- OBTENCION DE PIGMENTOS: Los pigmentos naturales se obtienen principalmente de los minerales y dentro de estas clases de minerales existen la hematita, limonita, siderita, magnetita y niritita.

La hematita es esencialmente óxido férrico con fórmula general Fe_2O_3 , su origen lo debe a las corrientes acuosas que contienen hierro ferroso en solución pasando a través de las rocas y formando el carbonato ferroso, este se oxida lentamente y bajo la influencia del calor y el oxígeno del aire se forma óxido férrico hidratado, su fase cristalina común es trigonal, su peso específico es alrededor de 5.0 y su dureza 5.0 a 6.0, el índice de refracción a los rayos ordinarios y extraordinarios es 2.95 y 2.74.

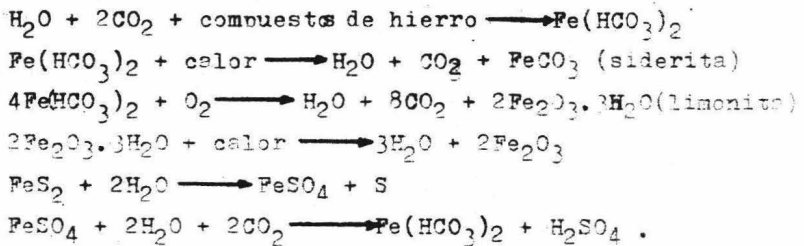
La limonita es óxido férrico hidratado, su composición es variable, está comprendida entre las fórmulas $2Fe_2O_3 \cdot H_2O$ (turgita), y $Fe_2O_3 \cdot 4H_2O$ (esmeraldita); el $Fe_2O_3 \cdot H_2O$ usualmente se presenta en cristales ortorrómbicos, su peso específico varía desde 3.6 a 4.3, su dureza es 5.0 a 5.5 y el índice de refracción es 2.377.

Siderita es carbonato ferroso, geológicamente son minerales formados por desplazamiento molecular de carbonato de calcio debido a la infiltración del agua dentro de las rocas; su peso específico varía entre 3.7 y 3.9, tiene una dureza de 3.5 a 4.5; para usarse como pigmento es necesario calcinarlo en atmósfera oxidante, para formar Fe_2O_3 ; tiene un índice de refracción a los rayos ordinarios y extraordinarios de 1.876 y 1.635.

Magnetita es óxido ferroso-férrico $\text{FeO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$, debe su formación a la reducción parcial de los minerales férricos u oxidación del mineral ferroso, siderita; tiene un peso específico de 5.0, dureza 5.5 a 6.5 usualmente aparece como sistema cristalino octaedral, el índice de refracción promedio es 2.44.

Piritas se form debido a la descomposición que sufre el sulfato ferroso en presencia de materiales orgánicos disueltos en el agua, su forma cristalina es cúbica o de un dodecaedro pentagonal.

Químicamente es posible explicar la formación geológica de los diferentes minerales de hierro por la siguiente secuencia de reacciones:



No es posible enumerar todas las combinaciones de equipo y métodos que se emplean en el tratamiento de los minerales-base de pigmentos, cada mineral presenta sus características individuales. Generalizando, en el tratamiento de minerales para la obtención de los pigmentos se consideran tres procesos: 1).- Molido y clasificación para reducir el tamaño de partículas y - eliminar impurezas; 2).- Secado para eliminar humedad; 3).- Calcinación para deshidratar los minerales hidratados y oxidar los óxidos ferrosos, carbonatos ferrosos o piritas a óxidos férricos. Un diagrama de bloques dando la secuencia de operaciones - expuestas anteriormente es el que se dá en la fig. IV-1; en ésta, las unidades de los equipos pueden arreglarse de diferentes maneras, normalmente se emplean las operaciones como se indican a continuación:

1).- Secado, molienda y clasificación con aire del mineral, utiliza por lo regular mineral ya refinado, el caso es - solamente a través del secador y el molino.

2).- Calcinación, molienda con clasificación de aire, se utilizan el horno y el molino.

3).- Molido con clasificación de agua, secado y pulverizado; se usa todo el equipo, excepto el horno.

4).- Calcinación seguida de molienda con agua, clasificación con agua y pulverizado, éste es el caso en el cual se usa todo el equipo.

Los tipos de equipos utilizados son muy variables y más que nada dependen de las consideraciones económicas y de la cantidad y calidad de los productos requeridos.

En los pigmentos sintéticos ya sean rojos, amarillos, o negros; la materia prima básica la constituye la caparrosa -- (sulfato ferroso heptahidratado); existe la posibilidad de obte

DIAGRAMA DE BLOQUE PARA TRATAMIENTO DE MINERALES

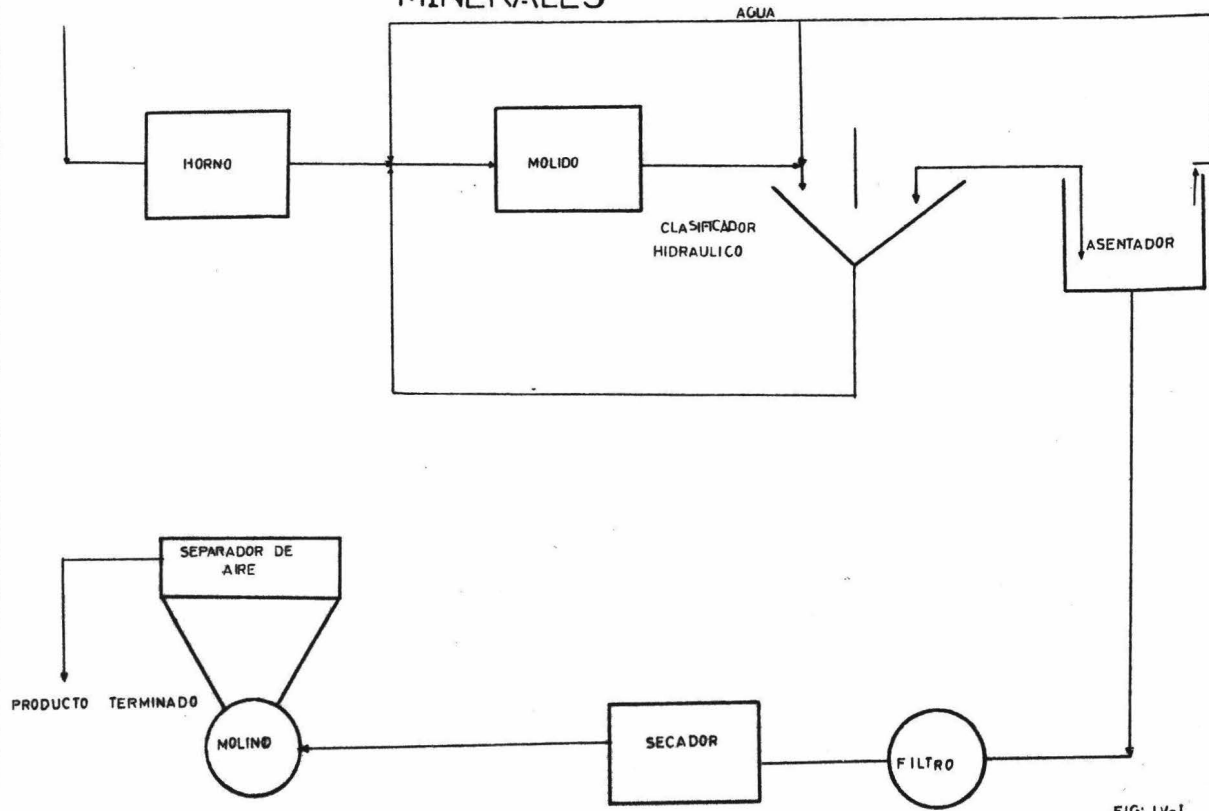


FIG: IV-I

nerlos de otras sales ferrosas o férricas pero son de menor uso; la caparrosa como producto intermedio es necesario someterla a posteriores tratamientos y dentro de los cuales se presentan dos formas: por precipitación con un álcali adicionándole agentes reductores como la hidrazina ($\text{NH}_2\text{-NH}_2$), controlando la temperatura aproximadamente $60\text{-}80^\circ\text{C}$, el pH, además haciéndole fluir aire a una velocidad específica durante tres horas y mezclando con agitación; para obtener el óxido férrico hidratado ($\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{XH}_2\text{O}$), que por regular es de color amarillo en este caso es importante controlar el pH de la solución porque cuando se está en medio básico precipita el óxido-ferroso-férrico que es de color negro. El óxido obtenido, dependiendo del color que se requiera se somete a filtración y secado; si es el color amarillo el que se desea, se calcina a una temperatura mayor de 450°C para posteriormente molerlo y clasificación con aire si se requiere el color rojo; por calcinación de la caparrosa directamente, en este caso la caparrosa producida se calcina en un horno rotatorio a diferentes temperaturas, primero se deshidrata a una temperatura entre $120\text{-}150^\circ\text{C}$ para obtenerla como producto monohidratado, después se eleva la temperatura entre los $300\text{-}400^\circ\text{C}$ para producir óxido-férrico y sulfato férrico, por último se efectúa la descomposición del sulfato férrico a una temperatura mayor de 750°C produciendo óxido férrico color rojo de alta pureza, las trazas de sulfato ferroso que pudieran existir se eliminan con carbón mezclándolo con la caparrosa antes de someterlos a calcinación.

Como puede observarse en cualquiera de los dos casos el tipo de equipo utilizado no presenta grandes variaciones con respecto al de tratamiento de los minerales, dentro de las modificaciones que se presentan en los procesos de producción

de canarrosa para la producción de pigmentos sintéticos se encuentre la introducción de un tanque de reacción para producir la mezcla de sulfatos.

El proceso de interés para nuestro caso es aquél que produce y calcina la canarrosa o sea la producción de óxido férrico por calcinación color rojo, este rojo puede variar desde un color rojo claro a un rojo oscuro, la pureza es de un contenido mayor de 95% en peso de óxido férrico. Sus características principales son la producción de colores firmes permanentes, tamaño fino de partículas, facilidad de mojado y buena potencia de recubrimiento; la diferencia de colores se debe principalmente al tamaño de partículas, los colores claros están formados de partículas que tienen un diámetro aproximado de 0.25microms y los colores oscuros en los rojos azulados tienen diámetro mayor, promediando entre 0.75microms.

La tabla de clasificación de los pigmentos rojos de hierro nos proporciona los tres tipos principales de óxidos sintéticos rojos: los primeros dos tipos tienen propiedades semejantes, exento en la absorción del aceite que para los óxidos rojos precipitados es algo mayor, el peso específico de este grupo de pigmentos está entre 4.5 y 5.15; la absorción de aceite /100Kg de pigmento es alrededor de 13 a 60, sus demás propiedades como finura, facilidad de mojado, elevada capacidad de recubrimiento, inercia química, permanencia, color y bajo costo los hacen destacar como pigmentos de buena calidad para uso en pinturas de todas clases y tinturas.

El otro grupo formado por los rojos venecianos en los cuales el contenido de óxido de hierro varía entre 5-55% y el resto principalmente CaSO_4 , se preparan por la reacción de

Ca(OH)_2 ó CaCO_3 con la casarraya en horno de reverbero, controlando la temperatura, tiempo de flujo de aire se obtienen colores muy variables; aún a pesar de ser amplia la gama de colores se encuentran un poco más limitados que los óxidos preparados por mezcla con los óxidos puros con minerales de hierro seleccionados.

A continuación se dá en las tablas siguientes un análisis de pigmentos de óxidos de hierro(en base a las tres clases colores rojos que se obtienen):

ANÁLISIS TIPOICO ROJO PRECIPITADO	ROJO CALCINADO	ROJO VENECIANO	
Fe_2O_3	96.00%	98.50%	40.00%
SiO_2	2.30%	0.12%	--
Pérdida/ignición	0.50%	0.30%	--
CaSO_4 máx.	--	--	60.00%
Al_2O_3	--	0.03%	--
MgO	--	0.02%	--
CaO	--	0.10%	--
Mn	--	0.05%	--
H_2O (libre)	--	0.20%	--

además comparando las propiedades físicas de cada uno de ellos - es posible llegar a conocer las diferencias que existen en éstos tres tipos:

Propiedad	ROJO PRECIPITADO.	ROJO CALCINADO.	ROJO VENECIANO
Peso específico	5.0	5.15	3.45
Peso/galón	42.90	41.65	38.74
Retención malla N°325	1.00%	1.00%	1.00%
Absorción de aceite	40-60	17-23	28-
Potencia de recubrimiento, Ft^2/lb	850	850	400
Diámetro medio de partícula(microms)	0.25-0.75	0.25-0.75	0.75-3.0
Rango de partícula	0.1-0.25	0.75-0.75	0.75-30.0

Color	rojo oscuro o rojo claro	rojo salmón claro o castaño oscuro	rojo salmón a rojo oscuro
Tinte	rojo salmón a rojo azulado	rojo salmón claro a rojo azulado	rojo ligero a rojo oscuro

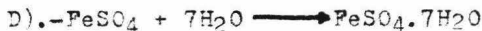
(IV).-PROCESO DE FABRICACION: El análisis y la comparación de las propiedades físicas típicas nos revelan las diferencias básicas entre los tres tipos de óxidos rojos sintéticos.

Ahora bien, en este capítulo se trata de exponer una forma de tratamiento de la materia prima objeto de recuperación (lodos de hierro producidos como subproductos de la reducción de nitrobenzeno en medio clorhídrico para producir anilina). A este respecto en la literatura existe un estudio en el cual utilizando como materia prima este tipo de lodos y sometiéndolos a la acción del ácido sulfúrico de una concentración dada produce una mezcla de sulfato ferroso y férrico la cual se somete posteriormente a calcinación para obtener un pigmento rojo de alta pureza.

El proceso de tratamiento consiste en someter los lodos en un tanque de reacción y con agitación constante a la acción del ácido sulfúrico en concentraciones estequiométricas referidas a las cantidades de óxidos presentes, durante aproximadamente 4-6 horas a una temperatura de 90-110°C, teniendo en la masa inicial antes de que se principie a calentar cuando menos 50% en peso de agua, para producir una masa esponjosa conteniendo los sulfatos. Esta masa al principio se hace fluida pero a medida que se volatiliza el agua, las reacciones se van llevando a cabo como una consecuencia del aumento en concentración del ácido sulfúrico y la masa va perdiendo fluides hasta que finalmente queda una masa esponjosa con alrededor de 10% de humedad. Las reacciones que efectúan en este primer paso se describen a continuación:

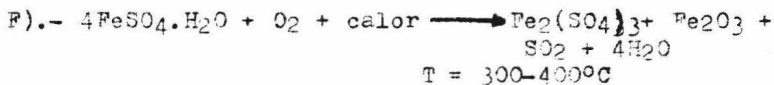
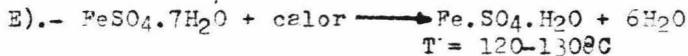


El sulfato ferroso en un medio acuoso tiende a encontrarse coordinado con siete moléculas de agua por lo cual:

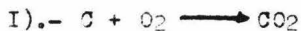


Los sulfatos obtenidos en este primer paso se llevan a calcinar en un horno rotatorio de operación continua, elevando constantemente la temperatura hasta llegar a tener una temperatura final de 760°C: para obtener el óxido rojo puro con un 2% de impurezas aproximadamente, después de lo cual queda listo para molerlo y clasificarlo con un separador de aire.

Así como en el reactor, existen reacciones de transformación, también en el horno se llevan a efecto las siguientes reacciones:

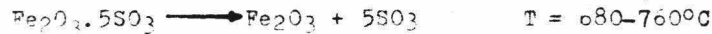
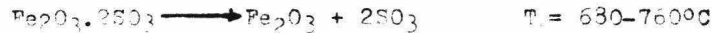
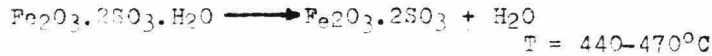
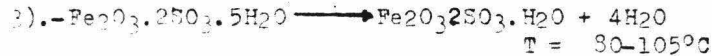
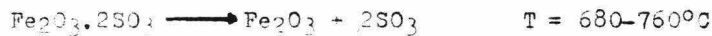
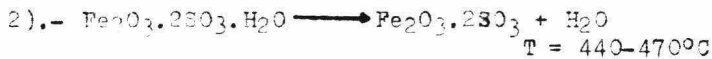
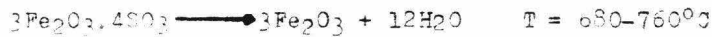
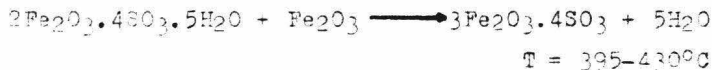
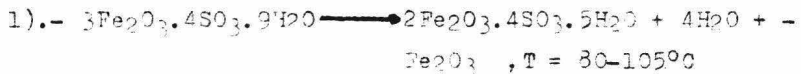


La reversibilidad de las últimas dos reacciones es posible evitarla adicionando carbón a la mezcla para formar con el oxígeno el dióxido de carbono que escapa a la atmósfera, según la reacción:



En nuestro proceso esa adición ya no es según la relación estequiométrica porque de acuerdo a las condiciones de la materia prima el carbón viene como impurezas; en el proceso las reacciones G y H se presentan más complejas y están en función

de la temperatura, al ir dando lugar a compuestos intermedios - que se forman en cada paso, pero al alcanzar la temperatura final de 760°C se obtiene el óxido férrico en forma pura. Suponiendo que dentro de los tantos productos intermedios se presentarán los siguientes: $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot 4\text{SO}_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$, $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$, $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SO}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{SO}_3 \cdot 17\text{H}_2\text{O}$; una manera lógica de acuerdo a la bibliografía para eliminar éstos intermedios sería como sigue:



Este tipo de intermediarios están en función de las - cantidades de sulfato ferroso presente en la mezcla inicial. La figura VI-2, es el diagrama de bloques del proceso:

Las cantidades requeridas de ácido sulfúrico están en función de los componentes analizados en la materia prima; de acuerdo al método de tratamiento las reacciones que se efectúan en el tanque de reacción lo hacen en proporción estequiométrica (100%): para poder calcular la cantidad necesaria de ácido sulfúrico es indispensable fijar una base que nos sirve de punto-

DIAGRAMA DE BLOQUE DE PROCESO

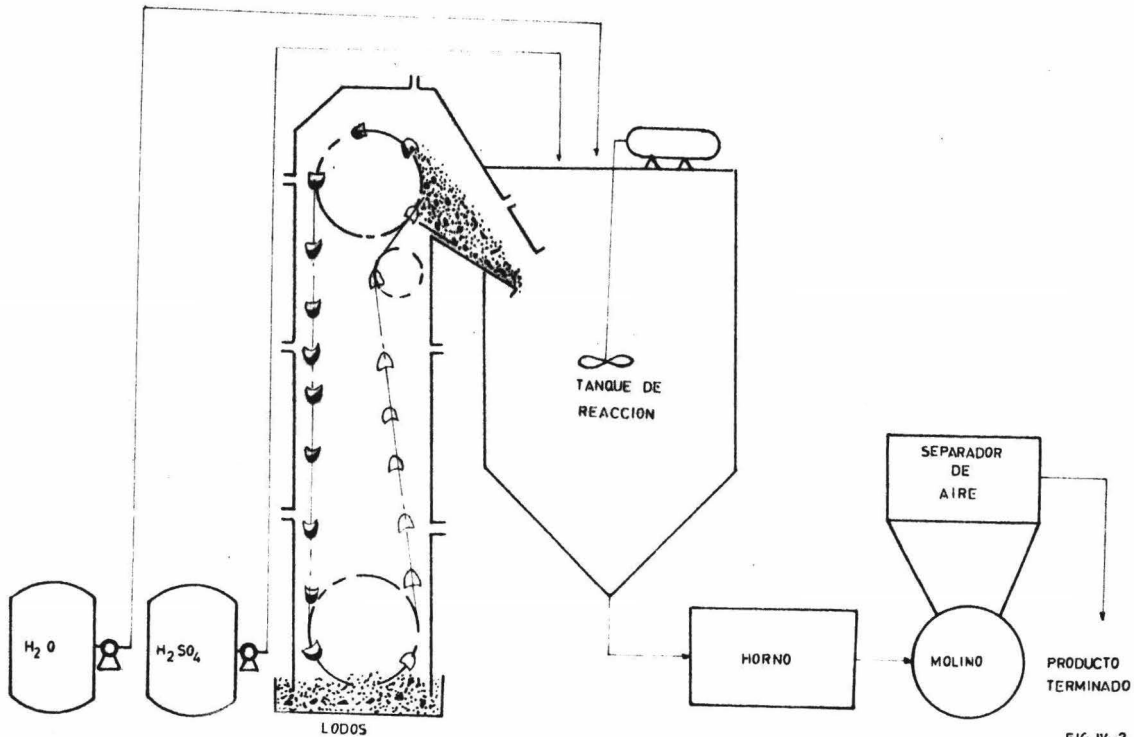


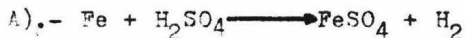
FIG IV-2

de partida en los cálculos, está base se toma como 100Kg de lodos a tratar los datos para estimar el balance de materia en todo el proceso se dan a continuación, según la siguiente tabla:

COMPONENTE	PESO MOLECULAR (g/mol)	COMPOSICION(en lodos) (%peso)
Fe	55.85	0.62
FeO	71.85	12.70
Fe ₂ O ₃	159.70	44.90
H ₂ SO ₄	98.00	--
FeSO ₄	151.85	--
H ₂	1.00	--
H ₂ O	18.00	--
FeSO ₄ .7H ₂ O	277.85	--
FeSO ₄ .H ₂ O	169.85	--
Fe ₂ (SO ₄) ₃	399.70	--
SO ₂	64.00	--
SO ₃	80.00	--
C	12.01	--
CO ₂	44.00	--

(IV).- BALANCE DE MATERIALES.- El balance de materiales comprende las reacciones que se llevan a cabo en todo el proceso (reacciones de conversión a sulfatos y reacciones de conversión a óxido férrico). Considerando cada una de ellas en particular tendremos para:

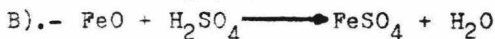
Base: 100kg de lodos.



Kg de H₂SO₄ necesarios = $(0.61 \times 98.0) / 55.85 = 1.07$

Kg de FeSO₄ producidos = $(1.07 \times 151.85) / 98.0 = 1.66$

Kg de H₂ producidos = $(1.07 \times 2) / 98.0 = 0.027$



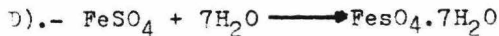
$$\text{Kg de H}_2\text{SO}_4 \text{ necesarios} = (12.7 \times 98.0) / 71.85 = 17.3$$

$$\text{Kg de FeSO}_4 \text{ producidos} = (17.3 \times 151.85) / 98.0 = 26.8$$

$$\text{Kg de H}_2\text{O producidos} = (17.3 \times 18.0) / 98.0 = 3.18$$

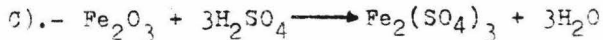
$$\text{FeSO}_4 \text{ total producidos por las dos reacciones anteriores} = 28.46 \text{ Kg.}$$

Considerando que el FeSO_4 se hidrata al encontrarse en medio acuoso según la reacción D.



$$\text{Kg de H}_2\text{O necesarios para hidratación} = (126.0 \times 28.46) / (151.85) = 23.6$$

$$\text{Kg de FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O producidos} = 23.6 + 28.46 = 52.06$$



$$\text{Kg de H}_2\text{SO}_4 \text{ necesarios} = (294.0 \times 44.9) / (159.7) = 82.9$$

$$\text{Kg de Fe}_2(\text{SO}_4)_3 \text{ producidos} = (82.9 \times 399.7) / (294.0) = 112.4$$

$$\text{Kg de H}_2\text{O producida} = (82.9 \times 54.0) / (294.0) = 15.2$$

$$\text{Total de H}_2\text{SO}_4 \text{ a consumir} = 1.07 + 17.3 + 82.9 = 101.27 \text{ Kg}$$

$$\text{Total de H}_2\text{O producidas por reacciones} = 3.18 + 15.2 = 18.38 \text{ Kg}$$

$$\text{Total de H}_2\text{O consumida} = 23.6 \text{ Kg}$$

De una muestra de 100Kg de lodos van a ser necesarios para su tratamiento la cantidad calculada de ácido sulfúrico; - ésta masa contendrá 35.48Kg de H_2O , el agua necesaria que deberá tener la mezcla es cuando menos 50% del total; por lo tanto el agua que se deberá agregar estará dada por la suma de todas las cantidades obtenidas anteriormente para tener el total de la masa a tratar tomando en consideración que lleva un porcentaje de humedad; masa total sin humedad = 101.27Kg de H_2SO_4 + 0.62Kg de Fe + 12.7Kg de FeO + 44.9Kg de Fe_2O_3 + 5.90Kg de CymI + 0.5Kg de - -

$C_6H_5NO_2 = 165.89Kg$, ésta cantidad nos representará el 50% de la mezcla final, en base a un 100% se tiene que es = 331.78Kg, de los cuales 165.89Kg serán de agua.

El agua que se deberá agregar será = $165.89Kg - 35.48Kg = 130.41Kg$. Por otra parte, en las reacciones se produce y se consume agua y además sale en la mezcla de sulfatos otra cantidad como humedad, esta humedad se considera que es un 100% de la mezcla final saliendo del tanque de reacción; tomando en consideración todas estas cantidades anteriores, el balance de agua para esta sección del proceso será como sigue:

Agua total al inicio de la reacción = 165.89Kg

Agua producida en las reacciones = 18.57Kg

Agua consumida en las reacciones = 23.6Kg

Agua total = $165.89Kg + 18.57Kg = 184.46Kg - 23.6Kg$ --
(consumidos por hidratación) = 160.86Kg.

Esta cantidad representa el agua que hay en todo el proceso, de ésta los productos salen con 10% de humedad, que en valor numérico serán:

Masa final de sulfatos = $(170.46 \times 100) / 90 = 189.0Kg$

Agua en forma de humedad = $(189.0 - 170.46)Kg = 18.54Kg$

La diferencia es agua que se volatiliza con el calentamiento o sea:

Agua evaporada = $(160.86Kg - 18.54Kg) = 142.32Kg$

En conclusión el balance de materia nos proporciona los siguientes datos en este primer paso del proceso:

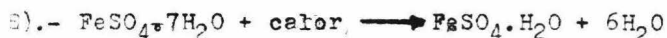
BASE: 100Kg de lodos

ENTRADA	SALIDA
Fe^0 , 0.62Kg	$FeSO_4 \cdot 7H_2O$, 52.06Kg
FeO , 12.70Kg	$Fe_2(SO_4)_3$, 112.40Kg
Fe_2O_3 , 44.90Kg	CyMI, 6.00Kg

CyMl, 6.00Kg	H ₂ O(volatizada), 142.32Kg
H ₂ O, 165.98Kg	H ₂ O(humedad), 18.54Kg
C ₆ H ₅ -NO ₂ , 0.50Kg	H ₂ O, 0.0217Kg
H ₂ SO ₄ , 101.27Kg	

Continuando el balance de materiales a través del proceso, las reacciones a tomar en consideración para el siguiente paso son aquellas que al final producen el óxido férrico o sea las comprendidas en el horno de calcinación: únicamente se tomarán las básicas (E, F, G, H, I) ya que las encontradas con los números (1, 2, 3, 4) únicamente se utilizaron para dar una idea en la descomposición de los sulfatos y ver que al final se produce exclusivamente el óxido férrico.

REACCIONES:



Agua evaporada al iniciar el calentamiento = 18.54Kg-
(proviene de la humedad)

$$\text{Kg de FeSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O producidos} = (52.06 \times 169.85) / 277.85 = 31.8$$

$$\text{Kg de H}_2\text{O de deshidratación} = (52.1 - 31.8) = 20.3$$

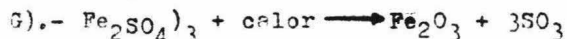


$$\text{Kg de Fe}_2\text{O}_3 \text{ producidos} = (31.8 \times 159.7) / (679.4) = 7.49$$

$$\text{Kg de H}_2\text{O producidos} = (31.8 \times 399.7) / (679.4) = 18.2$$

$$\text{Kg de H}_2\text{O producidos} = (31.8 \times 72) / (679.4) = 3.38$$

$$\text{Kg de SO}_2 \text{ producidos} = 31.8 - (7.49 + 18.20 + 3.38) = 2.73$$



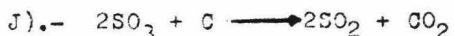
$$\text{Kg de Fe}_2(\text{SO}_4)_3 \text{ totales} = \text{producido en F} + \text{el producido en C} = 112.4 + 18.2 = 130.6$$

$$\text{Kg de Fe}_2\text{O}_3 \text{ obtenidos} = (130.6 \times 159.7) / (399.7) = 52.2$$

$$\text{Kg de SO}_3 \text{ producidos} = 130.6 - 52.2 = 78.4$$

Las últimas dos reacciones "H e I" se condensan en una sola, ya que al adicionarle el carbón a la mezcla el oxígeno li-

berado se combina rápidamente con el carbón, considerándolas desde este punto de vista se tiene la reacción:



$$Kg \text{ de carbón necesarios} = (78.4 \times 12.01) / (160) = 5.9$$

considerando que del 5.9% de CyMI, aproximadamente se llevan 4Kg de carbón la cantidad neta a adicionar será = 5.9Kg - 4.0Kg = 1.9Kg

$$Kg \text{ de } SO_2 \text{ producidos} = (78.4 \times 128.0) / (160) = 62.7$$

$$Kg \text{ de } CO_2 \text{ producidos} = (78.4 \times 44) / (160) = 21.6$$

$$\text{Total de } SO_2 \text{ producido} = 62.7Kg + 2.73Kg = 65.43Kg$$

$$\text{Total de } Fe_2O_3 \text{ producido} = 7.49Kg + 52.2Kg = 59.69Kg$$

Esta cantidad de óxido férrido nos representa un 98% en relación a la pureza esperada el 100% de la muestra serán 60.8Kg de productos finales. Resumiendo el balance de materia en el horno tendremos:

SOBRE LA MISMA BASE:

ENTRADA	SALIDA
FeSO ₄ 7H ₂ O , 52.06Kg	Fe ₂ O ₃ (producto) con 98% de pureza 59.69Kg
Fe ₂ (SO ₄) ₃ , 112.4Kg	NI, 2%; 2.52Kg
CyMI, 7.9Kg	CO ₂ , 21.6Kg
H ₂ O, 18.54Kg	SO ₂ , 65.43Kg
	H ₂ O, 42.22Kg (evaporada)

Para finalizar el balance de materia es necesario considerar que según los cálculos efectuados anteriormente se supuso que el ácido sulfúrico era 100% puro, comercialmente la pureza es de 98%, por lo tanto la cantidad real en base a esta consideración es: = (101.27x100)/(98) = 104.4Kg; la densidad para una concentración de 98% es de 1.831Kg/L. a 25°C: en volumen todas las cantidades obtenidas anteriormente serán para cada caso:

Acido sulfúrico, $V = (104.4\text{Kg}) / (1.831\text{Kg/L}) = 57.1\text{L}$

Oxido ferroso, $V = (12.7\text{Kg}) / (5.7\text{Kg/L}) = 2.22\text{L}$

Hierro elemental, $V = (0.62\text{Kg}) / (7.7\text{Kg/L}) = 0.008\text{L}$

Oxido férrico, $V = (44.9\text{Kg}) / (4.95\text{Kg/L}) = 9.05\text{L}$

Nitrobenzeno, $V = (0.5\text{Kg}) / (1.21\text{Kg/L}) = 0.413\text{L}$

Agua, $V = 166.0\text{L}$

Carbón y materia insoluble, $V = (5.9\text{Kg}) / (1.8\text{Kg/L}) = 3.28\text{L}$

El volumen total ocupado por la mezcla es la suma de los volúmenes parciales; por lo tanto:

$$\begin{aligned} \text{Volumen total, } V_t &= 57.1\text{L} + 0.008\text{L} + 2.22\text{L} + 9.05\text{L} + \\ &+ 0.413\text{L} + 166\text{L} + 3.28\text{L} = 238.1\text{L} \end{aligned}$$

Debido a que los óxidos de hierro no son volátiles, del balance de materia se deduce que las cantidades de hierro como óxidos en la entrada (al estado de materia prima) son aproximadamente igual a las cantidades en la salida (como producto terminado).

Para completar el capítulo, falta considerar el balance de calor que se presenta en cada uno de los pasos.

VI).- BALANCE DE CALOR.- Para estimar el balance de calor total es necesario conocer el calor de reacción en cada una de las reacciones, la temperatura a la cual se lleve a cabo la reacción, primero en el tanque de reacción, el tiempo en que se completa la reacción en dicho tanque, y estimar la cantidad de vapor que se requiere en el proceso. La temperatura de las reacciones en este primer paso se toma como la máxima, la razón es que se considera un aumento gradual en la temperatura con el aumento en concentraciones del ácido sulfúrico; por otra parte no se dispone de los datos de la cinética de las reacciones que al final nos darían el camino seguido por éstas. Con respecto al tiempo en el cual se completa la reacción se van a considerar 6 horas de duración; 1 hora para cargar y una para descargar en un sistema que

se considera intermitente en la fase de las primeras reacciones y continuo en la sección de calcinación. Derivado de las consideraciones anteriores en un día en el cual las horas laborables son 24, podrían llegarse a tener hasta tres cargas/día.

En el balance de calor, las reacciones a considerar son las mismas que se tomaron en el balance de materiales, los datos que se necesitan los proporciona la literatura.

DATOS TERMODINAMICOS

COMPUESTO	CALOR DE FORMACION A 25°C(Kcal/mol)	CAPACIDAD CALORIFICA cal/(mol-°K)
Fe	0.0	4.13+0.00638T
FeO	-63.7	12.62+0.001492T+76200/T ²
Fe ₂ O ₃	-196.5	24.72+0.1604T+423400/T ²
H ₂	0.0	6.62+8.1x10 ⁻⁴ T
SO ₂	-70.96	7.7+0.0053T - 8.3x10 ⁻⁷ /T ²
SO ₃	-94.95	- - -
H ₂ SO ₄	-193.91	339.1
FeSO ₄	-221.3	22
FeSO ₄ .7H ₂ O	-236.2	96.4
FeSO ₄ .H ₂ O	-223.4	47.4
Fe ₂ (SO ₄) ₃	-653.3	66.2
CO ₂	-94.052	10.34+0.00274T-195500/T ²
H ₂ O	-68.32	1.0

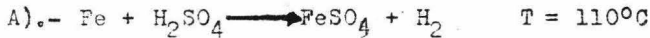
Todas las reacciones que se efectúan ya fueron dados a conocer anteriormente o sea la serie desde la A a la H. Las ecuaciones de cálculo para el balance de calor únicamente son tres, se dan a continuación:

$$\Delta H(r \text{ a } 25^\circ\text{C}) = \sum \Delta H_{f, \text{productos}} - \sum \Delta H_{f, \text{reactivos}}$$

$$\Delta H(r \text{ a } T) = \Delta H(r \text{ a } 25^\circ\text{C}) + \int_{T_1}^{T_2} \sum C_p dT$$

$$\Delta C_p = \sum C_p(\text{productos}) - \sum C_p(\text{reactivos})$$

CÁLCULOS:



$$\Delta H(r \text{ a } 25^\circ\text{C}) = (\Delta H_{f, \text{FeSO}_4} + \Delta H_{f, \text{H}_2}) - (\Delta H_{f, \text{Fe}} + \Delta H_{f, \text{H}_2\text{SO}_4})$$

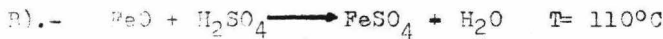
$$\Delta H(r \text{ a } 25^\circ\text{C}) = -27.39 \text{Kcal/gmol}$$

$$\Delta C_p \text{ de reacción} = (C_p, \text{FeSO}_4 + C_p, \text{H}_2) - (C_p, \text{Fe} + C_p, \text{H}_2\text{SO}_4)$$

$$\Delta C_p \text{ de reacción} = -314.51 - 5.57 \times 10^{-3} T \quad T = 0^\circ\text{K}$$

$$\Delta H(r \text{ a } T) = -27.39 + \int_{T_1}^{T_2} (-314.51 - 5.57 \times 10^{-3} T) dT \quad T_1 = 298^\circ\text{K} \quad T_2 = 383^\circ\text{K}$$

$$\Delta H(r \text{ a } T) = 113.29 \text{Kcal/gmol}$$



$$\Delta H(r \text{ a } 25^\circ\text{C}) = (\Delta H_{f, \text{FeSO}_4} + \Delta H_{f, \text{H}_2\text{O}}) - (\Delta H_{f, \text{FeO}} + \Delta H_{f, \text{H}_2\text{SO}_4})$$

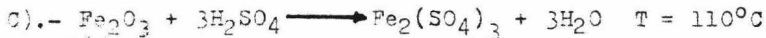
$$\Delta H(r \text{ a } 25^\circ\text{C}) = -32.0 \text{Kcal/gmol}$$

$$\Delta C_p \text{ de reacción} = (C_p, \text{FeSO}_4 + C_p, \text{H}_2\text{O}) - (C_p, \text{FeO} + C_p, \text{H}_2\text{SO}_4)$$

$$\Delta C_p \text{ de reacción} = -328.72 - 14.92 \times 10^{-4} T + 76200/T^2$$

$$\Delta H(r \text{ a } T) = -32.00 + \int_{T_1}^{T_2} (-328.72 - 14.92 \times 10^{-4} T + 76200/T^2) dT \quad T_1 = 110^\circ\text{K} \quad T_2 = 383^\circ\text{K}$$

$$\Delta H(r \text{ a } T) = -68.84 \text{Kcal/gmol}$$



$$\Delta H(r \text{ a } 25^\circ\text{C}) = (\Delta H_{f, \text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3} + 3\Delta H_{f, \text{H}_2\text{O}}) - (\Delta H_{f, \text{Fe}_2\text{O}_3} + 3\Delta H_{f, \text{H}_2\text{SO}_4})$$

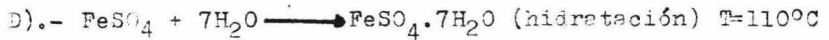
$$\Delta H(r \text{ a } 25^\circ\text{C}) = -80.0 \text{Kcal/gmol}$$

$$\Delta C_p \text{ de reacción} = (C_p, \text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 + 3C_p, \text{H}_2\text{O}) - (C_p, \text{Fe}_2\text{O}_3 + 3C_p, \text{H}_2\text{SO}_4)$$

$$\Delta C_p \text{ de reacción} = -972.82 - 0.1604T + 423400/T^2$$

$$\Delta H(r \text{ a } T) = -30.0 + \int_{T_1}^{T_2} (-972.82 - 0.1604T + 423400/T^2) dT \quad T_1 = 298^\circ\text{K} \quad T_2 = 383^\circ\text{K}$$

$$\Delta H(r \text{ a } T) = -172.19 \text{Kcal/gmol}$$



$$\Delta H(r \text{ a } 25^\circ\text{C}) = (\Delta H_f, \text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}) - (\Delta H_f, \text{FeSO}_4 + 7\Delta H_f, \text{H}_2\text{O})$$

$$\Delta H(r \text{ a } 25^\circ\text{C}) = 463.34 \text{Kcal/gmol}$$

$$\Delta C_p = (C_p, \text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}) - (C_p, \text{FeSO}_4 + 7 C_p, \text{H}_2\text{O})$$

$$\Delta C_p = 0.674 \text{Kcal/gmol-}^\circ\text{K}$$

$$\Delta H(r \text{ a } T) = 463.34 + \int_{T_1}^{T_2} 0.674 dT \quad T_1 = 298^\circ\text{K} \quad T_2 = 383^\circ\text{K}$$

$$\Delta H(r \text{ a } T) = 463.92 \text{Kcal/gmol}$$

El calor total de reacción estará dado por la suma de los calores parciales de cada una de las reacciones, o sea:

$$\Delta H(\text{total}) = \Delta H(A) + \Delta H(B) + \Delta H(C) + \Delta H(D)$$

$$\Delta H(\text{total}) = 106.9 \text{Kcal/gmol}$$

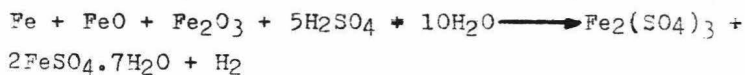
Tomando la misma base de lodos y desde los datos calculados anteriormente (según el balance de materia) el calor neto de las reacciones para esta base estará dado por:

$$\Delta H(\text{neto}) = \Delta H(\text{total}) \Delta N$$

$$\Delta N = \sum N(\text{productos}) - \sum N(\text{reactivos})$$

$$\Delta N = \text{número de moles.}$$

sumando las reacciones A, B, C, D, a una total:



$$N(\text{Fe}) = 0.62 \text{Kg} / (55.85 \text{Kg/Kgmol}) = 0.0112 \text{moles}$$

$$N(\text{FeO}) = 12.7 \text{Kg} / (71.85 \text{Kg/Kgmol}) = 0.177 \text{moles}$$

$$N(\text{Fe}_2\text{O}_3) = 44.90 \text{Kg} / (159.7 \text{Kg/Kgmol}) = 0.282 \text{moles}$$

$$N(\text{H}_2\text{SO}_4) = 101.27 \text{Kg} / (98 \text{Kg/Kgmol}) = 1.03 \text{moles}$$

$$N(\text{H}_2\text{O}) = 18.54\text{Kg}/(18\text{Kg}/\text{Kgmol}) = 1.03\text{moles}$$

$$N(\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}) = 104.12\text{Kg}/(277.85\text{Kg}/\text{Kgmol}) = 0.375\text{moles}$$

$$N(\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3) = 112.4\text{Kg}/(399.7\text{Kg}/\text{Kgmol}) = 0.287\text{moles}$$

$$N(\text{H}_2) = 0.0217\text{Kg}/(2\text{Kg}/\text{Kgmol}) = 0.0108\text{moles}$$

$$\Delta N = 2.3874\text{moles}$$

$$\Delta H(\text{neto}) = 258,813\text{cal}$$

Para 100Kg de lodos la cantidad de calor a suministrar vendrá dado por este calor neto de reacción más el calor necesario para volatizar los 142.32Kg de agua;

$$\text{Calor suministrado al agua} = MC_p(T_2 - T_1) + \lambda_v M$$

$$\lambda_v = \text{calor latente de vaporización del agua} = \text{a } 100^\circ\text{C} + 320\text{cal/g}$$

$$M = \text{masa de agua a evaporar} = 146.4\text{Kg}$$

$$T_2 = \text{temperatura final de calentamiento} = 110^\circ\text{C}$$

$$T_1 = \text{temperatura inicial de calentamiento} = 25^\circ\text{C}$$

$$\text{calor suministrado al agua} = Q(\text{H}_2\text{O}) = 67,328\text{Kcal}$$

$$\text{calor total} = Q(\text{total}) = Q(\text{H}_2\text{O}) + \Delta H(\text{neto})$$

$$Q(\text{total}) = 68,186.813 \text{ cal}$$

si se dispone de vapor de 14.7Lb/in² y temperatura de 212°F la cantidad necesaria de vapor será:

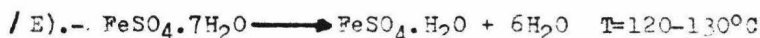
$$Q(\text{total}) = M \lambda_v$$

$$M = \text{masa de vapor necesaria}$$

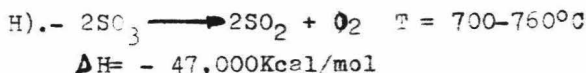
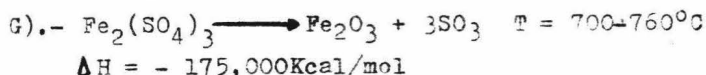
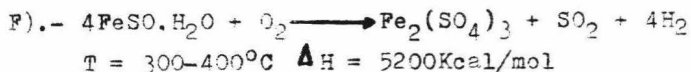
$$\lambda_v = \text{calor latente del vapor a } 100^\circ\text{C y } 14.7\text{Lb/in}^2 = 639\text{cal/g}$$

$M = 68,186,813\text{cal}/639\text{cal/g} = 107.\text{Kg}$ a una velocidad de 17.82Kg/hora.

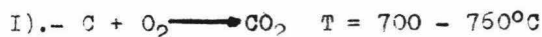
Los demás calores de reacción en el horno rotatorio se calculan de la misma forma que en los casos anteriores, pero a este respecto la literatura nos proporciona los siguientes datos: considerando las reacciones: E, F, G, H.



$$\Delta H = - 79,000\text{Kcal/mol}$$



y considerando la reacción con el carbón adicionado para formar el CO_2 y de esa forma evitar la reversibilidad de la reacción, se tiene:



$$\Delta H_c = - 94.1 \text{Kcal/mol}$$

$$\Delta H(r \text{ a } 760^\circ C) = - 94.1 + \int_{T_1}^{T_2} (10.34 + 0.00274T - 195500/T^2) dT$$

$$T_1 = 298^\circ K \quad T_2 = 1023^\circ K$$

$$\Delta H(r \text{ a } 760^\circ C) = 83.4 \text{Kcal/mol}$$

El calor total de las reacciones en el horno será la suma de los calores parciales de cada una de las reacciones como en el caso anterior, únicamente que se consideran las reacciones: E, F, G, H, I. Este calor total sumado nos dá:

$$\Delta H(\text{total en el horno}) = - 295.863 \text{Kcal/mol}$$

sobre la misma base de cálculos elegida desde el principio y considerando que el 2% incluido como impurezas en el producto es sílice, el calor neto total para la base elegida será:

$$\Delta H(\text{neto en el horno}) = \Delta H(\text{total en el horno}) \Delta N$$

$$\Delta N = \frac{(N(CO_2) + N(H_2O) + N(Fe_2O_3) + N(SiO_2) + N(SO_2)) - (N(Fe_2(SO_4)_3) + N(FeSO_4 \cdot 7H_2O) + N(SiO_2) + N(C) + N(H_2O))}{1}$$

El número de moles de sílice producidas al principio de la reacción es igual al número de moles que entran, de lo cual se deduce que se anula en la ecuación anterior.

ENTRADA:

$$N(\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3) = 112.4\text{Kg}/(399.7\text{Kg/Kgmol}) = 0.282\text{moles}$$

$$N(\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}) = 52.06\text{Kg}/(277.85\text{Kg/Kgmol}) = 0.187\text{moles}$$

$$N(\text{C}) = (5.9\text{Kg})/(12.06\text{Kg/Kgmol}) = 0.488\text{moles}$$

SALIDA:

$$N(\text{CO}_2) = (21.6\text{Kg})/(44\text{Kg/Kgmol}) = 0.978\text{moles}$$

$$N(\text{SO}_2) = (62.7\text{Kg})/(64\text{Kg/Kgmol}) = 0.978\text{moles}$$

$$N(\text{Fe}_2\text{O}_3) = (59.6\text{Kg})/(158.7\text{Kg/Kgmol}) = 0.374\text{moles}$$

$$\Delta N = 0.896\text{moles}$$

$$\Delta H(\text{neto en el horno}) = 265,093\text{Kcal}/100\text{Kg de lodos tratados.}$$

Por último el calor necesario para volatilizar el agua que se lleve en la alimentación en forma de humedad, estimando que se volatiliza totalmente a 100°C se calculará como sigue:

$$Q(\text{H}_2\text{O}) = MC_p \Delta T + M \lambda_v$$

$$M = 18.54\text{Kg de agua}, C_p = 1\text{cal/g-}^\circ\text{C}, T = 75^\circ\text{C}, \lambda_v = 320\text{cal/g}$$

$$Q(\text{H}_2\text{O}) = 5,716\text{Kcal.}$$

Para finalizar el balance de calor en el horno, resta por calcular el calor total en éste, el cual se calculará como sigue:

$$Q(\text{total}) = Q(\text{H}_2\text{O}) + \Delta H(\text{neto})$$

$$Q(\text{total}) = 270,809\text{Kcal}/(62.2\text{Kg de producto obtenido}/100\text{Kg de lodos tratados})$$

Si se dispone de gas metano (CH_4) como combustible para el horno con una pureza de 99.74% a 15.2Lb/in^2 y 60°F , éste tiene un valor de calentamiento bajo estas condiciones de: 1026Btu/Ft^3 ; la masa de gas necesaria será:

$$Q(\text{total}) = M \lambda_c$$

$Q(\text{total})$ es el valor calculado anteriormente; M masa de gas; λ_c calor de combustión.

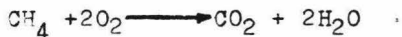
$$M(\text{gas}) = 1047\text{ Ft}^3/(62.21\text{Kg de producto}).$$

Masa de gas/día = $3,616\text{Ft}^3$; densidad de gas a las condiciones dadas = $0.0436\text{Lb}/\text{Ft}^3$

Masa de gas/día = $8416\text{Ft}^3(0.0436\text{Lb}/\text{Ft}^3) = 367\text{Lb}$; suministrados a $15.3\text{Lb}/\text{hora}$

Moles de gas/día = 2.29; 0.0957moles/hora

Este gas al quemarse, lo hace con aire, aprovechando su oxígeno; según la reacción:



La cantidad de aire a introducir está en función de esta cantidad de gas calculada, por lo tanto:

Moles de aire requerido = $(2\text{O}_2 \times 1.0\text{mol de aire}) / (0.21 \text{ mol de O}_2) = 9.54$ moles de aire/mol de CH_4 estimando que se introduce en el sistema un exceso de 20% de aire, este nuevo dato será: = $(9.54 \text{ moles de aire/mol de CH}_4) (1.2)(0.0957 \text{ moles de gas/hora}) = 1.03$ moles de aire/hora

Las libras de aire son = $30\text{Lb}/\text{hora}$

Lb totales de gas/hora = 45.3

Con estos últimos cálculos se completa totalmente el balance de materia y de calor en el proceso; a continuación se hace un breve resumen de todos los cálculos efectuados anteriormente:

VII).- RESUMEN DE CALCULOS

(BALANCE EFECTUADO PARA 100Kg DE LODOS)

TANQUE REACTOR

ENTRADA		SALIDA	
COMPONENTE	COMPOSICION	COMPONENTE	COMPOSICION
Fe ^o	0.62Kg	H ₂ O (evaporada)	142.32Kg
Fe θ	12.70Kg	H ₂ O(humedad)	18.54Kg
Fe ₂ O ₃	44.90Kg	H ₂	0.0217Kg
CyMI	6.00Kg	CyMI	6.00Kg
H ₂ O	165.98Kg	Fe ₂ (SO ₄) ₃	112.40Kg
C ₆ H ₅ -NO ₂	0.50Kg	FeSO ₄ .7H ₂ O	52.06Kg
H ₂ SO ₄	101.27Kg(100%)		

HORNO ROTATORIO DE CALCINACION

(CONSIDERANDO EL MISMO BALANCE ANTERIOR)

ENTRADA		SALIDA	
COMPONENTE	COMPOSICION	COMPONENTE	COMPOSICION
FeSO ₄ .7H ₂ O	52.06Kg	H ₂ O(volatilizada)	42.22Kg
Fe ₂ (SO ₄) ₃	112.40Kg	SO ₂	65.43Kg
CyMI	7.90Kg	MI(SiO ₂)	2.52Kg
H ₂ O(humedad)	18.54Kg	CO ₂	21.60Kg
		Fe ₂ O ₃ (producto)	59.62Kg

Volumen total ocupado por la mezcla = 238.1L.

Calor total en el reactor = 68,186,913cal.

Vapor de calentamiento(14.7Lb/in², 212°F) = 107Kg

Calor total en el horno de calcinacion = 270,809Kcal

Masa de gas combustible:

Metano con 99.74% de pureza a 15.2Lb/in² y 60°F =

1047 Ft³

Masa de aire/hora = 30Lb/hora.



CAPITULO V

INVERSION TOTAL

Siendo el capital uno de los objetivos que prácticamente se consideran los más críticos en la industria química, en cualquier trabajo a desarrollar, sobre todo cuando se trata de procesos que se enfocan desde el punto de vista diferentes a los existentes siempre se hace necesario analizar la distribución y la cantidad requerida de capital para en un momento dado llegar a decidir si dichos procesos justifican desde su análisis económico detallado su aceptabilidad.

Los métodos empleados en los análisis económicos de una empresa son numerosos y varían de persona a persona o de compañía a compañía, dependiendo del grado de aproximación que se requiera o del nivel en que se encuentre el análisis; sin embargo todo análisis económico detallado debe de incluir rigurosamente los siguientes incisos: I).- Inversión de capital total; - II).- Costo total de productos y III).- Análisis económico.

En este capítulo se considera el análisis de la inversión de capital total, en el análisis económico detallado este es el primer paso lógico y en él, está comprendida la selección del proceso de fabricación. El capítulo anterior ha dado la descripción del proceso de fabricación para el caso que nos ocupa.

Una definición rigurosa de lo que se entiende por inversión de capital total no es posible darla sino en términos de su estructura; ésta se encuentra formada de dos partes: a).- inversión de capital fijo y b).- capital de trabajo.

La inversión de capital fijo a su vez comprende dos incisos que son: I).- inversión de capital fijo de manufactura, -- que representa el capital necesario para que todo el equipo sea adquirido e instalado con todos los servicios que se necesitan para la operación completa del proceso; II).- la inversión de ca

mitel fijo no de manufactura el cual representa el capital para gastos de construcción y para todos los componentes de la planta que no estén directamente relacionados a la operación del proceso.

Para efectuar el análisis de la inversión total es necesario hacer ciertas consideraciones que nos darán en último término la guía del análisis. El estudio se realiza con el fin de hacer una ampliación a la planta original que suministra la materia prima, la razón es que en la actualidad este tipo de subproductos no se les dé ninguna aplicación y aunque la rama a la cual se dedica la fábrica original es de tipo orgánico, no deja de resultar atractiva una ampliación en la cual los subproductos no van a constituir posteriormente un factor de costo por su eliminación sin recuperación de capital y sobre todo si esta recuperación puede resultar en una fuente de ingresos.

Hecha la consideración anterior se estima que se dispone de ciertos servicios, como son el vapor que se utilizará, el cual proviene de la planta principal y algunos otros servicios; los demás costos y gastos se van a estimar a continuación.

La estimación del costo de capital de un proyecto es función del grado de desarrollo de éste, del tamaño y de la cantidad de información de que se disponga; existen varios métodos que a este respecto pueden utilizarse.

Una buena aproximación para este tipo de determinaciones es la estimación dada por H. Lang que queda descrita como sigue:

1).- Estimar el costo de los equipos de proceso y al total asignarle el nombre de cantidad "A".

2).- A la cantidad "A", multiplicarla por 1.43 para obtener la cantidad "B" que es el costo del equipo instalado incluyendo: cimentaciones, soportes, aislamiento e instalación.

3).- Multiplicar "B" (para nuestro proceso considerado sólido-fluido) por 1.25 para obtener el costo del equipo de proceso y tubería instalado, a esta llamarle cantidad "C".

4).- El costo total de construcción de la planta quedará determinado por el producto de la cantidad "C" por el factor-1.5, al resultado se le asignará el nombre de cantidad "D".

5).- Por último, el costo de ingeniería, diseño e imprevistos para nuestro tipo de proceso (sólido-líquido), será -- aproximadamente el 35% de la cantidad "D".

6).- A esto se le suma el capital de trabajo estimado como el 25% del total anterior.

ESTIMACION DEL COSTO DEL EQUIPO.- Para efectuar la estimación del costo del equipo es necesario dimensionarlo de acuerdo a la producción diaria requerida. Esta producción diaria está sujeta a la demanda de mercado la cual para nuestro tipo de producto se observa que es favorable, de acuerdo a esta consideración se estima que el mercado puede llegar a absorber hasta 0.5Ton/día. Considerando como capacidad de planta 0.5 ton de producto por día, para un proceso del tipo como el que se analiza el cual se considera intermitente en el sistema de reacción y continuo en el horno de calcinación (horno, molino); se deduce que en el sistema de reacción podrían llegarse a obtener hasta 3cargas/día. Todos los cálculos necesarios para el balance de materia y de calor ya se efectuaron en el capítulo anterior según la base que se eligió, como se considera el horno, de operación-continua, para tener materia (sulfatos) suficiente para tratar -- se estime como carga al reactor 300Kg/carga. Las capacidades de

bomba y transportador (elevador) se estimaron para cargar y descargar el tanque en una hora, esto es con respecto al sistema de reacción; con respecto al sistema de calcinación se calculó para producir 0.5Ton/día en forma continua como se había mencionado anteriormente. Con las capacidades calculadas se obtuvieron de la literatura los costos de los equipos y se actualizaron de acuerdo a los índices de M&S (Sep. 1974).

Cálculos de costos de equipos según su orden en el proceso.

1).- Tanque de almacenamiento de agua de proceso (15 - días de operación).

Capacidad: 5000gal.

Material: acero al carbón

Costo: $(\$3,600 \times 12.50)(386.1/222)$ \$ 78,263.00

2).- Tanque de almacenamiento de ácido sulfúrico (15 días de operación)

Capacidad: 2100gal.

Material: acero inoxidable con recubrimiento.

Costo: $(\$6000 \times 12.50)(386.1/222)$ \$ 130,439.00

3).- Tina de almacenamiento de lodos - (15 días de operación)

Capacidad: 1500gal

Material: concreto

Costo: \$ 8,000.00

4).- Elevador de cangilones

Dimensiones: 6x4x30 Ft

Material: acero inoxidable

Costo: $(\$1800 \times 12.50)(386.1/222)$ \$ 39,800.00

5).- Bomba de alimentación de ácido sulfúrico.

Capacidad: 15GPM (20Ft de H_2O)

Material: acero inoxidable (aleación hastelloy)

Costo: $(\$350 \times 12.50)(381.1/222)$ \$ 21,029.00

6).- Bomba de alimentación de agua.

Capacidad: 25GPM (10Ft de agua)

Material: acero al carbón

Costo: $(\$250 \times 12.50)(381.1/222)$ \$ 5,365.00

7).- Tanque reactor atmosférico con aditamentos.

Capacidad: 300gal

Material: acero inoxidable (aleación - 304)

Costo: $(\$11000 \times 12.50)(381.1/222)$ \$ 236,041.00

8).- Tanque esférico de almacenamiento de combustible (15lb/in², 10 días)

Capacidad: 500000gal

Material: acero al carbón

Costo: $(\$300000 \times 12.50)(381.1/222)$ \$ 2,145,833.00

9).- Dos transportadores de banda.

Dimensiones: 1x30Ft

Material: acero al carbón.

Costo: $2(\$2400 \times 12.50)(381.1/185)$ \$ 123,600.00

10).- Tina de almacenamiento de sulfatos

Material: concreto

Capacidad: 1500gal

Costo: \$ 8,000.00

11).- Horno rotatorio de calentamiento directo.

Superficie: 400Ft²

Material: acero (recubierto de Kaolín)

Costo: $(\$42000 \times 12.50)(381.1/185)$ \$ 1,081,500.00

12).- Molino de bolas con aditamentos = (circuito cerrado)

Capacidad: 0.5 Ton/día

Material: acero inoxidable

Costo: $(\$2000 \times 12.50)(381.1/222)$ \$ 42,917.00

Después de haber evaluado el costo el costo del equipo, según cada parte -- que constituye el proceso, el costo total de la suma de todos ellos:

COSTO TOTAL DEL EQUIPO \$ 3,920,119.00

CALCULO DE LA INVERSION TOTAL:

1).- Costo del equipo de proceso:

$$A = \$3,920,119.00$$

2).- Costo del equipo instalado:

$$B = Ax1.43 = \$ 5,605,770.00$$

3).- Costo del equipo instalado con tuberías:

$$C = Bx1.25 = \$7,007,213.00$$

4).- Costo total de construcción:

$$D = Cx1.5 = \$10,510,820.00$$

5).- Contingencias e ingeniería:

$$E = Dx0.35 = \$3,673,787.00$$

6).- Capital de trabajo:

Total anterior = D + contingencias

$$\begin{array}{r}
 \$ 10,510,820.00 \\
 + \quad \$ 3,673,787.00 \\
 \hline
 14,189,607.00
 \end{array}$$

Capital de trabajo = (total anterior)x0.25 =

$$\$ 3,547,401.00.$$

Por último, la inversión total es la suma del capital de trabajo y la cantidad designada como total anterior:

$$INVERSION TOTAL = \$ 17,737,008.00.$$

CAPITULO VI
CONCLUSIONES.

De acuerdo al fin planteado en éste trabajo se concluye que:

- 1).-El cuanteo de las cantidades de hierro en cualquiera de sus estados de oxidación no van a ser constantes, porque dependen de las condiciones físicas del hierro, las cantidades de agua y concentraciones de ácidos utilizados en el proceso base .
- 2).-Sí es posible el tratamiento de este tipo de lodos según el proceso, aunque se haría necesario efectuar estudios más completos para establecer las mejores condiciones de operación de las variables.
- 3).-Debido a que las actuales regulaciones sobre contaminación ambiental exigen cada día más estrictos controles sobre los productos de desecho liberados por las industrias, ésta situación resulta atractiva cuando la eliminación de dichos subproductos no representan un factor de costo y además existen medios de tratamientos, como es el presente caso.
- 4).-El proceso planteado, no solamente se aplica a los lodos reductores provenientes de la fabricación de anilinas, sino también a lodos que provienen de la fabricación de: xilideno, toluidina y metilendiamina etc., y en general a todos los subproductos que esencialmente contienen mezclas de óxidos o hierro elemental, como es el caso -

de las escorias de desecho de las industrias metalúrgicas.

- 5).-Para tener una base económica con que juzgar en un momento dado la aceptabilidad o rechazo, es indispensable efectuar el balance económico completo, que nos dará en último término la guía para tomar una decisión en base a la rentabilidad.

RECOMENDACIONES.

Se recomienda que:

- 1).-Como las cantidades de agua presente en los lodos pueden resultar variables el cuanteo de la humedad se efectúe con la mayor exactitud posible.
- 2).-Para el análisis de hierro ferroso y férrico se elimine primero el hierro elemental y cuantear éstas cantidades rigurosamente en atmósfera inerte.
- 3).-Como los datos del capítulo IV fueron tomados de la literatura, se deben de buscar las mejores condiciones de operación.

B I B L I O G R A F I A.

CAPITULO II

- 1).--Advanced Organic Chemistry
E. Earl Royals
Prentice-Hall Inc., N.Y. (1954).
- 2).--A Text Book of Organic Chemistry
Joseph Scudder Chamberlain, 3a. ed.
P. Blakiston's Son. & Co., Philadelphia (1934).
- 3).--Organic Chemistry
Morrison & Boyd, 2a. ed.
Allyn and Bacon Inc., Boston (1968).
- 4).--Química Orgánica
Louis F. Feiser y Mary Feiser
Grijalbo S. A., México D.F. (1965).
- 5).--Unit Processes in Organic Synthesis
Groggins, 5a. ed.
McGraw-Hill Book Co. Inc., N.Y. (1965).
- 6).--Modern Chemical Process
A series of articles describin chemical manufac-
turing plants.
By the editor of: I. & E. Ch. in conjunction --
with ~~the~~ Technical Staffs of the cooperatings or-
ganizations.
Reinhold Publishing Co., N.Y. (1952).

CAPITULO III

- 1).--Advanced Inorganic Chemistry
F. Albert Cotton & Geofferey Wilkinson, F.R.S.
3a. ed., Interscience Publishers, N.Y. (1972).
- 2).--Practical Organic Chemistry
Vogel, 3a. ed.
Longens (1966).
- 3).--Tratado de Química Inorgánica
Modesto Bergalló, 1a. ed.
Porrúa, México D.F. (1962).

- 4).-The Enciclonedia of Chemistry
Clifford A. Hampel, Gessnerd Hampel; 3a. ed.
Van Nostrand Reinhold Co., N.Y. (1966).
- 5).- Ferromagnetism
Richard M. Bozorth
Van Nostrand Co. Inc., (1951).
- 6).- Química Analítica Cualitativa
F. Burriel, F. Lucena, S. Arribas; 3a. ed.
Marín y Cia., Barcelona (1935).
- 7).- Análisis Químico Cuantitativo
Willard, Furman, Bricker; 3a. ed.
Marín y Cia., Barcelona (1935).
- 8).- Tratado de Química Analítica Cuantitativa, V-II
Prof. F. P. Treadwell, 5a. ed.
Manuel Marín, Buenos Aires (1944)
- 9).- Iron, Iron ferrous, and Iron ferric. of ore. and
M. G. Hebeshy
Analytical Chemistry 4,7; 586 (1961).

CAPITULO IV

- 1).-Paint Technology Manuals, Part six. "Pigments,
Dyestuffs and Lakes". Oil and Colours Chemistry-
Associations
By Chapman and Hall
T. H. Brickell & Son. LTD., Great Britain (1966).
- 2).-Protective and Decorative Coatings, V-II
Joseph J. Mattiello Ph. D.
John Wiley & Sons. Inc., N.Y. (1965).
- 3).-Structural Chemistry of Inorganic Compounds, V-II
Walter Huckel
Elsevier Publishing Co. (1965).
- 4).-Enciclonedia of Chemical Technology
Kirth-Othmer, 2a. ed.
Intercience, N.Y. (1963).

- 5).-Iron Oxide from Spent Iron sludge
C. V. Bacon
Patente U.S. 1,455,060 , May 15 (1923).
- 6).-Svigagintev O. E. ,Ginsburg S. I.,Lia Kahmarov
S. B.(USSR);Zh. Neorg. Khim.,14(6);1465-7(1969).
- 7).-Handbook of Chemistry Physics
53a. ed.
C.R.C. Press,the Chemical Rubber Co.(1972-3).
- 8).-Basic Principles and Calculations in Chemical Engineering
David M. Himmelblau
Prentice-Hall Inc. Englewood,New Jersey (1962).

CAPITULO V

- 1).-Process Engineering Economics
Herbert E. Schweyer
McGraw-Hill Book Co.,N.Y. (1955).
- 2).-Strategy of Process Engineering
Dale F. Rudd & Charles C. Watson
John Wiley & Sons. Inc.,N.Y.(1968)
- 3).-Fundamentals of Cost Engineering in the Chemical Industry
Baumann Carl H.
Reinhold Publishing Co.,N.Y. (1963).
- 4).-Simplified Approach to Preliminary Cost Estimates
Hans J. Lang
Chemical Engineering 55,112(1948).
- 5).-Chemical Engineering's Handbook
John H. Perry,4a. ed.
McGraw-Hill Book Co.,N.Y.
- 6).-Desing of Plant and Economics for Chemical Engineer
Max S. Peter
McGraw-Hill Book Co.,N.Y.(1969).
- 7).-Chemical Engineering Cost Estimation
Robert S. Aries & Robert D. Newton
McGraw-Hill Book Co.,N.Y. (1963).