

UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA DE MEXICO

FACULTAD DE QUIMICA

Pigmentos Inorgánicos, Oxido de Fierro  
Rojo, Natural y Sintético

T E S I S  
QUE PARA OBTENER EL TITULO DE  
Q U I M I C O  
P R E S E N T A  
MARTHA LUZ HUACUJA ZAMUDIO

México, D. F.

1972

172



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.

JURADO ASIGNADO ORIGINALMENTE SEGUN EL TEMA.

PRESIDENTE PROF.: GUILLERMO CORTINA ANCIOLA. \_\_\_\_\_

VOCAL PROF.: ALBERTO OBREGON PEREZ. \_\_\_\_\_

SECRETARIO. PROFA.: ALICIA BENITEZ DE ALTAMIRANO. \_\_\_\_\_

1er. SUPLENTE PROF.: GUILLERMO BARRAZA ORTEGA. \_\_\_\_\_

2o. SUPLENTE PROF.: EMILIO BARRAGAN HERNANDEZ. \_\_\_\_\_

FACULTAD DE QUIMICA.

SUSTENTANTE.: MARTHA LUZ HUACUJA ZAMUDIO. \_\_\_\_\_

ASESOR DEL TEMA.: I.Q. ALBERTO OBREGON PEREZ. \_\_\_\_\_

Con todo mi Amor, Respeto y  
Agradecimiento a:

Mis Padres  
que con su ejemplo, entusiasmo y apoyo me ayudaron a llegar al feliz término de mi--  
carrera.

Con todo mi Cariño a:

Mis Hermanas:  
Patricia  
Alma c  
Hilda.

Con Admiración y Cariño a la  
Memoria de:

Mis Abuelitos:

Olalla

Josefina

Aurelio y

Luis.

Con Afecto a:

Mis Familiares.

Mi Especial Reconocimiento  
y gratitud a:

    Mi Director de Tesis el:  
I.Q. Alberto Obregón Pérez.

    A los Distinguidos Maestros:  
I.Q. Guillermo Cortina Anciola.  
Q. Alicia Benitez de Altamirano.

A mi Inolvidable Escuela,  
mis Maestros y Compañeros  
de Estudios.

CAPITULOS:

OBJETIVO.

INTRODUCCION.

GENERALIDADES.

Oxido de fierro natural.

Obtención de pigmentos de Oxido de fierro.

Absorción, precipitación, aceleración de la precipitación, estructura, beneficiación, dispersantes del Oxido de fierro rojo.

Aplicación del Oxido de fierro rojo en: pinturas, plásticos, pinturas, textiles, cuero, cemento, pastas, tintas, artículos metálicos, barnices.

Estudios analíticos para la determinación de Oxido de fierro.

Dependencia, estabilidad y firmeza del color del Oxido de fierro.

Concentración crítica, fenómenos interfaciales y electroquímicos, comportamiento óptico, propiedades de las dispersiones, propiedades de sorción, propiedades estructurales, aspectos cuantitativos, efectos de la temperatura y métodos físicos modernos de investigación de los pigmentos en los revestimientos.

CONCLUSIONES.

BIBLIOGRAFIA.

O B J E T I V O .



El objeto de esta tesis es hacer una monografía con una revisión bibliográfica desde 1965 hasta la fecha de los pigmentos inorgánicos, en especial del óxido de fierro rojo tanto natural como sintético y hacer una recopilación de datos acerca de sus aplicaciones en la industria de los plásticos, cuero, concreto, tintas, textiles, etc.; de sus propiedades ópticas, reológicas, físicas; la forma de analizarlo más rápidamente; en que minerales se encuentra incluido y la manera de precipitarlo; los dispersantes usados, y como estabilizar y dar firmeza al color.

## I N T R O D U C C I O N .

Son materiales finamente divididos que contribuyen con algunas propiedades ópticas de los compuestos que los contienen, son insolubles en éstos; ésta cualidad los contrapone con los colorantes que colorean a los compuestos porque reaccionan con ellos. Los pigmentos se encuentran mecánicamente mezclados con el material en el que están contenidos, depositándose cuando seca el revestimiento. No hay, en general, cambio en sus propiedades físicas al incorporarse y depositarse el vehículo. Los pigmentos pueden ser clasificados de acuerdo a su composición (inorgánicos u orgánicos) y sus orígenes: naturales o sintéticos, sin embargo hay otra clasificación que los agrupa por colores: blancos y coloreados, y por su transparencia.

#### Pigmentos blancos:

Deben su color a la diferencia de índices de refracción entre las partículas del pigmento y las del vehículo. Refractan la luz de una multitud de superficies y regresan una porción sustancial en la dirección de la iluminación, sin que ha ya cambios significativos en su composición espectral.

El más común de estos pigmentos es el dióxido de titanio, que se extrae directamente de las menas de titanio; el óxido de zinc, que se obtiene al quemar zinc metálico; y el litopón, que es una mezcla de sulfuro de zinc y sulfato de bario. Existen otros que se usan con menos frecuencia, estos son: sulfuro puro de zinc (que al unirlo con cobre, plata o manganeso, que obran como activadores, se vuelve luminiscente previa exposición a la luz) y el óxido de antimonio. El dióxido de tianio constituye en la naturaleza tres minerales: rutilo, anatasa y brookita.

El dióxido de titanio sacado del rutilo, es un mineral

secundario de las rocas eruptivas, tiene un grán índice de -- refracción pero presenta una grán variedad de tonalidades. - La variedad anatasa, tiene un color blanco puro.

El dióxido de titánio en mezcla con sulfato de bario, - se expende como blanco de titanio, y forma pinturas de grán poder protector y de gran permanencia, careciendo de la toxicidad de los colores blancos a base de plomo.

El plomo blanco, es un carbonato básico de plomo que se produce al sublimar plomo mineral, bajo condiciones controladas (2). Los dos pigmentos son muy intercambiables. Recientemente se ha sacado provecho de un silicato básico de plomo. Los pigmentos blancos de plomo son los más antiguos y se usan en las pinturas de exteriores, contribuyendo a su flexibilidad y durabilidad.

El óxido de zinc está hecho comunmente por sublimación de zinc metálico en presencia de aire. Si se usa un mineral que contenga plomo se obtiene óxido de plomo zinc, el plomo en forma de sulfato de plomo básico. El óxido de zinc varía en el tamaño de las partículas y su forma. Las películas de óxido de zinc son algunas veces duras y otras quebradizas, el pigmento se encuentra raras veces en la parte inferior del revestimiento. Una cierta cantidad se añade usualmente a las pinturas de exteriores, lo que contribuye a dar mayor dureza. El óxido de zinc fue por muchos años el principal pigmento blanco de pinturas para interiores.

El litopón es el pigmento que resulta cuando se mezclan soluciones de sulfuro de zinc y sulfato de bario, ambas son insolubles en agua, se utilizan como material luminiscente - en diversos aparatos; los pigmentos contienen cerca del 30 % de sulfuro de zinc, pero estos también han sido sustituidos por dióxido de titánio. No tienen, sin embargo, grandes ventajas sobre el dióxido de zinc que tampoco es muy usado.

El óxido de antimonio se usa ocasionalmente en esmaltes, pero también puede utilizarse como un ingrediente de ciertas pinturas retardadoras del fuego.

**Pigmentos coloreados:**

Estos pigmentos son útiles para obtener una vasta variedad de colores y de propiedades dependiendo del uso que se les quiera dar. En seguida se enumeran los más comunes:

**Rojo.**- Son óxidos de fierro, difiriendo en sus intensidades se clasifican en: rojo de la India, rojo de España, rojo del Golfo de Persia y rojo Veneciano (una mezcla de óxido de fierro y sulfato de calcio). Otros pigmentos rojos incluyen el rojo de cadmio (seleniuro de cadmio).

**Anaranjado.**- Anaranjado de cromo (cromato básico de plomo), anaranjado de molibdeno (cromato o molibdato de plomo).

**Cafe.**- Son óxidos de fierro.

**Amarillo.**- Estos pigmentos incluyen óxidos de fierro naturales como ocre o siena, u oxidos de fierro sintéticos, que pueden ser más fuertes o más claros, amarillo de cromo (cromato de plomo normal), amarillo de cadmio (sulfuro de cadmio), amarillo de zinc.

**Verde.**- Los más importantes son el cromo verde (una mezcla de cromo amarillo y azul de Prusia), óxido de cromo que es oscurecedor pero más permanente.

**Azul.**- Los pigmentos azules incluyen azul de Prusia (ferrocianuro férrico, algunas veces llamado azul de China, dependiendo del matiz); ultramarino, un pigmento inorgánico hecho a base de fusión de sosa, sulfuro (2) y otros materiales bajo control de condiciones.

**Púrpura y violeta.**- El pigmento inorgánico es el fosfato de manganeso, pero es muy debil.

**Negro.**- La vasta variedad de pigmentos negros está hecha a base de carbón finamente dividido (carbón negro, negro de humo, carbón de hueso) obtenido al flamear una superficie fría. También se usa óxido de hierro negro.

**Pigmentos transparentes:**

Los índices de refracción de éstos pigmentos están muy cerca del índice de los vehículos de las pinturas (cerca del 1.54). Contribuyen a la durabilidad, mayor dureza y resistencia a los abrasivos. Algunas veces son llamados pigmentos inertes, lo que es un error, porque algunos son extremadamente reactivos. Uno de sus principales usos es adicionarlos a los bultos que llevarán otros pigmentos, así, algunas veces reciben el nombre de extensivos. Los pigmentos más transparentes son minerales naturales reducidos a pequeñas partículas. Algunos de los más usados, son: carbonato de calcio (piedras del suelo, yeso o tiza), silicato de magnesio, arcilla, sílice y sulfato de bario (barita). También pueden usarse carbonato de bario y algunos otros minerales. Para algunas operaciones químicas se puede utilizar sulfato de bario precipitado (blanco fijo) o también carbonato de calcio.

**Pigmentos especiales:**

Pigmentos anticorrosivos, usados para prevenir la formación y expansión del herrumbre en el hierro (cuando el metal es expuesto al medio ambiente). El más común es el plomo rojo. También pueden usarse cromatos coloridos (cromato básico de zinc). El cromo rojo decolora rápidamente y los cromatos anticorrosivos son más débiles usualmente en tintes fuertes. También puede usarse plomo metálico en pinturas anticorrosivas.

En los pigmentos metálicos las partículas se dispersan

fácilmente. Se usan en revestimientos. El aluminio es el más común, se obtiene en forma de escamas cuando se pule la película metálica. Aparecen también, ocasionalmente, bronce, cobre, plomo, níquel, acero inoxidable y plata. El zinc en forma de polvo se usa frecuentemente por su excelente adhesión para galvanizar fierro y mejorar su apariencia.

Los pigmentos luminosos irradian la luz visible al ser expuestos a la luz ultravioleta. Los pigmentos fosforescentes continúan encendidos durante algún período después de que la luz excitada ha sido apagada, son usualmente sulfuro de zinc y otros materiales con pequeñas cantidades de aditivos que controlan las propiedades fosforescentes.

Pigmentos fluorescentes, disipan su luminosidad, así como el sol, al excitar la luz que es removida, estos pueden ser sulfuros; muchos pigmentos orgánicos tienen esta propiedad.

Hay otros tipos de pigmentos, aquellos que cambian de color a diferentes temperaturas y son usados como indicadores de las áreas calientes en los motores, pigmentos que dan apariencia de perla y pigmentos que sirven en los circuitos que conducen la electricidad.

Los pedazos de vidrio dan un muy alto grado de refracción en la dirección de la iluminación y son frecuentemente usados en pinturas con las que se trazan las líneas centrales de las carreteras y para signos donde la visibilidad de la noche lo requiere. Los pigmentos de entumecimiento, son resoplados por calor y forman recubrimientos protectores -- que resisten al fuego....(1).

G E N E R A L I D A D E S .



**Oxido de fierro natural:**

- a) Investigación de los pigmentos de la tierra.
- b) Pigmentos activos de óxido de fierro.
- c) Relación entre el tamaño de partículas de óxido de fierro y la compatibilidad de los pigmentos.
- d) Mezcla de fases basada en óxido de fierro III.

### Investigación de los pigmentos de la tierra.

Los pigmentos naturales fueron clasificados de acuerdo a su tamaño de partícula y su composición química. La mayoría - de esos pigmentos está compuesta por fierro que se encuentra en la goetita, hematita, limonita, magnetita y glauconita más los minerales relacionados con el manganeso en forma de piro-lucita. Los pigmentos contienen de 0-41 mg de sales /g H<sub>2</sub>O, presentan un pH entre 4.3-8.7, son alcaliestables y tienen una absorción de aceite de 19-48 %. Unicamente estos minerales contienen un mínimo de 8 % de compuestos de fierro que se enriquece al lavarlo y purificarlo. El incremento de Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> - fue de 0.80-24.4 %. Al calcinar a 700-800°, los pigmentos se enriquecieron en su color al removerse el agua de hidratación ....(3).

### Pigmentos activos de óxido de fierro.

El mineral oligisto, con la estructura cristalina de la hematita, da un producto final de color castaño, libre de residuos y capaz de pasar por un tamiz con 6400 aberturas cm. Las propiedades secantes de las pinturas se incrementan con este pigmento....(4) (5).

### Investigación de los pigmentos de la tierra.

Los pigmentos naturales fueron clasificados de acuerdo a su tamaño de partícula y su composición química. La mayoría - de esos pigmentos está compuesta por fierro que se encuentra en la goetita, hematita, limonita, magnetita y glauconita más los minerales relacionados con el manganeso en forma de piro-lucita. Los pigmentos contienen de 0-41 mg de sales /g  $H_2O$ , presentan un pH entre 4.3-8.7, son alcali estables y tienen una absorción de aceite de 19-48 %. Unicamente estos minerales contienen un mínimo de 8 % de compuestos de fierro que se enriquece al lavarlo y purificarlo. El incremento de  $Fe_2O_3$  - fue de 0.80-24.4 %. Al calcinar a  $700-800^{\circ}$ , los pigmentos se enriquecieron en su color al removerse el agua de hidratación ....(3).

### Pigmentos activos de óxido de fierro.

El mineral oligisto, con la estructura cristalina de la hematita. da un producto final de color castaño, libre de residuos y capaz de pasar por un tamiz con 6400 aberturas cm. Las propiedades secantes de las pinturas se incrementan con este pigmento....(4) (5).

Relación entre el tamaño de partículas de  
Óxido de hierro y la compatibilidad de los pigmentos.

Se estudió la compatibilidad de tres óxidos de hierro. Estos fueron:  $\alpha$ FeOOH, filamentos de goetita;  $\alpha$ Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, filamentos de hematita, y  $\alpha$ Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, hematita cúbica. El  $\alpha$ FeOOH da máximo recubrimiento y mayor brillantéz cuando su tamaño está entre 150 y 177 m $\mu$ . Los filamentos de hematita dan máximo recubrimiento cuando su tamaño es de 150 m $\mu$  y su máxima brillantez es cuando tienen 113 m $\mu$ . La hematita cúbica no dá éste máximo cuando su tamaño es menor de 186 m $\mu$ ....(6).

Mezcla de fases basada en óxido de hierro III.

Las mezclas de óxido de hierro con Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> como una estructura básica y utilizados, por ejemplo, como elementos semiconductores con propiedades eléctricas definidas como catalizadores o como pigmentos, contienen como componentes incorporados óxidos de Sn (IV), y (6) Ti (IV), de Li, Na, K, Cu (I), y (6) Mg, Ca, Zn, Cd, Mn (III), Co, Ni, V, Cu, Pd y opcionalmente Al, Ga, Ti (III), Cr, Rh, la relación de radios de los cationes adicionados a los aniones es 2:3 (se requiere mantener la electroneutralidad), la cantidad de los componentes adicionados preferentemente no es más grande que la del material base.... (7).

Obtención de pigmentos de óxido de hierro.

- 1) De ferrita.
- 2) De hierro maleable u óxido de hierro amarillo.
- 3) De pirita calcinada.
- 4) En un horno con carretas movibles.
- 5) De un proceso húmedo sin precalcinación.
- 6) Recobrados de deshechos que contienen óxidos de hierro, especialmente de polvos de las plantas de  $H_2SO_4$ .
- 7) Método de fluidización.
- 8) De los residuos de óxidos en la manufactura de alambre.
- 9) De salmuera que contiene  $H_2SO_4$  y  $FeSO_4$ .
- 10) De sales de hierro (II) en solución.
- 11) De  $FeCl_3$ .
- 12) De mezclas con tetracloruro de titanio.
- 13) A partir de sulfato ferroso.
- 14) De la forma  $\alpha$ .
- 15) En láminas de óxido metálico.
- 16) Del tratamiento de  $FeCl_2$ , con  $PhNO_2$  y láminas de hierro fundido.
- 17) De lodos obtenidos durante la reducción de compuestos orgánicos nitro.
- 18) De Fe(II) en solución.
- 19) De varios materiales en bruto.
- 20) En rocas durante la pulverización mecánica.

De hematita.

Estos pigmentos se preparan de minerales de hematita -- natural que contienen más del 90 % de cristales de  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , pulverizando las partículas a un tamaño  $\leq 1\mu$  pasandolos por un tamiz de 400 mallas y separando las impurezas, tales como  $\text{SiO}_2$ , con un aparato magnético separador de alta intensidad de Jons dando un 99.5 % de  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  aproximadamente....(8), (9).

De fierro maleable u óxido de fierro amarillo.

Los pigmentos se precipitan calcinando el fierro maleable u óxido de fierro amarillo a  $400-600^\circ$ , se sumerge el producto en  $\text{FeSO}_4$  acuoso en presencia de un agente oxidante. - Después se calcina el óxido de fierro amarillo a  $400^\circ$  por 40 min, obteniéndose 41 g de  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  y se mezcla con 1.6 l de una solución que contiene 85 g de  $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  y 120 g de un fragmento de fierro maleable durante 75 h a  $75^\circ$ , haciendo pasar una corriente de aire, después se filtra, se lava para librarlo de los sulfatos y se seca a  $100^\circ$ , se obtienen - entonces 177 g de un pigmento rojo....(10).

De piritita calcinada.

A 600 Kg de piritita calcinada (50 % Fe) se adicionan agitando 280 l de agua, 530 l de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  al 96% lo que se pro-

longa 90 min, entonces se agregan 220 Kg de raspadura de fierro. La mezcla se calienta durante 6 h a  $80-90^{\circ}$ , se filtra y se enfría, dando 670 Kg de  $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ . Una fracción del filtrado (200 l) se diluye con agua caliente a 1000 l, se trata con una solución de 44.9 Kg de  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  en 200 l de agua a  $70^{\circ}$ , se agregan 2.5 g de  $\text{V}_2\text{O}_5$  y se pasa una corriente de aire a una temperatura de  $80-90^{\circ}$  por 8-10 h. Da un rendimiento de 20 Kg de  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  que es el 98%....(11).

En un horno con carretas movibles.

Los pigmentos de óxido de fierro rojo se obtienen calcinando  $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  que es un producto secundario en la obtención de  $\text{TiO}_2$ , que se produce en un horno que tiene pequeñas carretas movibles y una chimenea, salen mezclados con aire que contiene oxígeno en proporción de  $\geq 12\%$ . La obtención de  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  a partir de  $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  está constituida por cuatro pasos, que son:

1) Deshidratación:

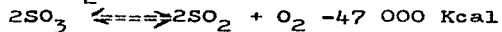
$\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{FeSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O} + 6\text{H}_2\text{O} - 79\ 000\ \text{Kcal}$   
esta reacción se completa a  $120-130^{\circ}$ , pero para acelerar el proceso se debe llevar a cabo a  $300-400^{\circ}$ .

2) Oxidación:

$4\text{FeSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O} + \text{O}_2 \rightarrow \text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 + \text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{SO}_2 + 4\text{H}_2\text{O} + 5\ 200\ \text{Kcal}$   
éste procede a temperaturas mayores de  $300$  a  $400^{\circ}$ .

3) Descomposición:

$\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 \rightarrow \text{Fe}_2\text{O}_3 + 3\text{SO}_3 - 175\ 000\ \text{Kcal}$   
que requiere teóricamente temperaturas de  $709^{\circ}$ , pero se puede llevar a cabo a temperaturas mayores de  $750^{\circ}$ .

4) Formación de  $\text{SO}_2$ :

En el método propuesto  $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  se descompone en una fase del proceso para formar fierro rojo que contiene 2.5% de  $\text{SO}_3$ .

Comparando éste proceso con el de hornos rotadores, en el cual el procedimiento de calcinación se lleva a cabo en dos fases dando el 5-15% de  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , éste procedimiento de carretas movibles tiene mayor rendimiento....(12).

De un proceso húmedo sin precalcinación.

Se obtienen de un proceso húmedo sin precalcinación y la vando unicamente una vez el producto. El óxido de fierro nuclei co se deja reposar en una suspensión acuosa para que más adelante se lleve a cabo su conversión a su forma de pigmente. Entonces 118 g de cinta de fierro y 1455 ml de agua se mezclan con un flamazo. Se introduce una corriente de aire a 15-8 l/h a la suspensión que se mantiene a  $30^\circ$  y se adicionan con agitación continua 14 g de NaCl con 14 ml de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  24N. Después de 10 min se adicionan 8 ml de  $\text{H}_2\text{O}_2$  (75 volúmenes) y se deja reposar otros 5 min, transcurridos los cuales se agrega una solución de 17 g de  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  en 50 ml de  $\text{H}_2\text{O}$ . Tras reposar 17 h a  $75^\circ$  con agitación e inyección continua de aire se forma un intermediario rojo oscuro que es convertido a la forma pigmentada "in situ" por adición de 50 g de  $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ . Después de siete horas se obtienen 27.6 g de un pigmento rojo que se separa por filtración; se lava para librarlo de  $\text{SO}_4^{=}$  y se seca. La absorción de aceite del pigmento es de 35 y el contenido de fierro de 65.5%....(13).



Recobrados de deshechos que contienen óxidos fé-  
rricos; especialmente de polvos de las plantas de  $H_2SO_4$ .

Un método simplificado para la producción de pigmentos,  
con partículas finas, de deshechos de productos que contienen  
 $Fe_2O_3$  y una suspensión de polvos.

El  $Fe_2O_3$  es así reducido con carbón negro, humo de flama ó gas ( $CH_4$ ,  $C_3H_8-C_4H_{10}$ ), vapor ó se trata con ácidos ( $HCO_2$  ó  $H_2SO_4$ ), la sal resultante se calcina. Entonces 100 Kg de una suspensión de los polvos se trata con 50 Kg de  $H_2SO_4$  al 25% por una hora y así se calcina en un horno a  $800^\circ$ , hasta que el  $FeSO_4$  tome una coloración completamente rojiza. Se saca, se lava y se seca. El fino grano del pigmento se dispersa en aceite....(14)(15).

#### Método de fluidización.

La preparación de  $Fe_2O_3$  a partir de  $FeSO_4 \cdot 7H_2O$  por un proceso consistente de tres etapas (deshidratación del  $FeSO_4 \cdot 7H_2O$  a  $FeSO_4 \cdot H_2O$ , removiendo la última molécula de agua; oxidación a  $Fe_2(SO_4)_3$  y la descomposición de  $Fe_2(SO_4)_3$  a  $Fe_2O_3$ ) en un lecho de fluidizados. El valor de la disminución de la humedad se determina por la velocidad de difusión en los poros y no se altera con los movimientos del lecho. La constante de mezcla de éste proviene, sin embargo, de la aglomeración de las partículas y permite elevar la temperatura del lecho ( $200-250^\circ$ ). Al aumentar la temperatura y la corriente de aire se acelera el paso de oxidación. El valor de la descomposición también se incrementa con la temperatura y con el grado de fluidiza-

ción, éste método es útil para la descomposición térmica de  $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  y para remover impurezas....(16)(17).

De los residuos de óxidos en la manufactura de alambre.

Los pigmentos se obtienen de los residuos de óxidos en la manufactura de alambre. Los residuos se ponen en  $\text{H}_2\text{SO}_4$  diluido (40% peso/peso) al 75% por una hora, el  $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  formado se cristaliza. El producto se pulveriza y se convierte a  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  calentando a  $700^\circ$  por 2 h. La concentración óptima de ácido se determina experimentalmente con soluciones testigos de 16.7-40.5% (peso/peso)....(18).

De salmuera que contiene  $\text{H}_2\text{SO}_4$  y  $\text{FeSO}_4$ .

El licor de salmuera que contiene  $\text{H}_2\text{SO}_4$  y  $\text{FeSO}_4$  se trata con  $\text{HNO}_3$  en un cambiador de cationes usando 8% de divinil benzeno. Se calienta durante 30 min a  $205^\circ$  bajo una presión parcial de oxígeno de 3.5 at, el  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  precipita como un denso polvo rojo que permanece insoluble a  $38^\circ$ , es fácil de filtrar y puede ser usado como pigmento o ser reducido a polvo de hierro. La pureza corresponde a la del acero que está en la salmuera. Tanto el  $\text{H}_2\text{SO}_4$  como el  $\text{HNO}_3$  se recuperan pudiéndose volver a usar....(19).

## De sales de Fe (II) en solución.

Las sales de Fe(II) en solución son tratadas con  $\text{NH}_3$ , después se ponen con una sal de ferrocianuro en presencia de fierro metálico bajo condiciones de oxidación y se seca, obteniéndose así un pigmento verde. Este puede pasarse a rojo calentando a  $280-600^\circ$ . Entonces a 3 l de una solución que contiene 150 g de  $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  se adicionan 75 ml de  $\text{NH}_4\text{OH}$  al 25%. Se pasa una corriente de aire a través del reactor que está a  $60-80^\circ$  por 48 h en presencia de Fe. Después se recupera y se seca, se obtiene un fuerte color verde. Calcinando a  $300^\circ$  da como resultado un color rojo. Por un proceso similar, se obtiene un pigmento verde de  $\text{FeCl}_2$  que al calcinar a  $550^\circ$  da un brillante color rojo....(20).

De  $\text{FeCl}_3$ .

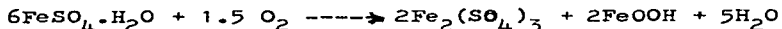
El  $\text{FeOOH}$  obtenido de la solución de una sal férrica que se usa para precipitar núcleos del compuesto expuesto. Así se mezclan 186 g de  $\text{FeCl}_3$  y 1800 ml de  $\text{H}_2\text{O}$  con 55 g de  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  disueltos en 700 ml de agua. La mezcla se mantiene a  $< 30^\circ$  y se adiciona a 20 l de agua que contienen 15 ml de  $\text{AcOH}$ . Aplicando una corriente de aire la temperatura se eleva a  $40^\circ$ , obteniéndose  $\text{FeOOH}$  después de 8h. Una suspensión de 150 g de  $\text{FeOOH}$  en 3 750 ml de  $\text{H}_2\text{O}$  se trata con 25 ml de  $\text{AcOH}$ , se calienta en presencia de fierro metálico a  $83^\circ$ , se aplica otra corriente de aire por 24 h, después de las cuales aparece un precipitado rojo de óxido de fierro que se filtra, lava y seca. El producto tiene una textura blanda y un color claro, se usa especialmente como un pigmento para pinturas....(21).

## De mezclas con tetracloruro de titanio.

Una cámara de fluidos que tiene una mezcla de polvos de coque y mineral titanio-ferroso se calienta a  $1000^{\circ}$  produciendo  $TiCl_4$  y  $FeCl_3$  al introducirse  $Cl_2$  continuamente. El  $FeCl_3$  se separa por condensación selectiva, reevaporando y oxidando a temperatura  $>600^{\circ}$  para dar pigmentos de  $Fe_2O_3$  y  $Cl_2$  que se recircula a la cámara de fluidos que contiene las cantidades necesarias de polvos de los minerales mezclados. Como gases clorados se obtienen  $COCl_2$  y  $CCl_4$  que se encuentra junto con el  $Cl_2$ . Se usan minerales tales como ilemita o escorias titanio-ferrosas y magnetitas que contienen  $\geq 5\%$  de Fe. ... (22).

## A partir de sulfato ferroso.

La oxidación de  $FeSO_4 \cdot 2H_2O$ , obtenido al secar el vitriolo verde (sulfato de hierro) a  $60^{\circ}$ , en procesos continuos y efectuados en aparatos de laboratorio. El contenido de  $Fe^{3+}$  se lleva a un máximo a  $260^{\circ}$  después de 2h de calcinación sin aumentar más la temperatura. No se detectó  $SO_2$  ó  $SO_3$  en los gases de escape. Para elucidar la naturaleza del intermedio, después de lavar las cenizas con agua, el material se investigó por derivatografía y se encontró que contenía  $FeOOH$ ,  $Fe_2O_3$  y  $Fe(OH)SO_4$ . Se asumió que el  $FeSO_4$  puede descomponerse por la reacción:



El producto de deshidratación y oxidación del vitriolo verde, al lavar las cenizas con agua, tuvo un rendimiento - del 30% del teórico y después de calcinar a  $300^{\circ}$ , dió un pigmento rojo de óxido de fierro.... (23).

De la forma  $\alpha$ .

Se pasa una corriente de aire saturada con agua a través de una mezcla fundida de  $\text{FeCl}_3$  con un halogenuro de un metal alcalino para formar cristallitos de  $\alpha\text{Fe}_2\text{O}_3$  rojos y transparentes. La corriente de aire saturada con agua se pasa por 3 h a través de un fundidor a  $700^\circ$ , contiene una mezcla de 113 g de  $\text{FeCl}_3$  y 113 g de  $\text{NaCl}$  en un crisol de  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . El crisol y su contenido se enfría con la corriente de aire y el sólido fundido, se lava con agua y se filtra para separar los cristales de  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , da un rendimiento de 68% tomando como base  $\text{FeCl}_3$ . El producto cristallino fue rojo transparente. Cuando los cristales fueron incorporados en un barniz claro dieron una apariencia centelleante....(24).

De láminas de óxido metálico.

Las mezclas derretidas (1:0.5 radio mol) de sales de  $\text{FeCl}_3$  ó  $\text{CoCl}_2$  y  $\text{K}$ ,  $\text{Na}$ ,  $\text{Li}$ ,  $\text{Sr}$  y/ó  $\text{Ca}$  son tratadas con corrientes de oxígeno ó gases que contengan oxígeno, hasta dar cristales laminares y brillantes (20-150 $\mu$ ) de  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  ó  $\text{Co}_3\text{O}_4$ , que pueden ser pulverizados fácilmente, mantienen la formación original aunque se aplique calor o se exponga a la acción química siendo útiles como pigmentos laminares y materiales de relleno. Así una mezcla de 50 g de  $\text{FeCl}_3$  y 115 g de  $\text{KCl}$  se coloca en un tubo de cuarzo (de 30 mm de diámetro interior y 35 cm de longitud) calentado a  $200^\circ$ , se mantiene una corriente de aire de 100 ml/min a través de esta mezcla durante 30 min a  $750^\circ$ , el producto de la reacción se vacía en un recipiente de cuarzo, calentarlo a 200-300 $^\circ$ , filtrar,

el precipitado debe ser lavado con agua y calcinado a  $400-800^{\circ}$  para dar 13.7 g de  $\alpha\text{Fe}_2\text{O}_3$  que representa un rendimiento del - 93.7%....(25).

Del tratamiento de  $\text{FeCl}_2$  con  $\text{PhNO}_2$  y láminas de hierro fundido.

El tratamiento de  $\text{FeCl}_2$  con  $\text{PhNO}_2$  y de láminas de hierro fundidas dan una suspensión negra de óxido de hierro, que mediante un proceso de calcinación con lechada de cal a  $75-80^{\circ}$  dan pigmentos de óxido de hierro (contiene 93-96% de  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ). Así, 1 500 l de una solución de  $\text{FeCl}_2$  al 36% se trata con 1 000 Kg de láminas delgadas de hierro fundido y 300 Kg de  $\text{PhNO}_2$ . Se cargan 5 300 Kg y 4 700 Kg de  $\text{PhNO}_2$  que se mantienen en reflujo por 6-9 h, con lo que se obtiene el fierro en forma de lodo y  $\text{PhNH}_2$ ; el lodo se diluye, y 19 l de una suspensión que contiene 150 g de  $\text{Fe}_2\text{O}_4$ /l y 126 g de  $\text{FeCl}_2$ /l se tratan con 3.75 l de lechada de cal al 26%, a  $75^{\circ}$  durante 85 min filtrar y secar a  $110^{\circ}$  para dar  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  negro (93 a 94% de  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ). Calcinando a  $830^{\circ}$  da óxido de hierro rojo (rendimiento de 95.6% de  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ )....(26).

De lodos obtenidos durante la reducción de compuestos orgánicos nitro.

Los pigmentos rojos de óxido de hierro son preparados - del contenido de fierro de los lodos obtenidos durante la reducción de compuestos orgánicos nitro. El lodo se calienta en

autoclave 1-2 h a  $200-250^{\circ}$  seguido de un tratamiento con --  $H_2SO_4$  y después calentando durante 10-15 h a la misma temperatura. La suspensión de  $FeSO_4$ -óxido de hierro así obtenida - se calienta a  $80^{\circ}$ , se filtra, el residuo se calienta a  $500-600^{\circ}$  para dar el pigmento rojo....(27).

#### De Fe(II) en solución.

Se describe un proceso para la producción de  $Fe_2O_3$  en una solución de Fe(II). Así se adiciona  $Na_2CO_3$  a  $FeSO_4$  acuoso a  $24-29^{\circ}$  por una ó dos horas a un pH 5.0-5.5, se pasa una corriente de aire hasta formar un precipitado, que se filtrará para separarlo del agua y las sustancias solubles en ella, suspenderlo en NaOH a un pH ~9, lavarlo y calcinarlo a  $482-593^{\circ}$  en un horno rotatorio para dar un polvo de color similar al rojo siena y con un tamaño de partículas extremadamente fino....(28).

#### De varios materiales en bruto.

Varios compuestos de sulfato ferroso, oxalato y carbonato con trazas de  $^{228}Th$  que ha sido incorporado, se calentaron gradualmente a  $1000^{\circ}$  en un aparato que registra simultáneamente  $^{220}Rn$  por su actividad  $\alpha$ , el análisis diferencial térmico y las curvas dilatométricas tales como los cambios químicos y de fase. El calor isotérmico a  $700, 900, 1110^{\circ}$  demuestra que la partícula crece basándose en la evolución de Rn y

es proporcional al area de superficie. Los productos finales se identifican por espectroscopia de rayos X como  $\alpha\text{Fe}_2\text{O}_3$ . El matiz del color se comparó con el de diferentes materiales y condiciones de calcinación....(29).

En rocas durante la pulverización mecánica.

Los experimentos demostraron que hay una considerable oxidación atmosférica del hierro ferroso en las rocas ígneas - hidratadas durante la pulverización rutinaria en un disco de Mills....(30).



Absorción, precipitación, aceleración de la precipi-  
tación, estructura, beneficiación, dispersantes, de  
los óxidos de fierro rojos.

- a) Absorción de Óxido de fierro en minerales.
- b) Precipitación de los pigmentos naturales de Óxi  
do de fierro.
- c) Aceleración de la precipitación de los pigmentos  
de Óxido de fierro naturales y sintéticos.
- d) Estructura de la suspensión acuosa de los pig-  
mentos, de los recubrimientos de las superfi--  
cies con agentes activos.
- e) Estructura de las suspensiones.
- f) Beneficiación de los pigmentos de Óxido de fierro.
- g) Dispersantes poliméricos.
- h) Dispersiones finas.

#### Absorción de óxido de hierro en minerales.

Se mide la absorción en inclusiones de hematita, en muscolita y silvita roja, el pigmento formado de kaolín y  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , carnellita artificial, sperlita. Los resultados demostraron buena conformidad, las curvas dieron tres límites, máximos bajos y cercanos a 450, 480 y 515  $\text{m}\mu$ . Otras rocas con grado de dureza muy alto se desplazaron más hacia abajo....(31).

#### Precipitación de los pigmentos naturales de óxido de hierro.

Los pigmentos sacados de las excavaciones son decantados para quitar el sedimento arenoso y otros fragmentos ordinarios, así el pigmento que está en la suspensión acuosa se decanta después de permanecer en un tanque de sedimentación. La precipitación de los pigmentos de las suspensiones acuosas se acelera adicionando a la suspensión una solución de una goma de fruta, en cantidades de 2 ml por litro de suspensión, para preparar la solución, 20-24 g de goma se hierven en 1 l de  $\text{H}_2\text{O}$  por 10 ó 15 min. La solución se filtra y para hacer insoluble la goma se adiciona agua fría repitiéndose la ebullición. La concentración final de la solución de la goma se ajusta re fractométricamente a 1.5-2% de goma....(32).

#### Aceleración de la precipitación de los pigmentos de óxido de hierro naturales y sintéticos.

A escala de laboratorio y de plantas industriales se de-

mostró que la precipitación de óxido de fierro puede ser acelerada por la adición de una solución de poliacrilamida 0.25-0.5%, lo que causa la formación de partículas de 10  $\mu$  y puede ser violentada por factores de tensión. Las pequeñas partículas permanecen suspendidas en parte. Se observa una considerable aceleración en la formación de precipitados cuando se adiciona la goma de fruta hemicoloidal en concentración de 1-2%. ....(33).

Estructura de la suspensión acuosa de los pigmentos de los recubrimientos de superficie con los agentes activos.

La goma arábiga y la goma de fruta, derivados polisacáridos, que son usados como agentes activadores de superficie para reducir los tiempos establecidos en recubrimientos formados por pigmentos como el siena natural y el óxido de fierro sintético. Se prepara una suspensión acuosa con los finos polvos minerales y se vierte en un cilindro graduado, la goma arábiga ó la goma de fruta se agregan y se mezclan completamente y se observan los sedimentos. La sedimentación ocurre en dos fases:

1o. Separación de las partículas.

2o. Amontonamiento y acomodamiento de las partículas que marcan la línea divisoria entre el líquido claro y el área de sedimentación.

Se efectúan una serie de cálculos teóricos basados en los trabajos previos de Kurzaev (ver artículo siguiente "estructura de las suspensiones"), que demuestran que la sedimentación no únicamente depende de la presión (altura en el cilindro gra

~~SECRETARIA GENERAL~~  
U. S. N. A.

duado de la suspensión), sino también de las fuerzas de atracción de las partículas de los pigmentos....(34).

#### Estructura de las suspensiones.

Las suspensiones de  $\text{Al}(\text{OH})_3$ ,  $\text{Al}(\text{OH})_3 + \text{Fe}(\text{OH})_3$ ,  $\text{Mg}(\text{OH})_2$ ,  $\text{Mg}(\text{OH})_2 + \text{CaCO}_3$  se fueron sedimentando a diferentes alturas  $H$ . Así la longitud de  $H$  fue menor que la de  $H_0$  característica de cada suspensión, la altura final  $H_1$  del sedimento fue proporcionada para  $H$  y a  $H > H_0$ , el radio  $H/H_1$  aumentó, pero no obstante, el mayor fue  $H$ . Se supuso que éste radio crecía cuando las capas del sedimento superiores chocaron con las inferiores, se calculó una forma del incremento  $H/H_1$  con la fuerza de choque de  $H$  de los sedimentos y el coeficiente  $P$  de adhesión de las partículas. El coeficiente  $P$  se incrementó con relación al tamaño de las partículas y ( $\text{Mg}(\text{OH})_2 + \text{CaCO}_3$ ) el más pequeño fue el volumen del agua inmovilizada por el sedimento.... (35).

#### Beneficio de los pigmentos de óxido de fierro.

Los pigmentos de  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  se usan para evitar los pigmentos hidrófóbicos, éstos tienen un tamaño de partícula que baja la disipación de la luz, nivelándola. Los compuestos de revestimientos orgánicos que contienen éstos revestimientos demuestran una transparencia superficial, brillantez, efecto de dos tonos y la masa adquiere un color azabache. Así, 159 partes

por peso de xileno técnico se ponen en una vasija equipada con un agitador, se calientan, se decantan y se destilan. La mezcla se vuelve a calentar a  $50^{\circ}$  y se adicionan 463 partes secas del pigmento de  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , se mezclan y se calientan a  $50-60^{\circ}$  durante 1 h; la mezcla se separa en una fase hidrofóbica y una fase acuosa agitando durante 30 min, periódicamente. La fase acuosa se decanta. El agua restante se remueve por una destilación azeotrópica a  $92-135^{\circ}$ . El pigmento residual hidrofóbico es esencialmente el pigmento de  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  y la superficie contenida con ácido láurico está limitada por el encadenamiento de una sal. Este pigmento se diluye con xileno para dar un compuesto no volátil de 40% por peso. Este producto diluido se fracciona con fuerzas centrifugas, con tiempos de ciclo de 910-140 seg. El producto beneficiado es un líquido libre de partículas de pigmentos que disipen la luz. Estos productos son usados para preparar compuestos para recubrimientos mezclando el pigmento con sustancias hidrofóbicas orgánicas y la formación de películas en presencia de diluentes y/o solventes ....(36).

#### Dispersantes poliméricos para $\gamma\text{Fe}_2\text{O}_3$ .

Una mezcla de  $\text{CH}_2\text{CHCN}$  120 g, 2 hidroxipropilmetacrilato 6 g y butadieno 74 g en 300 g de PhMe se calientan con 0.7 g de azodiisobutironitrilo por 18 h a  $65^{\circ}$  hasta obtener 63% de un copolímero. Una solución del copolímero al 20% en una mezcla de disolventes 30:40:30 de PhMe, MeCOEt y tetrahidrofuran<sup>o</sup> se mezclan con 75% en peso del pigmento de  $\gamma\text{Fe}_2\text{O}_3$ , se cubre una película Milard de 25.4  $\mu$  y se seca a  $79.5-107.2^{\circ}$  por 40 seg. El polímero y el pigmento están íntimamente mezclados y

se adhieren fuertemente a la película. Son usados como recubrimientos para cintas registradoras. También pueden ser copolimerizados con  $(\text{Ter-Bu})_2\text{O}_2$ ....(37).

Dispersiones finas de pigmentos rojos de  
óxido de fierro.

La precipitación de un silicato insoluble de las suspensiones de  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  hidratado, anteriormente calcinado dá pigmentos brillantes y limpios. A una suspensión de 500 g de  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  hidratado en 5 l de  $\text{H}_2\text{O}$  se adicionan con agitación 60 g de pedacitos de vidrio en agua (25% de  $\text{SiO}_2$ ) seguidos de 200 g de una solución acuosa de  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$  al 5%, después de permanecer 1h en reposo, se separa el producto filtrando y se calcina a 110, 700 y 900<sup>o</sup>, lo que dá pigmentos con un area de superficie de 40, 36 y 11 m<sup>2</sup>/g, respectivamente. Los pigmentos similares sin adicionar silicatos al calcinarlos tienen una superficie de 25, 12 y 1.3 m<sup>2</sup>/g....(38).

Aplicación de los óxidos de fierro rojo en:  
plásticos, pinturas, textiles, cuero, cemento, pastas,  
tintas, artículos metálicos, barnices:

**Plásticos:**

- a) Encadenamiento de poliolefinas moldeadas.
- b) Uso de óxidos de fierro como pigmentos estables en po  
licloruro de vinilo.
- c) Estabilización del color de compuestos de vinil con ó  
xido de fierro rojo.

**Pinturas:**

- d) Efectos del óxido de fierro durante la corrosión.
- e) Pinturas de acero herrumbroso.
- f) Relación entre la la permeabilidad al oxígeno y al agua.  
de las películas de pinturas, y la corrosión del acero.
- g) Óxidos de fierro micáceo.
- h) Propiedades protectoras de las pinturas a temperatu-  
ras elevadas y los efectos de los diferentes tipos de  
pigmentos en la degradación térmica.
- i) Pinturas y teñidos textiles. Encadenadores.

**Cuero:**

- j) Uso de una mezcla de dispersiones poliméricas en el -  
terminado lustroso del cuero.

**Cemento:**

- k) Interacción de los pigmentos con el cemento Portland.

**Pastas:**

- l) Pastas concentradas sin caseína que contienen pigmen-  
tos inorgánicos, negro de humo.

**Tintas:**

- m) Tintas magnéticas.
- n) Tinta magnetizable.

o) Tintas litográficas.

Productos metálicos:

p) Composición de pigmentos inorgánicos y las resinas contenidas en ellos.

Barnices:

q) Pigmentos de óxido de fierro rojo y anaranjado para barnices.

Tintas, cuero, hule y plástico:

r) Pigmentos de óxido de fierro rojo.



**Plásticos:****Encadenamiento de poliolefinas moldeadas.**

Las poliolefinas moldeadas, por ejemplo, artículos de polietileno, polipropileno o poliisobutileno, pueden ser unidos con una reacción adhesiva teniendo pérdidas de material muy pequeñas conforme el relleno es incorporado al polímero: ejemplo, es necesario aplicar una gran presión para rellenar polietileno con 80% en peso de pigmento rojo de óxido de hierro y para formar láminas delgadas de 1.5% de espesor. Estas láminas son aderezadas con dos componentes adhesivos que están formados por estireno 5.4%; poliestireno 37.8%; divinilbenzeno 1.06%; ácido acrílico 2.12%; poli(2clorobutadieno), 2.12% y una gran dispersión de  $\text{SiO}_2$  (que se obtiene en la fase gaseosa) 0.06%; diisopropilparatoluidina 0.69%; parafina 0.14% e hidroxiquinona 0.16%, y acompañándolo de una pasta al 3% de  $\text{BzO}_2$  al 50% en diftalato de dibutilo. La gran degradación de los rellenos requeridos para un buen encadenamiento causa que el polímero se quiebre lo que puede ser evitado formando enlaces cruzados....(39).

**Usos de los óxidos de hierro como pigmentos estables en policloruro de vinilo.**

Los óxidos de hierro amarillo, rojo, café, y blanco sintéticos, se evaluaron como pigmentos para policloruro de vinilo. El óxido de hierro imparte estabilidad de coloración en presencia de la luz y del agua; da rigidez y plasticidad al poli(cloruro de vinilo), lo que se beneficia si se agrega un estabilizador que contenga Ba, Cd o compuestos orgánicos. Los

compuestos de Zn se usaron para evitar algunas reacciones entre los estabilizadores y los plastificantes. Los estabilizadores basados en compuestos de Pb dan una coloración después de exponerlos a las influencias de la luz y de la atmósfera. Los óxidos de hierro de mayor pureza imparten estabilidad en la coloración. Únicamente el amarillo oscuro sufrió decoloraciones a  $4175^{\circ}$ . Adicionando 0.1-0.2 partes de pirofosfato de sodio por 100 partes de policloruro de vinilo aumenta favorablemente la estabilidad del color. Ninguno de los óxidos de hierro muestran tendencia a inmigrar....(40).

Estabilización del color de compuestos de  
vinil con óxidos de hierro rojo.

Las pruebas hechas al elevar la temperatura a  $300-400^{\circ}$  F de los compuestos plásticos de óxido de hierro vinílico demuestran una buena estabilidad del color, esos compuestos - pueden ser elaborados seleccionando los ingredientes que los compondrán. Al usarse  $\text{CaCO}_3$ , un filtro, compuestos epoxi y plastificantes poliméricos se imparte buena estabilidad a la coloración....(41).

#### Pinturas:

Efectos del óxido de hierro durante la corrosión.

La corrosión se debe a la saturación con oxígeno. Se estudió el agua de la pintura, el pigmento fue  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , así también, el pH. Se midieron voltajes, cortos circuitos y las -- pérdidas de peso. La corrosión fue acelerada por pares galvá-

nicos locales que contienen  $Fe_2O_3$  y  $Fe_3O_4$ , particularmente si el vehículo de la pintura no incorpora suficientemente las partículas del pigmento al estar en contacto eléctrico con la base metálica. En ausencia de oxígeno disuelto la corrosión es, por supuesto, muy lenta....(42).

#### Pintura de acero herrumbroso.

El herrumbre se usa como pigmento para pinturas; se emprendieron estudios para determinar si se aceleraría el enmohecimiento del acero cuando se usa este elemento en la elaboración de pinturas. La capa enmohecida de una estructura de acero fue coleccionada y se pulverizó. El pulverizado se dispersó en cuatro tipos de pinturas que contenían aceites secos y vehículos alquílicos. El enmohecedor fue sustituido por 100, 75, 50 y 25% de los pigmentos de óxido de fierro en cada formulación. Cada pintura enmohecidora modificada fue entonces aplicada a cinco barras delgadas de acero (en cuadruplicado). Se incluyeron las cuatro pinturas con pigmentos de óxido de fierro para control. Después de 18 meses de exposición en una atmósfera industrial, virtualmente ninguna de las barras revestidas con pintura herrumbrosa ha demostrado ningún herrumbre detectable después de una inspección visual y un examen microscópico; ni tampoco ha demostrado pérdidas de peso. El herrumbre en la superficie del acero no necesita, principalmente, actuar como un acelerador del herrumbre futuro, si el herrumbre se incorpora completamente en la placa matriz de un vehículo de pintura....(43).

Relación entre la permeabilidad al oxígeno y al agua de las pinturas y la corrosión del acero.

Se prepararon pinturas de óxido de hierro y resina de linaza penta-alquidálica, alquitrán de hulla y resinas poliamicas-epoxi, hule clorado. Los paneles pintados fueron expuestos 1000 h a el rocío de la sal y la humedad, se determinaron los valores de la corrosión, también se calcularon las cantidades de oxígeno y agua que se difundieron, la relación entre la permeabilidad del oxígeno y del agua de las diferentes películas y la corrosión de los paneles pintados. Los valores teóricos de la corrosión se calcularon para los metales pintados, asumiendo las limitaciones de la permeabilidad al oxígeno, los bajos valores de los paneles pintados se debieron a una baja difusión....(44).

Oxido de hierro micáceo.

Usos y propiedades del óxido de hierro micáceo ó láminas de hematita usadas como pigmentos de pinturas anticorrosivas para las partes expuestas del acero. Estas pinturas son muy usadas en Europa y son desconocidas en U.S.A. Dán apariencia decorativa y son permanentes. Estos recubrimientos son químicamente inertes, tienen baja absorción de agua, son resistentes a la luz u.v., tienen firmeza mecánica, son de fácil aplicación, tienen gran estabilidad térmica, buena resistencia eléctrica y no son tóxicos....(45).

Propiedades protectoras de las pinturas a temperaturas elevadas y los efectos de los diferentes tipos de pigmentos en la degradación térmica.

Las películas de pintura se expusieron a elevadas tempe-

raturas en una atmósfera con 100% de humedad en una cámara de humedad que contiene 0.01% por volumen de  $\text{SO}_2$  gaseoso y aire en una región industrial. Los efectos al elvar la temperatura y en atmósfera corrosiva se evaluaron determinando las pérdidas de peso y la porosidad de las películas. La composición de la pintura estaba constituida de tres resinas: pentaeritrol-alquidálica (aceite 65%), melamina-alquidálica y una resina epoxi. Los pigmentos usados, a 25% por volumen de los pigmentos, incluyeron anatasa  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{ZnO}$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , carbón negro, polvos de aluminio y amarillo de Zn, después de 50 y 100 h de exposición a 50, 100, y 150° la pérdida de peso permaneció constante y equilibrada. Esta pérdida de peso se relacionó con la pérdida volátil. Después de 200 a 500 h de exposición a 150 y 200° se observó una gran pérdida de peso y tomó lugar la degradación térmica de las películas. La habilidad de las películas de resistir la atmósfera corrosiva demostró un patrón similar al de las pruebas térmicas. Las películas no presentaban poros, relativamente, después de 150 días de exposición a 50 y 100° en la cámara de humedad, pero a 150 y 200° la resistencia decreció. Esta degradación térmica no dependió del tipo de pigmento usado....(46).

#### Encadenadores para pinturas y teñidos textiles.

El encadenador consiste de una preparación acuosa que contiene:

- 1.- Un latex de un polímero o un copolímero de un monómero etilénico insaturado.
- 2.- Una dispersión acuosa insoluble en agua, pero soluble en un solvente orgánico, eter ó un producto de condensación de  $\text{HCHO}$  con un compuesto amino capaz de formar una resina dura

con HCHO.

3.- Una solución acuosa, producto de la condensación de HCHO con el amino compuesto capaz de formar la dura resina con HCHO, ó una solución acuosa etérea de un producto de condensación.

Las preparaciones que contienen dos ó tres de éstos componentes son estables, provienen de grupos ácidos presentes en la 1a. reacción y que son neutralizados. Las dispersiones acuosas contenidas en las reacciones 1 y 2 con un agente catiónico dispersor son útiles como adhesivos en las congregaciones de pintura y como encadenadores de los tintes formados de pigmentos y se reafirman al lavar la ropa, tanto con agua como en seco. Cuando los tres componentes son usados la cantidad de la reacción 1 debe ser igual a la cantidad de la reacción 2 y mayor de cero para 3.

Los copolímeros latex son preparados con: isobutil-acrilato 70 partes; acrilonitrilo 23 partes; acrilamida 5 partes; ácido acrílico 2 partes y agua 150 partes. Se preparó un baño de tinte que contenía por litro: 40 g de ese latex, 4 g de una emulsión acuosa al 70% de hidroximetil-melamina-alil-eter modificada con ácido de frijol de soya, 8 g de una solución acuosa de bis(hidroxi-metil) urea, 2 g de óxido de fierro de 72% de firmeza mezclado con caseína, 5 g de  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  y 2 g de una sal de sodio de ácido diisopropil-naftalen-disulfónico ....(47).

**Cuero:**

Uso de una mezcla de dispersiones poliméricas en el terminado lustroso del cuero.

Una dispersión acuosa de una película elástica formada por una mezcla polimérica, preparada por los métodos conocidos con 70-85 partes de monómero de alqueno insoluble en agua y 15-30 partes de otro soluble en agua; los monómeros de alqueno solubles en agua, homopolímeros, pueden ser usados para dar terminados lustrosos al mezclarse con los pigmentos y una pequeña cantidad de caseína, estos tienen una adherencia excepcional, flexibilidad y están libres de fragilidad. Así, una mezcla de 20 partes de caseína dispersa con pigmentos de óxido de fierro (50% sólidos), 60 partes de un aceite de cacahuate al 50%, 40 partes de una dispersión de caseína al 20%, 728 partes de  $H_2O$ , 2 partes de  $NH_4OH$  al 25% y 150 partes de una dispersión acuosa al 40% de una mezcla polimérica de 78% de éster acrílico, 20% de ácido acrílico y 2% de N-metilol metacril amida. El cuero ya curtido con cromo y seco se rocía con el recubrimiento, lo que le da lustre y se fija con  $AcOH-HCHO$ , volviéndose a lustrar después....(48).

**Cemento:**

Los pigmentos en el cemento Portland.

Un cemento coloreado fue estudiado, se preparó con las bases del cemento blanco Portland de tipo 300 y con 2% en pe-

so del pigmento. El pigmento blanco tiene la siguiente composición mineralógica:  $2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$  27.73% en peso,  $3\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$  56.71% en peso,  $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$  12.48% en peso,  $4\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$  1.85% en peso, la pulverización es de 4 100  $\text{cm}^2/\text{g}$ . Los ejemplos fueron estudiados a periodos de endurecimiento de 7-180 días. En el cemento coloreado el contenido de cal libre decrece severamente. Las curvas del análisis diferencial térmico del cemento coloreado difieren considerablemente de las del cemento blanco. Los efectos endotérmicos de la deshidratación de  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  fueron decreciendo notablemente. La actividad hidráulica del óxido de hierro aditivo se debió a la presencia de un componente activado de óxido de hierro en forma de solución de  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ . El cemento Portland que tiene pigmentos de óxido de hierro demostró un pequeño efecto isotérmico a  $879-913^\circ$ , debido a la formación de silicatos poco básicos hidratados de  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ . La presencia de este hidrato se confirmó con el análisis de rayos X....(49).

#### Pastas:

Pastas concentradas sin caseína que contienen pigmentos inorgánicos, negro de humo.

Los productos mencionados se preparan como sigue: hexa-metafosfato de sodio 0.2 partes, urea 1.4 partes, glicerol 6 partes y 10 partes por peso de solución de poli(vinil alcohol) al 25%, se disuelven consecutivamente en 20 partes de agua caliente, 53 partes de  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  se adicionan agitando y la mezcla se tritura para obtener una masa uniforme. Se obtiene un



producto de condensación y un coloide protector....(50).

#### Tintas:

##### Tintas magnéticas.

Se estudiaron los pigmentos magnéticos (polvos de  $Fe_3O_4$ ) para sistemas M.I.C.R. (Magnetic Ink Character Recognition) usados en cintas registradoras, la relación entre las fórmulas y sus propiedades. La fuerza de la señal de las tintas magnéticas en los sistemas M.I.C.R. se rige por el peso del pigmento magnético por unidad de área pintada. No se observó una relación directa entre la naturaleza del vehículo usado y el pigmento magnético requerido para operar normalmente los sistemas M.I.C.R., siendo 0.20-0.33 mg  $cm^2$  de la película impresa con la tinta. Cuando la densidad de la película de la tinta es constante y es transferida a un papel estará influida, no únicamente, por el contenido del pigmento en la tinta, sino también por los ingredientes del vehículo. El aceite de linaza (viscosidad  $\Delta$  50 poises) demuestra poca transferencia en el pigmento magnético con las tintas que contienen solo aceite de linaza, el incremento en el contenido del pigmento es mayor al 60%, dando como resultado una reducción de la cantidad de pigmento transferido en la constante de la densidad de la película de tinta en el plato. Las tintas contenidas en barnices de aceite de linaza que contienen aceite de madera Japonés tienen una gran transferencia del pigmento, la cantidad de pigmentos transferidos se incrementa con el contenido del pigmento que hay en esas tintas, dentro de los límites investigados, este acei

te de madera Japonés tiene una buena transferencia para los pigmentos magnéticos. Los aceites modificados con barnices isoftálicos alquídicos también demuestran una buena transferencia del pigmento....(51).

#### Tinta magnetizable.

Una tinta magnetizada y una tinta para impresiones usada a altas velocidades en impresos magnéticos de boletos, etc. El aparato impresor contiene papel, en un lado con tinta magnética y en el otro tinta convencional, se seca la tinta y se lee la información impresa con la tinta magnética para determinar su exactitud. La tinta comprende 70 partes de  $Fe_2O_3$ , 24 partes de copolímero de cloruro de vinil-acetato de vinilo, 6 partes de plastificantes, 1.2 partes de un agente ribeteador, 4 partes de un agente que sirve para dar consistencia, 1 parte de lubricante y 150 partes de BuOAc. Los pigmentos no se separan de la solución, la tinta seca rápidamente, el recubrimiento queda liso, es resistente al uso y tiene magníficas propiedades magnéticas....(52).

#### Tintas litográficas.

Los pigmentos magnéticos hidrofóbicos-organofílicos utilizados en tintas litográficas, se componen de pigmentos magnéticos de óxido de fierro que tienen un recubrimiento de ciertas resinas. Las resinas se obtienen por polimerización de drin poleno (que se obtiene como un condensado de la pirólisis de hidrocarburos, tales como etano, propano, butano, propeno, naftas ó aceites gaseosos a 1 250-1 800°F, > 100 psi y 0.05-5 seg). El drinpoleno tiene una cantidad considerable de cadenas

insaturadas y anhídrido maleico  $\Delta 60$ , así puede ser polimerizado por catálisis con  $AlCl_3$  ó  $BF_3$  o térmicamente a  $450-460^\circ F$ , 300 psi y 6-16 h. Así el 30% de la polimerización térmica del dripoleno tiene un punto de reblandecimiento de  $210^\circ F$ , se disuelve en 70% de nafta V.M. & P. y agitando al adicionar los pigmentos de óxido de fierro. El recipiente con el agitador se calienta a  $225^\circ F$  por 5 min, se enfría el contenido y se filtra. El óxido de fierro con una resina recubridora se deja en el filtro y se seca para usarse así en la tinta. El pigmento tratado con el 1-5% de resina se convierte en repelente al agua y puede ser usado en los recubrimientos de las fuentes... (53).

#### Productos metálicos:

##### Composición de pigmentos inorgánicos y las resinas contenidas en ellos.

Los compuestos que contienen pigmentos transparentes usados en recubrimientos de resinas acrílicas preparados de una mezcla de  $Al(OH)_3$  y de  $FeO$  hidratado y 10% de  $Fe_2O_3$ . El compuesto se prepara dispersando los óxidos de fierro hidratados adicionando  $Al_2(SO_4)_3 \cdot 18 H_2O$ , y tratando la mezcla con una base para precipitar el hidróxido del metal. El pigmento seco se ablanda con arreglos térmicos de resinas acrílicas, resinas de celulosa-acetato-butirato, plastificante y opcionalmente láminas de aluminio para obtener recubrimientos usados en automóviles y en general para cualquier producto metálico ....(54).

**Barnices:****Pigmentos de Óxido de fierro rojo y anaranjado.**

La raspadura de fierro se sumerge en una solución de 20 ml de  $H_2SO_4$  (d. 1.84), 4 ml de HCl (d.1.16) y 1 g de Na Cl en 1 000 ml de  $H_2O$  por 2-10 min, entonces se expone al aire de 24-48 h, se calienta a  $500-900^\circ$ , de 6-10 h. Es necesario el uso de sulfato de fierro y aluminio y persulfato de amonio en la oxidación....(55).

Para tintas, cuero, hule y plástico:

**Pigmentos de Óxido de fierro rojo.**

Los pigmentos rojos de Óxido de fierro usados en colores para el cuero, en tintas para impresión, en tintas para papel, en lacas, en pinturas y posiblemente en el hule y en el plástico, se preparan por oxidación de fierro metálico por medio del oxígeno del aire en presencia de Óxido de fierro rojo a  $60^\circ$ . El Óxido de fierro rojo se prepara hidrolizando una solución de  $FeCl_3$  a temperatura ambiente y con un pH de 2.5. Las características son: grán firmeza del color y una dispersión rápida, limitándose el area de distribución de las partículas esféricas. Así, a temperatura ambiente la solución de  $FeCl_3$  (3.25 g/l) se mezcla con una solución de NaOH al 9% - (puede usarse  $NH_4OH$ ). Esta mezcla se adiciona al recipiente donde se efectuará la reacción y que contiene 65l de agua a  $85^\circ$  y fierro metálico. El proceso de oxidación del aire se aplica a  $80^\circ$ .....(56).

Estudios analíticos para la determinación de óxido de fierro:

- a) Determinación rápida de óxido de fierro rojo.
- b) Determinación complejométrica de fierro en tintes de recubrimientos de fierro.
- c) Estudio espectrográfico infrarrojo.
- d) Uso de los métodos de emanación para estudiar los procesos térmicos en la producción de pigmentos de óxido de fierro (III).
- e) Estudios analíticos del óxido de fierro rojo sintético preparado sin calcinación.
- f) Estudios analíticos de óxido de fierro en pinturas.

Determinación rápida de óxido de hierro.

El  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  se determina disolviendo 0.1-0.2 g del pigmento en 10 ml de HCl concentrado hirviendo, se diluye a 30-40 ml con agua, oxidando después con  $\text{H}_2\text{O}_2$ , hirviendo para destruir el exceso de oxidante y reduciendo cuantitativamente por titulación con  $\text{Ti}^{+++}$ .....(57).

Determinación complejométrica de hierro en tintes de recubrimientos de hierro.

Se está perfeccionando el uso de una mezcla de indicadores; 20 mg de azul de metileno en 100 ml de ácido sulfosalicílico acuoso al 20%. Para determinar el  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , se disuelven 0.1 g, por ejemplo, en 20 ml de HCl al 20% agitando. Se adiciona agua hasta tener un volumen de 100 ml y se neutraliza con  $\text{NH}_4\text{OH}$  al 25% hasta una ligera turbidez. Agregar HCl hasta disolver la turbidez, adicionar 1 ml más de HCl y 2 ml de la mezcla del indicador y se titula con 0.1N de Trilón B, hasta tener un color verde claro, que es el punto final. Para determinar hierro en azul Milori se agitan 0.5 g, por ejemplo, 25 ml de KOH 2N hasta homogenizar. Adicionar 70 ml de agua y filtrar. Lavar el residuo con  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  al 1% caliente, y disolver en 60 ml de HCl al 20%. Neutralizar con  $\text{NH}_4\text{OH}$  al 25% y titular sobre Al,  $\text{Fe}^{++}$ , Mg, Mn, Ti, P y S que no interfieren. El error relativo no excede al 0.22% de hierro de 3-99%....(58).

Estudio espectrográfico infrarrojo de pigmentos de óxido de fierro.

El espectro infrarrojo de algunos colores minerales, pigmentos rojos y amarillos, naturales y sintéticos de óxido de fierro están registrados en un espectrofotómetro Leitz a una longitud de onda de 2-15  $\mu$  mezclando 5 mg de la sustancia con 900 mg de KBr en un vibrador presionando hasta obtener una tableta de diámetro de 20 mm (3 000 Kg/cm<sup>2</sup>). Para la investigación de pequeñas cantidades de pigmento se mezclan con KBr en un radio 1:6, presionando la tableta a un diámetro de 3mm, y examinando microscópicamente con el aparato. El espectro se usa para diferenciar los colores minerales naturales, (diferentes clases de ocre, pardos y algunos verdes) y pigmentos rojos y amarillos de óxido de fierro sintético de los cuales el análisis químico se olvidó, ya que los constituyentes de ambos tipos son Al, Fe, Si y Ca....(59), (60).

Usos de los métodos de emanación para estudiar los procesos térmicos en la producción de los pigmentos de óxido de fierro (III).

Se ha demostrado que los colores formados de algunos óxidos dependen de las condiciones térmicas. Para la degradación térmica de las sales de fierro se usan métodos de emanación en combinación con análisis diferenciales térmicos y dilatometría. Los métodos de rayos X pueden ser usados también.... (61).

Estudio espectrográfico infrarrojo de pigmentos de óxido de fierro.

El espectro infrarrojo de algunos colores minerales, pigmentos rojos y amarillos, naturales y sintéticos de óxido de fierro están registrados en un espectrofotómetro Leitz a una longitud de onda de 2-15  $\mu$  mezclando 5 mg de la sustancia con 900 mg de KBr en un vibrador presionando hasta obtener una tableta de diámetro de 20 mm (3 000 Kg/cm<sup>2</sup>). Para la investigación de pequeñas cantidades de pigmento se mezclan con KBr en un radio 1:6, presionando la tableta a un diámetro de 3mm, y examinando microscópicamente con el aparato. El espectro se usa para diferenciar los colores minerales naturales, (diferentes clases de ocres, pardos y algunos verdes) y pigmentos rojos y amarillos de óxido de fierro sintético de los cuales el análisis químico se olvidó, ya que los constituyentes de ambos tipos son Al, Fe, Si y Ca....(59), (60).

Usos de los métodos de emanación para estudiar los procesos térmicos en la producción de los pigmentos de óxido de fierro (III).

Se ha demostrado que los colores formados de algunos óxidos dependen de las condiciones térmicas. Para la degradación térmica de las sales de fierro se usan métodos de emanación en combinación con análisis diferenciales térmicos y dilatometría. Los métodos de rayos X pueden ser usados también.... (61).



Estudios analíticos de óxido de fierro rojo  
sintético preparado sin calcinación.

El  $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$  se precipita de una solución de  $\text{FeCl}_3$  con  $\text{NH}_3$  acuoso y  $\text{CaCO}_3$  finamente dividido. El precipitado gelatinoso se altera por deshidratación, se refluja a temperatura moderada en un medio iónico o se calienta la dispersión acuosa a  $170-190^\circ$  en autoclave. Después se seca a  $105-110^\circ$ , el óxido se estudia con métodos de rayos X, microscopía electrónica, termogravimetría y análisis diferencial térmico. Después de terminar el espectrograma, las propiedades del pigmento, promedio del diámetro y de la superficie de las partículas, el óxido se identifica como  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , sus partículas son esféricas, el óxido contiene un pequeño porcentaje de agua que es adsorbida en la superficie o está entre las partículas. En presencia de ciertos compuestos iónicos, dependiendo de la temperatura y del tiempo que dura el tratamiento, el tamaño de la superficie decrece al incrementarse el diámetro de la partícula. ....(62).

Estudios analíticos de óxidos de fierro en pinturas.

Los componentes solubles en agua se determinan pesando 10 g, por ejemplo, del problema, con 5-10 ml. de alcohol y 200 ml de  $\text{H}_2\text{O}$ , a temperatura ambiente; se trasvasan a un recipiente de 250 ml, se agita bien, se filtra a través de un papel de poro fino; el filtrado se evapora hasta un volumen de 100 ml y se pesa el residuo.

El  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  se determina hirviendo durante 8-10 min 3 g de muestra, por ejemplo, con 2 ml de solución de  $\text{SnCl}_2$  (de 125 g de reactivo analítico en 100 ml de HCl diluido a 1 l) y 15 ml de HCl 1:1; se agita al ir adicionando la solución de  $\text{SnCl}_2$  hasta una disminución del color, diluir con 80 ml de agua hervida y en caliente, dejar reposar 2 min, agregar 10 ml de una solución saturada de  $\text{HgCl}_2$ , aforar a 400 ml con agua; adicionar de 6-8 ml de  $\text{MnSO}_4$  (67 g de reactivo analítico en 500-600 ml de  $\text{H}_2\text{O}$ , 138 ml de  $\text{H}_3\text{PO}_4$ , 130 ml de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  y aforar con agua a 1 l) y titular con  $\text{KMnO}_4$ ....(63).

Dependencia, estabilidad y firmeza del color de los óxidos de hierro:

- a) Dependencia de los óxidos de hierro rojo en el tamaño de la partícula y su distribución.
- b) Efectos de la forma y el tamaño de las partículas en la flotación de los pigmentos inorgánicos.
- c) Relación entre el tamaño de las partículas de óxido férrico y la compatibilidad del pigmento.
- d) Métodos de obtención de las partículas micrométricas.
- e) Pulverización de los pigmentos de óxido de hierro en un molino en presencia de agentes de superficie activos.
- f) Estabilidad del color de los pigmentos de óxido de - hierro rojo.
- g) Dispersión y firmeza de tinte de los óxidos de hierro.
- h) Efectos de las condiciones térmicas en el oscurecimiento del color rojo del óxido de hierro obtenido del - sulfato de hierro.
- i) Efectos de la degradación de las dispersiones en el - oscurecimiento del color del óxido de hierro rojo.

Dependencia del color del óxido de fierro rojo  
en el tamaño de la partícula y su distribución.

Como el diámetro de una serie de pigmentos de  $\alpha\text{Fe}_2\text{O}_3$  se incrementa de 0.108-0.482  $\mu$ , la  $\lambda$  dominante se incrementa también de 599.2-613.3  $m\mu$  y la pureza decrece de 73.2-28.9%. Las relaciones son lineales para una serie de pigmentos dados, para el mismo tamaño promedio de las partículas y la  $\lambda$  dominante, la pureza es muy grande para los valores que están abajo de la desviación estandard. La relación del color en la formación de núcleos y partículas de pigmentos se ilustra con micrográficas electrónicas....(64).

Efectos de la forma y el tamaño de las partículas  
en la flotación de los pigmentos inorgánicos.

Se tomaron los valores de sedimentación ( $\Delta V'$ ) y la brillantéz ( $\Delta Y$ ) de mezclas de 10 pigmentos rojos de óxido de fierro con tres pigmentos de  $\text{TiO}_2$ . De los tamaños de las partículas de 0.076-0.980  $\mu$ , el  $\Delta V'$  fue -0.0188 a +0.9472, -0.0570 a +0.9057 y -0.2260 a +0.7400 y  $\Delta Y$  fue -0.4 a +6.1, -0.9 a +11.2 y -0.7 a +4.2, los tamaños de partículas de  $\text{TiO}_2$  fueron de 0.1725, 0.282 y 0.529  $\mu$  respectivamente....(65).

Relación entre el tamaño de las partículas de  
óxido férrico y la compatibilidad del pigmento.

El  $\alpha\text{Fe}_2\text{O}_3$  (forma cúbica) se prepara tratando hidrotérmicamente el  $\text{Fe}(\text{OH})_3$  formándose partículas de diversos tamaños

desde 300  $\mu$  a 10  $\mu$  dependiendo de las condiciones de tratamiento, ejemplo el tiempo que se mantiene la temperatura, el pH de las aguas madres.

El valor máximo de la firmeza del tinte de los polvos recubridores, que se encuentra, es para las partículas que tienen un tamaño aproximado de 300  $\mu$ ....(66).

#### Métodos de obtención de las partículas micrométricas.

El proceso de sarrollado en el Instituto para la preparación de pigmentos rojos de óxido de fierro consiste en obtener partículas de tamaño micrométrico, separando las finas partículas rojas del óxido, de la magnetita, arena silicea y gis, filtrando y secando. Las partículas rojas del óxido debajo de 8  $\mu$ , refinadas por separación densa-media, tienen la fineza requerida para usarlas en las pinturas industriales. Esa fineza de las partículas en el rango de las micras provoca mayor permanencia del recubrimiento y mejora las propiedades ópticas de los pigmentos. Un pigmento rojo que se obtine por adición cuantitativa de NaOH,  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  y NaCl causa la formación de aglomerados y la unificación de los matices ; así el material se seca ya libre de granulaciones. El óxido de fierro rojo preparado está libre de  $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  y de materia orgánica co-creada....(67).

Pulverización de los pigmentos de óxido de fierro en un molino en presencia de agentes de superficie activos.

El ácido esteárico se usa como surfactante en la pulverización de pigmentos de óxido de fierro en un molino. Se investigó la formación estructural de las soluciones hechas con diferentes lacas de resinas alquidálicas y los pigmentos pulverizados, adicionando diferentes cantidades de ácido esteárico. Los resultados óptimos se obtienen con 0.5% de ácido esteárico para óxido de fierro rojo. Concluyendo que el tiempo para preparar las mezclas con lacas y pigmentos se disminuye cuando se tratan con ácido esteárico....(68).

Estabilidad de los pigmentos de óxido de fierro rojo.

Se ensayó con 11 pigmentos de óxido de fierro su estabilidad al ser expuestos al aire libre, estos pigmentos son: óxido de fierro del Golfo Pérsico, óxido de fierro rojo oscuro Veneciano, óxido de fierro rojo luminoso Veneciano, óxido de fierro rojo luminoso precipitado, óxido de fierro rojo luminoso sulfato de fierro, óxido de fierro rojo oscuro sulfato de fierro, óxido de fierro rojo Español. Se preparan esmaltes sólido-color con cada pigmento y se ponen en un medio difusor como un aceite de una larga resina alquidálica. La concentración del pigmento voluminoso es 15% y el vehículo sólido 42%, Se preparan una serie de esmaltes teñidos con  $TiO_2$  y otra con óxido de fierro, el radio de  $TiO_2$  es de 1:1

y el otro grupo tiene un radio de 1:9. Ambos grupos de tintes tienen igual viveza de color. La estabilidad del color de todos los pigmentos es excelente, indiferentemente del contenido de óxido de fierro. Cuando se usan para teñir el esmalte blanco, los óxidos de fierro son completamente iguales para la fijación del color; así mismo, cuando se usan en los esmaltes sólido-color. Los diferentes óxidos tienen ligeras variaciones en los que respecta a otras propiedades.... (69).

#### Dispersión y firmeza de tinte de los óxidos de fierro.

Se estudiaron los efectos de la lecitina de la soya en las dispersiones de pigmentos de óxido de fierro. Haciendo uso de un selecto grupo de pigmentos de óxido de fierro en una combinación de 2 lb de pigmento a 1 gal de un barniz fenólico, Kronstein y Morton establecieron que cuando 3-8% de lecitina (basada en el peso del pigmento) se adiciona a la mezcla pigmento-vehículo anteriormente pulverizada, se obtienen aceptables efectos en el cambio del color y la dispersión. El aditivo de lecitina incrementa así la fuerza de tinte de los óxidos de fierro dispersos junto con el rutilo. Las dispersiones fueron hechas en un aparato de Hoover-Muller, 150 lb peso para 50 revoluciones. Las dispersiones fueron aplicadas a un blanco estandard a 1.5-1000 de las películas húmedas y secas a la temperatura ambiente, Cartas Moresst. Los múltiples valores fueron determinados con un Photo-Volt Photoelectric Reflection Meter Modelo 610, Los "cambios en el color" son calculados de acuerdo con el método 623.1 de Federal Specification T.T.-T-141 v.....(70).

Efectos de las condiciones térmicas en el oscurecimiento del color rojo del óxido de fierro obtenido de sulfato de fierro.

Se determinan los efectos de la temperatura a  $600-800^{\circ}$  durante 2-10 h en los pigmentos producidos de  $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  ya sea secos o húmedos frente al calor y la presencia de un exceso de oxígeno. Se obtiene un producto con 6% de solución de fierro y 95-96% de  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , después de 9-10 h a  $700^{\circ}$  y de 6-8 h a  $780^{\circ}$ . El pigmento es más brillante y lustroso cuando previamente se seca el  $\text{FeSO}_4$  y se calienta a  $750^{\circ}$  en un exceso de oxígeno. A altas temperaturas y largos períodos de calentamiento se oscurece más, aún cuando contiene 96% y más de  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ . Análisis microscópicos y roentgenográficos indican únicamente la presencia de  $\alpha\text{Fe}_2\text{O}_3$  sin encontrarse  $\delta\text{Fe}_2\text{O}_3$  y  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  ni en los pigmentos más oscuros....(71).

Efectos de la degradación de las dispersiones en el oscurecimiento del color del óxido de fierro rojo.

Fueron tomadas las medidas de la sedimentación de 8 pigmentos de óxido de fierro rojo tomando en cuenta las ganancias de peso al ser puestos en un plato sumergido y suspendido por un filamento de vidrio desde una barra de vidrio colocada horizontalmente. La distribución de las curvas de las partículas, porcentaje de una fracción presente contra el rango del radio de las fracciones dadas, pasadas por un límite bien definido, cercanado la parte baja de la curva. El porcentaje de la fracción con  $r < 0.1 \mu$  fue prácticamente el mismo en todos los



pigmentos y no afectó el oscurecimiento del color. La punta de la curva de los pigmentos desde amarillos a rojos oscurecidos corresponde a la fracción  $r=0.5$ , como del oscurecimiento del rojo la punta de la curva tiene mayor tamaño  $r=0.4 \mu$ . Los pigmentos se acercan hacia la curva del rojo corriendo su punta con  $r$  entre  $0.2$  y  $0.3 \mu$ . Esto concluye que únicamente el tamaño de las partículas y la proporción del grupo con  $r=0.1-0.3 \mu$  afectan el color....(72).

Concentración crítica, fenómenos interfaciales y electroquímicos, comportamiento óptico, propiedades de las dispersiones, propiedades de sorción, propiedades estructurales, aspectos cuantitativos, efectos de la temperatura y métodos físicos modernos de investigación de los pigmentos en los revestimientos:

**Concentración:**

- a) C.P.V.C. de pigmentos de óxido de hierro usados como base en pinturas con aceite de linaza.
  - b) Concentración crítica de óxido de hierro.
  - c) Concentración crítica del volumen de los pigmentos.
- Fenómenos interfaciales y electroquímicos:
- d) En los sistemas de los vehículos de los pigmentos.

**Comportamiento óptico:**

- e) Estudios.

**Propiedades:**

- f) De las dispersiones de los pigmentos inorgánicos en los sistemas encadenador-solvente organofílicos e hidrofílicos.
- g) Sorción de los pigmentos en las fábricas textiles.  
Cinética de sorción.
- h) Tratamiento empírico de la cinética de sorción.
- i) Estructurales mecánicas de pinturas acuosas.

**Aspectos cuantitativos:**

- j) De surfactantes aniónicos-no iónicos.

**Efectos de la temperatura y la humedad:**

- k) En las propiedades reológicas y de dispersión de las pastas de óxido de hierro en lacas alquídicas de anhídrido pentaeritritol ftálico.

- l) Dieléctrica y reología de partículas magnéticas dispersas.
- m) Dieléctrica y reología de dispersiones no acuosas.
- n) Cálculo de las variaciones de las constantes físicas de sustancias heterogéneas.

**Concentración:**

C.P.V.C. de pigmentos de óxido de fierro usados como base de pinturas con aceite de linaza.

La concentración crítica del volumen de pigmentos (C.P.V.C) de óxido de fierro en relación 1:1 con aceite de linaza refinado standard-aceite de linaza de refinado medio, se determina tomando en cuenta las propiedades físicas y mecánicas de las películas de las pinturas preparadas a varias concentraciones de los volúmenes de los pigmentos (P.V.C.). Se estudiaron el óxido rojo de la India, ocre amarillo, óxido de fierro negro natural (magnetita) y óxido de fierro sintético. Se determinaron los C.P.V.C. aproximados de cada pigmento para los valores de absorción de aceite.

Las pinturas fueron preparadas al 5% de los valores de P.V.C. en los sitios más cercanos de C.P.V.C. Las películas de las pinturas fueron evaluadas por el color, brillo, permeabilidad al vapor de agua, firmeza de tinte, elongación, fragilidad y superficie. Se encontró una relación entre el C.P.V.C. calculado de absorción de aceite y la determinada para las películas de tintes testigos. Las películas de tintes que contienen óxido rojo de la India y el óxido de fierro sintético tienen mejores propiedades que aquellas que contienen los otros pigmentos....(73).

**Concentración crítica del óxido de fierro.**

Para determinar la permeabilidad del ión, se estudió un método rápido, como también para la concentración crítica del volumen de los pigmentos de óxido de fierro, dispersos en a-

ceite de linaza o en alquidal. Estas medidas concuerdan con a aquellas obtenidas de la absorción de aceite. Demostraron dependencia en el tamaño primario de las partículas del pigmento y en su area superficial. Los valores para calcular el tiempo de permeabilidad del fierro deben dar curvas de pasivación, preservación y degradación siendo relativamente una forma de encadenadores. Las resinas alquidálicas tienen una baja capa cidad de formación de abultamientos y dan curvas de preserva ción; el aceite de linaza tiene una gran tendencia a abultarse, dá curvas de degradación. Las pinturas a base de plomo ro jo, tienen una gran permeabilidad de iones, además muy buenas propiedades protectoras y anticorrosivas....(74).

#### Concentración crítica del volumen de los pigmentos.

La baja permeabilidad de los pigmentos a base de óxido de fierro rojo motiva la formación de asperezas de 2-3 polvos de cada diez cuando el volumen crítico de los pigmentos se excede. Los valores de la permeabilidad del ión entonces produjeron métodos para la determinación de la concentración crítica del volumen de los pigmentos de óxido de fierro rojo en pinturas y en los vehículos dependiendo completamente de la superficie. Debido a la interrelación entre la superficie y la absorción de aceite es posible hablar de una dependencia del óxido de fierro rojo sobre la absorción de aceite, ésta se calcula con la absorción de aceite que coincide con la - fundamentada por el método de permeabilidad de iones. Los - pigmentos contenidos en las películas de pinturas a base de plomo rojo demostraron mayor permeabilidad de iones que aquellas que tenían óxido de fierro rojo....(75)(76)(77).

### Fenómenos interfaciales y electroquímicos:

En los sistemas de los vehículos de los pigmentos.

Los fenómenos interfaciales y electroquímicos de los pigmentos de óxido de hierro en las soluciones de los vehículos de las pinturas que están compuestas de resinas alquidálicas, resinas de melamina y xileno fueron investigadas por el método de electroforésis. Basados en la hipótesis Helmholtz, de electricidad interfacial, el potencial  $\xi$  se computó. El potencial de  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  tiene signo positivo en las resinas con sistemas alquidálicos-xileno y es negativo en las resinas con sistemas melamina-xileno. En sistemas dispersos compuestos por 2.5% de pigmentos, 5.85% de resina total y 91.65% de xileno, especialmente en los casos en los que contienen  $\sim 4\%$  de resinas alquidálicas, el potencial  $\xi$  de los pigmentos tiene el máximo valor....(78).

### Comportamiento óptico:

#### Estudios:

La reflexión de cuatro pigmentos rojos de óxido de hierro y de cuatro pigmentos amarillos que cristalizan en forma de pequeñas agujas de diferentes tamaños y que están dispersas en urea-alquidica-HCHO; el barniz cocido fue determinado espectrofotométricamente a  $16 \lambda$  desde 0.40 a 0.70  $\mu$  con y sin los componentes antes mencionados y usando  $\text{BaSO}_4$  como standard. Se usaron constantes de absorción K y KS de la teoría de Mie,

calculada por Broches. K y S decrecen cuando el tamaño de la partícula disminuye. Los pigmentos actúan como si estuvieran completamente dispersos. Para los óxidos naturales de hierro las curvas K demostraron cambios drásticos en la longitud de  $\lambda$  en la región de gran reflectancia. Cuando la dispersión se incrementa por algún tiempo ( $>10$  h) K se incrementa en el rango de la  $\lambda$  a  $>0.58 \mu$  y se observa una severa decoloración debido a la presencia de los silicatos. El comportamiento óptico de los pigmentos no cambia generalmente cuando se incrementa el grado de dispersión S, K sigue siendo mayor. La dispersión de Sand-Mill produce diferentes aglomeraciones y da como resultado comportamientos anormales que dan una apariencia nebulosa a los diferentes tonos de la masa. Cambiando en K/S el grado de dispersión que son los factores críticos. Los finos pigmentos que tienen una gran relación K/S producen brillantes policromías. Al decrecer K/S cuando se incrementa la dispersión, brillan los colores, pero esto tiene muy poca influencia en la apariencia del color. Al igualar el color de la masa y metalizar las pinturas con capas de aluminio, el grado de dispersión puede ser crítico....(79).

#### Propiedades:

De las dispersiones de los pigmentos inorgánicos en los sistemas encadenador-solvente, organofílicos e hidrofílicos.

Se valoraron cuantitativamente con el microscopio electrónico las distribuciones de los pigmentos en las películas

recubridoras con sistemas encadenador-solvente, de varios grados y de caracter hidrofílico y se definió como la dispersión del pigmento con el sistema partículas-ribeteador. El colcotar (peróxido de hierro rojo, que se prepara calcinando la - caparrosa) no templado fue dispersado en aceite de linaza o en aceite de castor alquidálico que actúan como encadenadores. El colcotar no templado se dispersó rápidamente en ambos encadenadores. El máximo de las curvas de distribución se encontró en el rango de las partículas de tamaño de  $0.3-0.5 \mu$ . El colcotar no templado es aquel en el que sus grupos OH exhiben - un grado definido de caracter hidrofílico....(80).

#### Sorción de los pigmentos en las fábricas textiles. Cinética de sorción.

Se estudió la cinética de sorción de los pigmentos de óxido de fierro de partículas del mismo tamaño, en las fábricas textiles al ponerlas en presencia de sulfatos alquílicos de sodio e incrementando la longitud de la cadena. Los valores constantes y las energías de activación ( $E_A$ ) obtenidas de -- los experimentos en un amplio rango de temperaturas, se interpretaron en términos de transición en los cuales la absorción física de las partículas era activada y capaz de provocar fuertes interacciones con el sustrato. Los valores de desorción se incrementan con el aumento de carbonos del surfactante, para-dodecil-sulfato de sodio, tuvieron un valor óptimo de  $E_A$  de la desorción, que se tomó a diferentes concentraciones,  $C$ , de  $1.5 > C > 3.0$  milimol/l. Los valores de absorción son independientes del tamaño de las partículas de los pigmentos mientras que los valores de desorción decrecieron con el incremento del tamaño de la partícula. La efectividad de los



surfactantes aniónicos se incrementan en el potencial Zeta de las partículas del pigmento. Un factor más importante en la de terminación de estos valores es la distribución del pigmento en la superficie de las fibras. En algunos casos los surfactantes pueden actuar como portadores y ayudar a la reposición del pigmento en la fábrica....(81).

#### Tratamiento empírico de la cinética de sorción.

Se estudió la cinética de sorción y desorción de carbón negro en las fibras de algodón al ponerlas en agua y en soluciones de detergentes. Los resultados expresan la concentración de las superficies por  $\phi$ :

$$-\frac{d\phi}{dt} = 2k\phi \operatorname{sen} b\phi$$

donde k es una constante y b es una dimensión indeterminada y la temperatura t un parámetro independiente que se incrementa cuando se incrementa la longitud de la cadena del detergente u sado. Los resultados con:  $H_2O$  y  $C_{18}H_{37}SO_4Na$  acuoso (2 g/l) a 30, 60 y 90° demostraron que los pequeños espacios de  $d\phi/dt$  con tra  $2\phi \operatorname{sen}\phi$  pueden ser representados por dos líneas resctas interceptadas y que el valor de la absorción se reduce cuando  $\phi$  se disminuye para dar un valor. Los efectos observados pueden ser causados por micro ó macrooclusiones, modificadas por la estructura de la superficie de las fibras durante la desorción o la distribución de las partículas de los pigmentos....(82).

#### Estructurales-mecánicas de pinturas acuosas.

Las propiedades viscoelásticas de las superficies acuosas de fierro ocre con aditivos ( oleato de amonio, por ejemplo) y los encadenadores (por ejemplo; poli(acetato de vinilo)), fue-

ron estudiados en un gran rango de concentraciones y de propiedades, completando curvas reológicas obtenidas de láminas comprimidas y características de fluidos turbulentos como una función de la concentración de pigmentos aditivos. Cada parte de la curva depende de la concentración de la fase sólida, del aditivo y del en cadenador....(83).

#### Aspectos cuantitativos:

##### De surfactantes aniónicos-no iónicos.

Se efectuó un estudio cuantitativo de los efectos individuales y colectivos de los surfactantes aniónicos y especialmente de los no-iónicos en un poli(vinil acetato), basados en la fórmula de la pintura látex. Las interacciones del surfactante y el efecto en el color cuando se controlan las dispersiones de los pigmentos organofílicos e hidrofílicos. Fue necesario ribetear con agentes no iónicos para obtener la estabilidad óptima de las dispersiones, así, se pulverizó y se agregó un ayudante de dispersión y un antisedimentante. La fórmula de la base blanca, usada en los experimentos fue:

a) pigmento pulverizado  $TiO_2$  (rutilo 250 lb/100 gal,  $CaCO_3$  (fino) 160 lb/gal, silicato de aluminio (1.2  $\mu$ ) 155 lb/gal, anti espumante (tipo silicón) 3.0lb/gal,  $H_2O$  225 lb/gal y un surfactante en cantidades variables.

b) material de reducción: acetato de carbitol 8 lb/gal, etilén glicol 10 lb/gal, matil celulosa al 2% (4 000 cp) 180 lb/gal, poli(vinil acetato) copolímero emulsificado (plastificado internamente) 259 lb/gal. El surfactante, el antiespumante

ta y el agua provocaron una grán velocidad de dispersión. La mezcla de pigmentos fue incorporada a 1 800 rpm y después se pulverizó por 15 min a 5 000 rpm con una navaja de dos pulgadas en una prensa paladradora. El material reducido se adicionó agitando a bajas velocidades por 30 min. Los pigmentos con color (óxido de fierro rojo) fueron dispersados, moliendo estos en agua y el surfactante en un molino de bolas de porcelana (que está en movimiento por  $\sim 130$  h en el caso de óxido de fierro rojo). Se elaboraron una serie de pinturas para estudiar la concentración y el h.l.v. (balance hidrofílico-lipofílico) de las concentraciones no iónicas y aniónicas. El surfactante aniónico usado fue K tripolifosfato; con los no iónicos se usan trioleato sorbitano, etoxilato mono-oleato sorbitano, nonil-fenol etoxilato y éster poliglicol. Los métodos analíticos son: titulación de la fluidez, recubrimiento de polvos, la graduación de la dispersión, viscosidad, estabilidad, resistencia y compatibilidad del color. Mas las propiedades ópticas, reológicas y físicas de la pintura hechas con base blanca que depende completamente del aniónico y son ligeramente afectados por los cambios del surfactante no iónico, los pigmentos que tienen únicamente un surfactante aniónico demuestran una máxima fluidez a  $\sim 0.3\%$  del peso del pigmento, el valor óptimo de las propiedades físicas y ópticas de K tripolifosfato es de 1.0% del peso del pigmento; cuando la concentración del surfactante no iónico se incrementó, el recubrimiento de los polvos decrece un poco; cuando el K tripolifosfato permanece a bajo nivel (1.0 lb/100 gal)  $\sim 2.5$  lb/100 gal de un surfactante no iónico causa un pequeño decremento de la viscosidad y también causa un incremento en la estabilidad; cuando una cantidad adecuada del K tripolifosfato estuvo

presente el surfactante no iónico no se afectó, para desarrollar un color óptimo y eliminar la floculación el pigmento coloreado acuoso disperso se formuló con las propiedades h.l.v. de los surfactantes, las pruebas de sedimentación indicaron que el h.l.v. requerido fue  $\sim 11$  para el óxido de fierro rojo; si el h.l.v. no era propio, las dispersiones no podían ser modificadas ajustando la cantidad de surfactante en la pintura blanca....(84).

#### Efectos de la temperatura y la humedad:

En las propiedades reológicas y de dispersión de las pastas de óxido de fierro en lacas alquidálicas de anhídrido pentaeritritol-ftálico.

Los pigmentos de óxido de fierro se ponen en una dispersión de solución de resina de anhídrido pentaeritritol-ftálico a 60-70°. La asociación de pigmentos de óxido de fierro a temperatura elevada con soluciones muy concentradas que aseguran la formación de dispersiones y una estabilización adecuada. La dispersión a altas temperaturas se llevó a cabo mejor a grandes velocidades mecánicas usando unidades equipadas con condensadores. La dispersión del óxido de fierro en solventes polares (resinas alquidálicas) no fue afectada por la presencia de 1-2% de la mezcla. Las moléculas de la resina, se adsorvieron en la superficie del óxido de fierro formando un contacto directo con el medio dispersado....(85).

Métodos físicos modernos de investigación de los defectos de los pigmentos en los revestimientos.

Tres pigmentos de  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  (I, II, III) fueron estudiados - por microscopía óptica y electrónica con métodos de sedimentación, rayos X y magnéticos. Los valores magnéticos son muy importantes para determinar las diferencias en los pigmentos de  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  (ver párrafo +):

I.- No dá defectos en los sistemas de los revestimientos. Es diamagnético,  $\alpha \text{Fe}_2\text{O}_3$ , las partículas se dispersan rápidamente en vehículos resistentes a la sedimentación y en las dispersiones no están influenciadas por un campo magnético externo.

II.- Dá una nivelación de defectos en los sistemas de los recubrimientos. Es paramagnético,  $\gamma \text{Fe}_2\text{O}_3$ , forma aglomerados en las dispersiones, la sedimentación de los vehículos es rápida. Se mueven hacia arriba en la dirección de un campo magnético.

III.- Demuestra fenómenos de floculación en los revestimientos. Esta es una mezcla de  $\alpha \text{Fe}_2\text{O}_3$  y  $\gamma \text{Fe}_2\text{O}_3$ , parte es aglomerada más rápidamente que I en los sistemas dispersos y menos rápidamente que II. Las partículas en éste están en parte influenciadas por un campo magnético. La separación de los dos componentes en III es por floculación....(86).

(+) Dieléctrica y reología de las partículas magnéticas dispersas (ver también párrafo ++).

Las partículas de hierro de tamaño de  $3 \mu$  (formadas en la descomposición de  $\text{Fe}(\text{CO})_5$ ) se dispersaron en una mezcla de pesos iguales de un aceite mineral y un dímero del ácido o-

leico, para obtener una dispersión que contiene un 30% del peso del hierro. La constante dieléctrica fue decreciendo por acortamiento y se incrementó por magnetización. La constante dieléctrica mayor fue observada cuando el campo magnético fue paralelo al campo eléctrico. Equivalente a un acortamiento y bajando la constante dieléctrica para el mismo valor con o sin magnetización. La observación microscópica demostró que las partículas de hierro sufren pequeñas aglomeraciones a menos que se aplique un campo magnético, (una gran aglomeración provoca la formación de cadenas lineales de partículas). Las características dieléctricas son mejores que los valores reológicos para indicar que la estructura interior de una dispersión, ya disminuida destruye la aglomeración de partículas... (87).

(++) Dieléctrica y reología de las dispersiones no acuosas.

Se investigó el estado de las partículas finamente divididas, aglomeradas y dispersas en líquidos orgánicos usando las variaciones de la constante dieléctrica ( $\epsilon$ ) de la dispersión con el incremento de la fracción volumen ( $V$ ) de los sólidos. Para partículas esféricas con constante dieléctrica ( $\epsilon_1$ ) en medio de la constante dieléctrica ( $\epsilon_2$ ), los datos obedecen la ecuación de Bruggeman (ver artículo +++):

$$1 - V = (\epsilon_1 - \epsilon) \sqrt[3]{\frac{\epsilon_2/\epsilon}{(\epsilon_1 - \epsilon)}}$$

Cuando la fase dispersa tiene una muy alta  $\epsilon_1$  la ecuación Bruggeman se reduce a la forma lineal:

$$\epsilon = \epsilon_2 (1 + 3V)$$

que restringe a  $V = 0.1$ . Los actuales factores, formados pro-

porcionalmente, varían en tres factores mucho más grandes. Las derivaciones de las formas esféricas, pueden ser expresadas - como un factor  $\zeta$ , así que la velocidad lineal será:

$$G = G_2 (1 + 3\zeta V)$$

este dato indica que  $\zeta$  es independiente del vehículo para un material disperso dado.

El factor  $\zeta$  varía de 1.0 para partículas esféricas (1.4 para partículas esféricas cercanas a las de zinc) a 4.5-12.5 para placas de Al o Cu.  $\zeta$  decrece para las dispersiones de Al o Cu que deben orientarse hacia las placas. Aunque  $\zeta$  entonces caracteriza la forma de las partículas; esto fundamenta la posibilidad de relacionar esto a radios específicos de dimensiones particulares, cercando a  $\zeta$  con un valor de aglomeración  $a$ , fue introducido para calcular las diferencias entre  $G$  en movimiento y  $G'$  en descanso. Un examen microscópico revela la presencia de cadenas de partículas en las suspensiones diluidas en descanso, otra vez  $a$  no identifica directamente - el tamaño del complejo formado, pero sí la derivación del incremento de la forma esférica, la aglomeración está conectada con plástico creciente en el sentido de la reducción a 1.00, cuando el valor admite su reducción a 0. Excepto a grandes concentraciones,  $a$  se aproxima a 1.00 cuando disminuye la -- fuerza que es aplicada, ejemplo, los aglomerados son dispersados. Los valores reológicos no son necesarios para revelar - la existencia de la fase dispersa y entonces el método dieléctrico tiene ventajas que permiten tomar medidas en el estado de descanso, así como decrementos de la nueva aproximación, se concluye que todos los sistemas plásticos demuestran un efecto de tiempo, ejemplo, ellos son tixotrópicos. Por razones prácticas los sistemas tixotrópicos con efectos de tiempo tanto extremadamente fuertes como bajos que no han sido reconocidos.

dos tixotropicamente para todos, únicamente en sistemas en los que hay fuerzas de aglomeración muy débiles que están actuando con un efecto medio de tiempo y que han sido reconocidas tixotrópicamente por medidas reológicas. Otra clase de efectos tixotrópicos se observan en las dispersiones de pigmentos contenidas razonablemente en las resinas disueltas, en la formación de aglomerados desapercibidos de las partículas de los pigmentos, cuyos efectos de tiempo son descritos para la rotura de una estructura rígida o de un gel. En este tipo de tixotropía el vehículo aparentemente juega un papel preponderante y las partículas dispersas deben ser de primera importancia - en el trabajo neto en el cual los compuestos resinosos están inmovilizados como geles. Los geles de óxido de hierro tixotrópicos exhiben esta conducta....(88).

Cálculo de las variaciones de las constantes físicas de sustancias heterogéneas. (+++).

Las constantes dieléctricas y las conductividades de mezclas compuestas de sustancias isotrópicas. La teoría Wiener de las constantes dieléctricas de mezclas que contienen cuerpos laminares, cilindricos y esféricos y para sustancias porfiricas. También son consideradas las mezclas anisotrópicas. Las fórmulas de la presente teoría son comparables con las - previamente desarrolladas por Raleigh, Wiener y Lchtenecker, Ibid 665-79 B.'S., teoría para las constantes físicas de las sustancias heterogéneas que están formadas cualitativamente con relación a las conductividades de Pt y Ag.



Una verificación cuantitativa se obtiene de la predicción de las constantes dieléctricas de los cuerpos cristalinos empacados. La teoría será usada para calcular las constantes dieléctricas de sustancias puras que están contenidas en esas mezclas. Un chequeo futuro de la teoría se fundará en las estipulaciones, entre las constantes dieléctricas calculadas y las observadas de emulsiones con pequeñas concentraciones de la fase dispersa....(89).

## C O N C L U S I O N E S .

Los pigmentos inorgánicos tienen una amplia aplicación, especialmente en la industria de la transformación, pues, según se ha visto se usan en pinturas anticorrosivas, polímeros textiles y plásticos, cuero, etc.

Los pigmentos inorgánicos se pueden obtener en forma económica utilizando los desperdicios de otras industrias, especialmente de las siderúrgicas. Su explotación será una fuente más de mejoramiento económico del país, que incluso estará en posibilidades de crear una línea más de explotación.

Por sus fuentes de recursos naturales, generalmente no muy próximas a los centros de población, su explotación podrá contribuir a la descentralización tanto demográfica como industrial, lo cual servirá en el saneamiento ambiental de las grandes ciudades, ya que esto es un problema real en lo referente tanto a la contaminación de la atmósfera como del agua, con intensas repercusiones sobre el ambiente ecológico de los seres orgánicos, especialmente del hombre.

Los óxidos de hierro sintéticos o precipitados ofrecen ventajas sobre los óxidos naturales en fineza, facilidad de dispersión, uniformidad, siendo los primeros utilizados cuando tienen un tamaño de partícula de  $1-3\mu$ , y los segundos, mediante cuidadosa pulverización, un tamaño de partícula de  $10\mu$ , teniendo el diámetro original de  $15\mu$ , con lo que se notan aún más las ventajas de los óxidos de hierro sintéticos, y siguiendo los métodos especiales se puede controlar el color y la brillantez de los pigmentos.

Para acelerar la precipitación de los pigmentos de óxido de hierro naturales se usa goma arábiga y goma de fruta, derivados polisacáridos usados como agentes activadores de

superficie.

La sedimentación ocurre en dos fases:

10.- Separación de las partículas.

20.- Amontonamiento y acomodamiento de las partículas - que marcan una línea divisoria entre el líquido claro y el área de sedimentación.

Las dispersiones de los pigmentos finamente divididos se ponen en un medio llamado portados (producto incoloro que puede estar formado por varios componentes) pudiendo dar color - en esta forma a cualquier superficie impresa, revestimiento o masa. El proceso de dispersión es difícil y costoso, requiere de equipo y técnicas especiales. Hay una gran cantidad de pigmentos y portadores, se hace uso de una gran combinación de ellos dependiendo de la aplicación que se les quiera dar.

La dispersión de pigmentos se define como "la diminuta - distribución de una sustancia a través de otra (portador)". Este portador puede ser un líquido o un sólido. El proceso de dispersión envuelve la reducción al tamaño primario de la partícula, esto se puede hacer con cortadores especiales, -- trituración y /ó por impacto; este paso es muy importante por dos razones:

1a.- Para desarrollar las propiedades visuales del pigmento.

2a.- Para evitar que las partículas se aglomeren y crezcan e interfieran con las propiedades físicas del revestimiento o masa coloreada y formen abultamientos en la superficie.

La intensidad o firmeza de los pigmentos depende del área superficial.

La reducción a tamaño primario se determina por varios factores:

10.- La naturaleza del pigmento.

20.- El sistema de dispersión.

30.- El equipo necesario para los diversos procesos.

40.--Factor económico.

Al adicionar el pigmento a otro material puede influir considerablemente en las propiedades físicas del interior - de las superficies de las películas de los revestimientos o de las delgadas capas de la masa coloreada.

Los agregados también deben reducirse a un tamaño mínimo, lo que colaborará a dar mayor lustre a las superficies, mayor integridad y durabilidad a las películas.

El tamaño primario es específico para cada tipo de pigmento.

Para evitar que las partículas se aglomeren, se puede agregar un coloide protector o un buffer para formar un bloque, o también se adicionan iones que estabilizan las cargas similares provocando que ellas mismas se rechacen.

Los pigmentos en los materiales textiles y el papel se depositan entre las fibras; en los polímeros, el cemento, - las tintas, las masas coloreadas, entre las moléculas.

La determinación del Óxido de fierro es muy rápida y - más segura si se efectúa con el espectro infrarrojo, pero - no siempre es posible contar con un aparato tan costoso como éste, por lo que es necesario conocer y hacer uso de otros métodos, entre ellos el complejométrico.

Se observa también la existencia de tres alótropos del hierro: hierro  $\alpha$ , hierro  $\gamma$  y hierro  $\delta$ . El hierro  $\alpha$  es el hierro ordinario, estable a temperatura ambiente normal, tiene estructura cúbica centrado en el cubo. El hierro  $\gamma$  posee estructura de empaque cúbico centrado en las caras y el hierro  $\delta$  tiene su estructura y igual que la del hierro  $\alpha$ , solo que con celda unidad con arista  $a = 2.92 \text{ \AA}$  y el hierro  $\alpha$  a  $\pm 2.86 \text{ \AA}$ . Al ser calentado el hierro  $\alpha$  a  $770^\circ$  pierde su magnetismo, lo que indica que se produce alguna modificación estructural:

$910^\circ$        $1390^\circ$        $1530^\circ$        $2735^\circ$   
 $\text{Fe } \alpha \xrightarrow{\text{calor}} \text{Fe } \gamma \xrightarrow{\text{calor}} \text{Fe } \delta \xrightarrow{\text{calor}} \text{Fe líquido} \xrightarrow{\text{calor}} \text{Fe vapor} \dots (90).$

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

- (1) Mc Graw Hill Encyclopedia of Science and Technology. 10. 223-226. Mc Graw-Hill Book Co. Inc. U.S.A. (1960).
- (2) Encyclopedia of Chemical Technology. 15. 495-550. John Wiley & Sons Inc. U.S.A. (1963).
- (3) Kirilova, D. and Rafailova, M. Khim. i Ind. 33. 11-15. Bulg. (1961).
- (4) Comercial Minera, S.A. 194, 886. Span. (1951).
- (5) Mueller, E.J. Consideration of color formation from the chemical Viewpoint. 20, 170, 3. U.S.A. (1948).
- (6) Nobuoka S.; Nagae, A.; Ado, K. and Niakaido, T. Kogyo Kagaku Zasshi. 64, 4, 412-16. Japan. (1963).
- (7) Faberfabriken Bayer A. 1, 162, 339. Ger. (1964).
- (8) Northern Pigment Co. Ltd. Can. 689, 711. U.S.A. (1962).
- (9) Northern Pigment Co. Ltd. Can. 869, 713. U.S.A. (1964).
- (10) Compagnie de Saint. Gobain. 612, 361. Belg. (1962).
- (11) Budapesti Kénsavgyar. 149, 523. Hung. (1962).
- (12) S.A. Malkin. Lakokasochnye Materialy i ikh Primenenie. 4, 56-60. U.S.S.R. (1963).
- (13) Compagnie de Saint-Gobain. 1, 314-526. Fr. (1963).
- (14) Tibor Hofler and Karoly Papp. 147, 325. Hung. (1960).
- (15) Ref. de Zh., Khim. 1962, Abstr. No. 15. P. 241.
- (16) Bickle, T. and Polinszky, K. Koloriszt. Ertesito. 7(3-4). 120-6. Hung. (1965).
- (17) Gyula, F.; Pal, K.; De Jonge, J. Proc. Int. Symp. Fluid. 669-75. Eng. (1967).
- (18) Alvarez, A.E. and Rafael, J. 10(11), 530-3. Span. (1963).
- (19) J. Poliskin Chem. Ingr. Tech. 38(7), 737-9. Ger. (1966).
- (20) V.E.B. Kali Chemie. 1, 437, 955. Fr. (1966).
- (21) Lele, V.N. Chem. Age India. 19(12), 1164-6. Eng. (1968).
- (22) Krinov; Stanley, M. 1, 144, 050. Eng. (1969).

- (23) Polinsky, K. Zh. Prikl. Khim. 42(2). 272-6. U.S.S.R. (1969).
- (24) Brixner, L.H. 3, 471, 258. U.S.A. (1969).
- (25) Ku, K; Mataemou, O.; Shigerie, S. 70. 12, 582. Japan: (1970).
- (26) Setz, M; Bellefontain. Offen 1803, 637. Ger. (1970).
- (27) Gusatu, N.; Rogoz, I. Stanescu, Gelu, Getia, Getia Virgil. 54, 043. Rom. (1970).
- (28) Ratcliffe, E. Offen. 1, 958, 977. Ger. (1970).
- (29) Balek, V. Chem.Prim. 20(8), 357-62. Czech. (1970).
- (30) Fitton, J.G.; Gill; R.C.O. Geochim. Cosmochim. Acta. 34(4). 518-24. Eng. (1970).
- (31) Melankholin, N.M.. Zapiski Vserossiiskogo. Mineral Raw Materials. 75, 89-93. Chem. Zentr. Russian Zone Ed. U.S.S.R. (1948).
- (32) Ryumin, V.P. 134, 786. U.S.S.R. (1961).
- (33) Ryumin V.P. Zh. Uses. Khim. Obshchestva im. D.I. Mendeleev. 7, 591. U.S.S.R. (1962).
- (34) V.P. Ryumin Lakokrasochnye Materialy i ikh Primenenie. (6), 53-6. U.S.S.R. (1963).
- (35) Kurgaev, E.F. Kolloid. Zhur. 19, 72-7. U.S.S.R. (1957).
- (36) Webster, H.E. 2, 917, 400. U.S.A. (1959).
- (37) Ampex. Corp. Neth. Appl. 6, 413, 405. U.S.A. (1965).
- (38) Magdanz, H.; Hering, I.; Berger, K. and Hartmann W. 54, 749. Ger. (east). (1967).
- (39) Deutsche Gold und Silber Scheideanstalt vorm Roessler. 965, 466. Brit. (1964).
- (40) Reiner, G.M. Atti. Congr. Intern. Materie. Plastiche. 14, 360-8. Ital. (1962).
- (41) Woernle, A.K. S.P.E. J. 16, 535-44. U.S.A. (1962).
- (42) Bianchi, G. and Songa, T. Met. 54, 53-8. Ital. (1962).
- (43) Keane, J.D. and Bigoi, J. Am. Chem Soc., Dev. Paint, Plas



- tics, Printing, Ink. Reprint 18, No. 2, 332-42. (1958).
- (44) Guruviah, S.J. Oil Colour Chem. Ass. 53(8), 669-79 Eng. (1970).
- (45) Nassber; B. Amer. Paint. J. 54(53), 68-73, 76-77, 80-81. Eng. (1970).
- (46) Svoboda, M; Knappek, B. and Smrckova, J. Lakokrasochnye Materialy i ikh Primenenie. 3. 44-46. U.S.S.R. (1965).
- (47) CIBA Ltd. Brit. 830, 749. Eng. (1960).
- (48) Badische Anilin & Soda- Fabrick. A. 1, 224-438. Ger. (1966).
- (49) Lushpaeva, P.P. Izv. Uysch. Vchela. Zaved. Stroit. Arkhi tekt. 12(10), 170-2. U.S.S.R. (1969)
- (50) Instytut Przemyslu Organicznego. 52, 980. Pol. (1967).
- (51) Takahashi, T.; Masaki, E. and Osada M. Inatsu Kyoku Kenkyusho Hokoku. 2, 37-50. Japan. (1964).
- (52) Compagnie Generale d' Automatisme. Brit. 1, 199, 961. Eng. (1970).
- (53) Perkins, R.B. 3, 207, 622. U.S.A. (1965).
- (54) Allied Chemical Corp. Brit. 1, 191, 997. Eng. (1970).
- (55) Biondi, C. 482, 551. Ital. (1953).
- (56) Schweter, W; Schmidt, R.; Krueger, J.; Heinrich, G.; Hartmann, W.; Marschalik, H.; Streller, R. and Feldmann, I. 57, 054. Ger. (East). (1967).
- (57) Flaschka, H. Farben, Lacke, Anstrichstoffe. 4, 210-11. Ger. (1950).
- (58) Malevannyi, V.A.. Lakokrasochnye Materialy i ikh Primeng nie. 5. 48-50. Ger. (1963).
- (59) Reidered, J. Deut, Farben-Z. 23(12), 569-77. Ger. (1969)
- (60) Grady O.; Brockris, W.E.. Chem. Phys. Lett. 5(2), 116. Eng. (1970).
- (61) Balek, V.; Figar, J. Farke Lack. 76(5), 453-60. Ger. (1970).

- (62) Ghanem, N.A.; Oussa, A.R.; Girgis, B.S. Farbe Lack. 75(9). 839-44. Ger. (1969).
- (63) Barrio G., A.; 13(143). 31-4. Span. (1968).
- (64) F. Hund. Chem. Ingr, Tech. 38(4), 46-54. Dut. (1967).
- (65) Kresse, P. Verfkroniek. 40(2), 47-54. Dut. (1967)
- (66) Kanehiro, T.; Nagae, A.; Ado, K. and Nobuoka, S. Osaka Kogyo Gyutsu Shikensho Kiho. 17(1). 31-6. Japan. (1966).
- (67) Leli, V.N. Chem. Age. 19(12), 1164-6. Eng. (1968).
- (68) Davydova, E.V.; Tolstaya, S.N.; Nikulina, K.N.; Mazarenko, Z.P. Lakokrasoch. Mater Ikh. Primen. 5. 12-14. U.S.S.R. (1968).
- (69) Paint & Varnish Production Club. Mc Conaghie, H.A. et al. Offic. Deg., Federation Paint & Varnish Clubs. 29. 1144-52. (1957).
- (70). Kronstein, M. and Treade M. Paint Varnish Production. 48, No. 2, 50-1, 82-3. U.S.A. (1958).
- (71) Upenskaya, I.L.N.; Bergman, A.G. and Rudin, Y. Zhur Priklad. Khim. 28. 1006-9. U.S.S.R. (1955).
- (72) Upenskaya, L.N.; Girenko, A.K. and Ostrikov, M.S. Zhur. Preklad. Khim. 27. 1061-4. U.S.S.R. (1956).
- (73) Suryanarayana, N.P.; Yaseen, M.; and Aggarawal, J.S. Paint Technol. 31(11). 18, 20-3. Eng. (1967).
- (74) Kresse, P. Ind. Vernice 18(6), 157-64. Ital. (1964).
- (75) Kresse, P. Australasian Corrosion. 8(2). 15-21. Eng. (1964).
- (76) J. Appl. Chem. 14(8). 11-207. (1964)
- (77) Kresse, P. Farbe Lack. 69. 255-60. Ger. (1963).
- (78) Oyaluc, Y.; Kawai, H. and Nakanishi, Y. Shikizai Kyohai-shi. 37(4), 138-42. Japan. (1964).

- (79) Buttingol, V.J. Paint Technol. 40(526), 479-93. Eng. (1968).
- (80) Huettmann, E.; Peter, I. And Harder, V. Farbe Lack. 73(12), 111-14. Ger. (1967).
- (81) Wagner, E.F. Fette, Seifen. Anstrichmittel. 67(5), 355-64. Ger. (1965).
- (82) Wagner, E.f. Fette, Seifen, Anstrichmittel. 66(9), 696-9. Ger. (1964).
- (83) Yabko, B.M. and Mikhailov, N.V. Kolloidn Zh. 25(2), 260-8 U.S.S.R. (1963).
- (84) Weidner, G.L. Office Deg. J. Paint. Technol. Eng. 37(490), Pt. 1, 1351-70. Eng. (1965).
- (85) Indeiken, E.A.; Ermilov, P.I. Uch. Zap. Yaroslav. Tekhnol. Inst. 9, 245-51. U.S.S.R. (1966).
- (86) Heinle, K. Deut. Farben Z. 11, 217-26. Ger. (1957).
- (87) Voet, A. and Suriani, L.R. J. Colloid Sci. 6, 155-61. U.S.A. (1951).
- (88) Voet, A. J. Phys. & Colloid Chem. 51, 1037-63. (1947).
- (89) D.A.G. Bruggeman Am. Physik. 24, 636-64. U.S.A. (1935).
- (90) Bargalló, M. Tratado de Química Inorgánica Fundamental y Sistemática, I, 125-36. Ed. Porrúa. México, D.F. (1962).