

**UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA DE MEXICO**  
**FACULTAD DE QUIMICA**

---



PROYECTO DE PLANTA PILOTO PARA LA OBTEN-  
CION DE PIGMENTO ROJO POR PRECIPITACION  
DE OXIDO FERRICO.

202

**T E S I S**

QUE PARA OBTENER EL TITULO DE  
INGENIERO QUIMICO  
P R E S E N T A

**JOSE MA. GOMEZ VILLASEÑOR**

México, D. F.

1976



Universidad Nacional  
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

**Biblioteca Central**



**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.

CLAS Yes II

1976

119

205



QUIMICA

Jurado asignado originalmente según el tema:

PRESIDENTE Prof. : GUILLERMO CARSOLO PACHECO  
VOCAL " : ERNESTO RIOS MONTERO  
SECRETARIO " : GILBERTO F. VILLELA  
1er. SUPLENTE " : CARLOS DOORMAN MONTERO  
2°. SUPLENTE " : MARIO RAMIREZ Y OTERO

Sitio donde se desarrolló el tema:

Hako Mexicana, S. A.

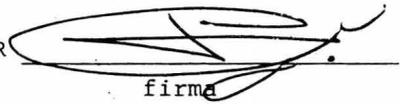
Sta. Mónica, Edo. de México

De Mateo y Cía., S. A. de C. V.

Zumpango, Edo. de México

Sustentante:

JOSE MA. GOMEZ VILLASEÑOR



firma

Asesor del tema:

ING. GILBERTO F. VILLELA



firma

Con todo cariño  
a mi esposa  
por su apoyo constante

Con eterna gratitud  
a mis padres y hermanos  
que tanto me han ayudado

Al Ing. Juan Manuel Zurita  
y su esposa, por la confianza  
tenida en mí

A mis familiares, amigos  
y maestros

Al Ing. Fernando Barrutia P.  
por su gran ayuda y orientación  
en mi vida profesional

Agradezco al Ing. Gilberto  
F. Villela, la dirección  
del presente trabajo

# I N D I C E

	PAG.
I.- INTRODUCCION.	1
II.- GENERALIDADES.	3
1.- Antecedentes Históricos	3
2.- Estado Natural	4
3.- Clasificación de los Pigmentos de Oxido de Hierro.	7
III.- METODOS TRADICIONALES PARA LA OBTEN-- CION DE PIGMENTOS DE OXIDO DE HIERRO.	9
IV.- PROCESO DE OBTENCION DE OXIDO FERRICO DESHIDRATADO POR PRECIPITACION.	13
1.- Descripción General	13
2.- Materias Primas	17
3.- Experimentación en el Laboratorio	20
4.- Planta Piloto	49
V.- PRODUCTO TERMINADO.	71
1.- Propiedades Físicas y Químicas	71
2.- Usos.	73
VI.- CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES.	76
1.- Tecnológicas	76
2.- Económicas	79
VII.- BIBLIOGRAFIA.	85

## I.- INTRODUCCION.

En este trabajo se presenta un estudio teórico y experimental para obtener por precipitación, pigmento rojo de óxido --- férrico.

El análisis de este diseño experimental, puede resultar -- valioso para determinar las ventajas sobre los métodos tradi-- cionales para producir pigmento rojo de óxido de hierro, ya -- que ofrece tanto calidad del producto como economía en su pro-- ducción; lo que podría dar lugar a la realización de un proyec-- to a nivel industrial.

Dentro de los objetivos que se persiguen con esta tesis, -- se pueden enumerar entre otros:

El diseño de un proceso para la produc-- ción de pigmento rojo de óxido de hierro, sin la fase de calci-- nación; lograr un proceso en el cual se pueda controlar fáci-- lmente el tono, sin tener que hacer mezclas de lotes con distin-- tas características para poder llegar al tipo de pigmento de -- uso comercial, en pocas palabras, obtener un producto con uni-- formidad en su color.

La producción de un nuevo pigmento que tenga mejores propiedades, tales como: menor residuo en malla, más alto grado de pureza en óxido férrico, baja absorción de -- aceite, mayor poder colorante y cubriente, mayor brillantez.

Con todas estas mejorías, este producto tendrá gran futuro, por lo que irá desplazando paulatinamente a los obtenidos por otros métodos.

A lo largo de esta tesis se corroborará con resultados -- palpables los objetivos señalados anteriormente.

## II.- GENERALIDADES

### 1.- ANTECEDENTES HISTORICOS.

La historia está imborrablemente descrita en paredes de cuevas, y en la alfarería del hombre prehistórico, quien se sentía atraído por la brillantez del óxido de hierro. Uno de los ejemplos clásicos, es la figura de un bisón coloreado con rojo y ocre, pintado en las paredes de una cueva que se localiza cerca de Altamira, España, que fué descubierta en 1880, y se cree que pertenece al período helénico de 1600 años A. C.

Las pinturas de las pirámides Egipcias y Romanas realizadas con rojo pompeya (óxido férrico y arcilla), son un ejemplo palpable de la resistencia que tienen estos pigmentos, -- tanto a las inclemencias del tiempo como al paso de los años.

En la antigüedad fué empleado también como medicamento y en el siglo VIII se le conocía con el nombre de "Crocus Martis".

Scheele y Proust, precisaron a fines del siglo XVIII la diferencia que existe entre los diversos óxidos de hierro, cuya naturaleza fué establecida por Berzelius.

Algunos métodos para obtener óxidos de hierro sintéticos, fueron descubiertos durante la última centuria, y fué en 1835 que R. Phillips inventó el método de recuperación del  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  como subproducto de la obtención del  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  por calentamiento de la caparrosa ( $\text{FeSO}_4$ ) con  $\text{NaCl}$ . El fué el primero en ver la posibilidad del valor comercial para estos productos.

No fué sino hasta principios de este siglo, cuando se ofreció el primer óxido de hierro sintético comercial, entrando

en competencia con los colores de tierra naturales. Durante las últimas décadas, ha habido un incremento considerable en el uso de los pigmentos manufacturados, que han ido desplazando por sus mejores características, físicas y químicas, a los de origen natural.

## 2.- ESTADO NATURAL.

El óxido de hierro ocupa el tercer lugar entre los óxidos más abundantes en la litósfera terrestre, representa el 6.82% del total, y es el que está más distribuido por toda la tierra, en una gran variedad de formas y colores.

En su forma natural se encuentra generalmente en combinación con sílice, aluminio, calcio, magnesio y compuestos del manganeso.

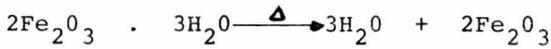
Para que tenga valor como pigmento, el mineral debe tener un color amarillo agradable, café, rojo o negro, y debe estar libre de impurezas contaminantes. Los minerales de hierro -- que se usan en la manufactura de hierro metálico y que tienen un alto contenido de hierro puro, no son aceptables para la producción de pigmentos, en la mayoría de los casos. Por lo tanto, se tiene que hacer una buena selección de los yacimientos, para que puedan ser costeables y de buena calidad como pigmento.

Todos los pigmentos de óxido de hierro naturales son procesados a partir de uno de estos cinco tipos de minerales de hierro:

Hematita, magnetita, siderita, limonita y pirita.

Estos cinco minerales están descritos brevemente a continuación, con respecto a sus propiedades, forma de cristalización y origen:

A) Hematitas.-

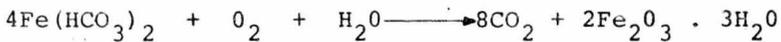


Son esencialmente óxido de hierro:  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  y son comúnmente conocidas como mineral de hierro especular, mineral fósil, hematita roja y como "Haimae" que significa sangre y que fue referida por Theophrastus en sus escritos de alrededor de 325 años A.C.

Se cree que los minerales de hematitas tuvieron su origen en aguas cargadas de sales ferrosas en solución, que al pasar lo por la piedra caliza, se formó carbonato ferroso; el cual mediante una lenta oxidación y bajo la influencia del calor, formó óxido férrico anhidro.

Su forma de cristalización es trigonal. Su gravedad específica es cerca de 5.0 y su índice de refracción de 2.95.

B) Limonitas.



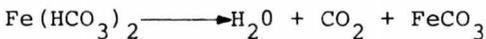
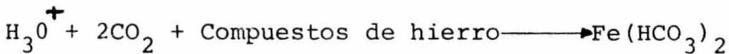
Son óxido férrico hidratado:  $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  y son conocidas generalmente como hematitas café oscuro y ocre, variando su color desde café oscuro hasta amarillo claro.

El origen de este nombre viene del griego "Leimon" que --

significa pasto. Existe una amplia variedad en su composición y estructura. Algunas son suaves, parecidas a la plastilina, - otras porosas y compactas.

El óxido férrico hidratado puro, generalmente tiene su forma de cristalización orto-rómbica. Su gravedad específica -- varía desde 3.6 hasta 4.3, y tiene un índice de refracción de 2.37.

C) Sideritas.



El grupo de minerales sideritas, son principalmente carbonato ferroso:  $\text{FeCO}_3$  y varía en color de café claro a café oscuro. La forma más común que presenta es la de un mineral de hierro, con forma de cristalización hexagonal. Estos minerales fueron formados por desplazamiento molecular del carbonato de calcio, por la infiltración de aguas cargadas de hierro.

El carbonato ferroso tiene una gravedad específica de 3.7- a 3.9, y un índice de refracción de 1.876.

Este mineral no se usa en forma de carbonato ferroso, como pigmento, sino que se calcina en una atmósfera oxigenada para formar óxido férrico.

D) Magnetitas.

Son óxido ferroso férrico:  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  y su nombre se deriva de "Magnesia" que es un distrito de Thessaly, donde dicho mineral fué descubierto. Su formación se debe a la reducción parcial, de minerales férricos.

La magnetita tiene una gravedad específica de alrededor - de 5.0 y un índice de refracción de 2.44. Generalmente aparece dentro de los sistemas de cristalización de octaedro y dodecaedro.

E) Pirritas.

Las pirritas:  $\text{FeS}_2$ , están constituidas principalmente por sulfuro de hierro, derivan su nombre de la palabra griega que significa fuego. Generalmente son de color negro café. Geológicamente se formó por la acción de reducción, o por la acción de materias orgánicas en aguas cargadas de sulfato de hierro, o bien pudo haberse formado durante erupciones volcánicas. Sin duda, la pirita es uno de los principales minerales para la formación de sideritas y limonitas por la acción del anhídrido carbónico y el oxígeno.

Las pirritas cristalizadas son tanto cúbicas como dodecaedras pentagonales. Tienen una gravedad específica de 4.95 -- a 5.10.

Para poder ser usadas como pigmentos, las pirritas tienen que ser calcinadas para que liberen azufre.

3.- CLASIFICACION DE PIGMENTOS DE OXIDO DE HIERRO.

Es conveniente hacer una clasificación de dichos pigmentos, para tener una idea global de los mismos y determinar en cual grupo queda el rojo precipitado, que es el que se investiga en esta tesis. Dentro de la división de los pigmentos de óxido de hierro, se pueden arreglar cuatro grupos, basándose en su color, y cada uno de éstos a su vez está dividido -- según su origen:

A) Pigmentos de Óxido de hierro amarillos.

a) Origen natural.

- 1.- Ocre francés.
- 2.- Ocre doméstico.
- 3.- Sienna crudo italiano.
- 4.- Sienna crudo doméstico.
- 5.- Oxido amarillo natural.

b) Origen sintético.

- 1.- Oxido de hierro amarillo hidratado.

B) Pigmentos de Óxido de hierro cafés.

a) Origen natural.

- 1.- Pardo obscuro crudo.
- 2.- Pardo obscuro quemado.
- 3.- Cafés metálicos.
- 4.- Cafés Van Dick.

b) Origen sintético.

- 1.- Precipitados de sales de hierro.
- 2.- Mezclas de rojo, amarillo y negro sintéticos.

C) Pigmentos de Óxido de hierro rojos.

a) Origen natural.

- 1.- Magnetita.

b) Origen sintético.

- 1.- Oxido negro precipitado.

III.- METODOS TRADICIONALES PARA LA OBTENCION  
DE PIGMENTO ROJO DE OXIDO DE HIERRO.

En este capítulo se expondrán los principales métodos utilizados en la producción de pigmentos de óxido de hierro rojo, para poder hacer posteriormente un análisis comparativo con - el proceso que se propone en este trabajo, que consiste en la obtención directa del pigmento por precipitación.

Estos pigmentos se han producido comercialmente por:

- 1.- Calcinación de la caparrosa o sulfato ferroso:  $\text{FeSO}_4$
- 2.- Oxidación de soluciones alcalinas de hidróxido de --- hierro a temperaturas muy altas.
- 3.- Mezcla de sales de hierro con mate-rias alcalinas en -- estado sólido, seguido por la calcinación de las mez- clas.
- 4.- Calcinación del pigmento amarillo:  $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$  obte- nido por precipitación.

Los tres primeros procesos son poco utilizados en la ac- tualidad, debido a que unos presentan baja pureza y otros más alto costo de fabricación; por lo que el proceso de calcina- ción del pigmento amarillo, es el más usado. Por tanto, en - este último proceso se entrará en más detalles para hacer pos- teriormente una comparación con el proceso propuesto, y poder obtener en esta forma las conclusiones pertinentes.

Se puede describir este proceso de la siguiente manera:

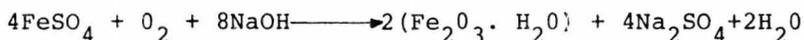
El primer paso consiste en la preparación de la semilla o "Starter", por vía húmeda, para lo cual se emplea un reactor-

de material inoxidable que tenga entrada de aire para la oxidación, y además agitación mecánica para hacer más rápida y homogénea la reacción; por otra parte conviene mantener la temperatura aproximadamente a 30°C.

Las materias primas que se utilizan para la obtención de la semilla son:

Sosa cáustica (NaOH) y sulfato ferroso, ya sea en solución:  $\text{FeSO}_4$ , ó cristalizado:  $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  agregándolos en el reactor, en cantidades estequiométricas, con un exceso de sulfato ferroso.

La reacción que se lleva a cabo es como sigue:



El paso de la formación del "Starter", es el más crítico en la manufactura del pigmento, ya que de él depende el tono que adquirirá en los reactores empacados, y en él se encuentran en equilibrio, el óxido férrico monohidratado y el hidróxido férrico:

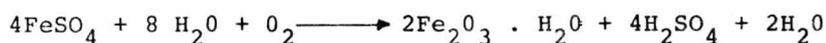


En la etapa de formación del "Starter", éste pasa por una serie de cambios sucesivos de color: azul, verde, café amarillento, y finalmente amarillo naranja. Por estas variaciones se puede decir que no hay estabilidad del producto, ya que se encuentra en estado reversible y coloidal, por lo tanto no tiene propiedades de pigmento.

En estas condiciones el "Starter", con un exceso de sulfato ferroso del orden de 10g/l, se pasa a reactores empacados-

con lámina de hierro y provistos con una fuente de oxidación, para lo cual se alimenta de aire, por medio de sopladores y se calienta a base de vapor, manteniendo una temperatura entre 65°C y 75°C, para que la reacción se desplace del lado del óxido de hierro monohidratado que al ir reaccionando con el hierro metálico, el cristal que en un principio tenía forma coloidal irá aumentando de tamaño y a medida que esto pase, irá cambiando de color amarillo claro a colores amarillo obscuro.

En el reactor, el exceso de sulfato ferroso, reacciona con el hierro y el aire de la siguiente forma:



a su vez el ácido sulfúrico formado, ataca al hierro, formando sulfato ferroso:

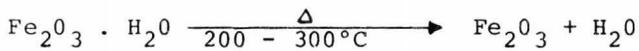


Completándose así un ciclo, que terminará cuando reaccione todo el exceso de  $\text{FeSO}_4$ , o cuando se eliminen las condiciones de temperatura y aire.

Cuando se llega a tono de amarillo deseado, se conduce la solución a fosas de decantación, donde se le da reposo y se extrae la solución que contiene sulfato ferroso, sulfato de sodio y otras impurezas que pudiera traer el hierro, se sigue lavando con agua hasta eliminar la mayor cantidad de impurezas posible. Ya lavado el producto se pasa a filtración, donde se elimina el agua quedando una pasta con aproximadamente 45% de sólidos, que posteriormente se secan, por medio de

secadores de tunel, o de aspersión, obteniéndose así el pigmento amarillo:  $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ .

En estas condiciones se procede a quitarle la molécula de agua de cristalización al pigmento amarillo por medio de calcinación, ya sea en un horno rotatorio o una mufla, efectuándose la reacción de la manera siguiente:



Obteniéndose de esta manera el pigmento rojo que se microniza en un molino que puede ser de púas, dicho color depende de las características del pigmento amarillo original y de las condiciones de temperatura del calcinador, obteniéndose una gama muy extensa de colores o mejor dicho de tonos.

El color obtenido por el proceso anterior, tiene las siguientes características:

Contenido de $\text{Fe}_2\text{O}_3$ .....	97.5%
Gravedad específica .....	4.5
Retenido en malla 325 .....	menos 1%
Absorción de aceite .....	de 50 a 55%
Poder colorante ( $\text{pie}^2/\text{lb}$ ).....	850
Color .....	varía de claros ligeros a rojos oscuros
Tinte colorante .....	salmón o rojo azulado
Forma de cristalización .....	acicular.

IV.- PROCESO DE OBTENCION DEL OXIDO FERRICO  
DESHIDRATADO POR PRECIPITACION.

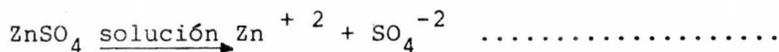
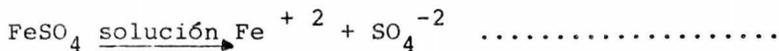
1.- DESCRIPCION GENERAL.

Una vez establecidos, en el capítulo anterior, en términos generales los otros métodos utilizados en la obtención del pigmento rojo de óxido férrico, se procederá a hacer la exposición y desarrollo de la obtención del pigmento por precipitación, que es precisamente el tema de estudio del presente trabajo.

Este producto lleva el nombre de precipitado debido a que se obtiene directamente el  $Fe_2O_3$ , sin tener que hacer uso del paso intermedio que se necesita para la obtención del rojo en los métodos anteriores, que consiste en la formación del pigmento amarillo  $Fe_2O_3 \cdot H_2O$ .

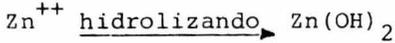
En este proceso para obtener el óxido férrico, es necesaria una oxidación rápida, a fin de evitar la entrada de la molécula de agua en el producto. Para esto es preciso adicionar sulfato de zinc ( $ZnSO_4$ ) que actuará como buffer controlando el pH de la solución.

El sulfato ferroso y el sulfato de zinc, en solución, se disocian de la siguiente forma:



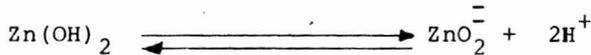
Lo que da lugar a una solución con mayor cantidad de aniones sulfato con respecto a cada uno de los cationes, facilitando así la formación del  $Fe_2O_3$  debido al efecto del ión -

común, además actuará también como solución buffer controlando el pH en la reacción como se muestra en las siguientes --- reacciones:

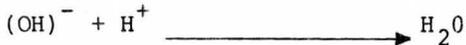
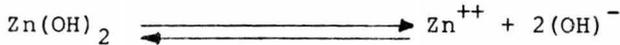


Este compuesto tiene la característica de reaccionar con los protones (H)<sup>+</sup> y los oxhidrilos (OH)<sup>-</sup>, según sea el caso - controlando la acidez de la reacción como se muestra a continuación:

En medio básico:



En medio ácido:



Reaccionando de esta forma se controlará el pH de la solución alrededor del 5.2 que es el pH adecuado para la formación del pigmento.

A) Preparación del "STARTER" o semilla.

Recibe el nombre de "starter" debido a que es la semilla o núcleo iniciador de la reacción, y se encuentra en estado coloidal, siendo el factor más importante en la producción del pigmento, ya que es el núcleo que dará forma y tono a medida que aumente el tamaño del cristal.

La solución de sulfato ferroso y de sulfato de zinc es atacada mediante una base (NaOH) en un reactor con agitación mecánica, dicho ataque se hace agregando paulatinamente solu-

ción de sosa hasta llegar a un pH ácido de 5.2. Este control se realiza extrayendo muestras del reactor y filtrándolas. -- Una gota del filtrado se coloca en una placa de porcelana, a la cual se agregó previamente gotas de solución indicadora -- de ferricianuro de potasio ( $K_3Fe(CN)_6$ ) que nos indicará con una coloración verde intensa si existe sulfato ferroso en --- exceso, y en este caso debemos seguir adicionando solución de sosa, poco a poco, hasta que reaccione el filtrado de la muestra con el indicador, dando una ligera coloración verdosa, -- que nos dará la pauta para encontrar el punto de equivalencia. Al llegar a este punto se pone a funcionar el soplador, que - nos proporcionará el aire de oxidación para que se lleve a cabo la reacción siguiente:



La solución que en un principio era azul claro, se volverá azul oscuro y finalmente café rojizo. En el momento del cambio se abre la entrada de vapor para calentar la semilla, - se cierra la alimentación de aire, siguiéndose con la agitación mecánica hasta llegar a una temperatura superior a los - 65°C.

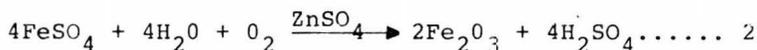
En estas condiciones el óxido férrico no tiene propiedades de pigmento, ya que se encuentra en un estado coloidal.

#### B) Oxidación en el reactor empacado.

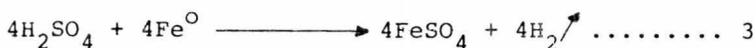
Este reactor se encuentra precalentado para recibir en -- condiciones semejantes de temperatura a la semilla. Este --- reactor se encontrará provisto de una entrada de aire para -- oxidación y otra de vapor directo, teniendo un diseño especial que trataré más adelante, el reactor se encuentra empacado

do con hojalata de hierro que reaccionará con la solución.

A la semilla colocada en el reactor empacado, se le agrega un exceso de  $\text{FeSO}_4$  del orden de 10g/l que reaccionará de la siguiente forma:



En esta reacción se obtiene ácido sulfúrico, que a su vez atacará al hierro metálico así:



Produciendo nuevamente sulfato ferroso, que reaccionará con el agua y el oxígeno como lo muestra la reacción no. 2 produciéndose así el pigmento de óxido férrico.

Es importante mantener un exceso de sulfato ferroso en la solución aproximadamente de 8 a 15g/l, para que la reacción sea continua y cíclica, como se demuestra en las ecuaciones 2 y 3 ya que al irse agotando éste, la reacción se llevaría a cabo más lentamente.

En estas condiciones el "starter" que en un principio era coloide, irá aumentando de tamaño, y al ir sucediendo esto, irá pasando también de rojo claro a tonos más oscuros. Una vez obtenido el tono deseado, se conduce el producto a fosas de sedimentación, en donde se le extraerá el agua que contiene impurezas solubles de los subproductos como son el sulfato de sodio y el sulfato ferroso, así como sustancias extrañas de menor densidad que el agua, que puedan haber tenido las materias primas; se continúa con un sistema de lavados, mediante una celda donde entran en forma de "Y" las corrientes, ---

tanto del producto, como del agua, teniendo dicha celda un sistema de agitación y derrame. Una vez pasado a la celda, el pigmento se deja decantar, y se vuelve a extraer la solución. Dicha operación se lleva a cabo, las veces que sea necesario para eliminar la mayor cantidad de impurezas.

El pigmento ya lavado es pasado a filtración, donde se le quita la mayor cantidad de solución posible, para posteriormente secarlo, micronizarlo y envasarlo.

## 2.- MATERIAS PRIMAS.

Habiendo visto en el tema anterior el método de preparación y especificando las reacciones entre las materias primas, en esta parte se señalan las conveniencias para su selección.

### A) Hierro.

Se utiliza hojalata, por su más bajo costo, y por la recuperación económica que se puede obtener de la extracción del estaño. Este puede provenir de los desperdicios de fábricas de bote, corcholatas, latas alcoholeras, o de recortes de hojalata de talleres de troquelado.

Dado que el estaño debe ser separado de la hojalata para poder llevar a cabo más eficientemente la reacción, y que por otro lado, el estaño contribuye en forma importante a la economía del proceso.

La hojalata se puede clasificar de acuerdo con su facilidad de desestañado y la cantidad de estaño que puede obtenerse de ella.:

- I) Hojalata de inmersión.- Es la clase más conveniente, ya que contiene hasta un 1% de estaño.
- II) Hojalata electrolítica de primera.- Contiene aproximadamente un 0.5% de estaño.
- III) Hojalata electrolítica de segunda.- Contiene un 0.3 a un 0.01% de estaño.

La hojalata también se puede clasificar por su facilidad de desestañado, siendo la mejor la que no contiene ninguna clase de lacas o litografías, ya que a estas últimas se les debe dar más tiempo de reacción y ensucian el pigmento en los reactores, por lo cual se debe procurar usar lo menos posible.

Lo que se debe evitar definitivamente es la mezcla de aluminio con hierro, que es el caso de los botes cervecedores; ya que el aluminio además de consumir el electrolito del desestañado, causa al contacto con éste, desprendimiento de hidrógeno con riesgo de explosión o incendio. Los restos de aluminio que quedan al ser disueltos en ácido sulfúrico para formar sulfato ferroso, consume parte de este reactivo.

En caso de necesidad se puede usar en vez de hojalata, recortes de lámina negra, rebaba de torno, fleje de acero, hojalata desestañada, e incluso recortes de lámina galvanizada.

A todos estos materiales, se les debe dar un tratamiento previo de desengrasado, usando para ello el mismo equipo de desestañado con la ayuda de sosa y electrólisis simultáneamente, así mismo se quita también el zinc de la lámina galvanizada.

Las materias primas anteriores tienen el inconveniente -- de:

Un mayor costo que la hojalata, ya que de ésta se puede - obtener un subproducto valioso que es el estaño, llegándose a recuperar hasta un 30% del costo de esta materia prima, al -- vender el estaño obtenido.

Las maniobras, gastos de electrolitos, reactivos, etc., - son un poco más elevados. Por las razones antes expuestas, - sólo en casos especiales es justificable el uso de estos subs<sub>titutos</sub>, en vez de hojalata.

B) Acido Sulfúrico.

Se usa generalmente ácido al 86% de concentración. En ca<sub>so</sub> de no poderse conseguir este ácido a dicha concentración, - se usará ácido sulfúrico de 98%, teniendo éste el inconvenien<sub>te</sub> de su más alto costo.

C) Sosa Cáustica.

Es más común usar solución de sosa cáustica de 40% en pe<sub>so</sub>. En caso de no estar a disposición, podría ser substitui<sub>da</sub> por sosa de 50% grado rayón, la cual es mucho más costosa. También podría utilizarse sosa de lentejas o escamas, pero a ésta se une el inconveniente de su costo substancialmente más alto, que el de la sosa de 40% o la del 50%, el peligro de su manejo, y las maniobras que implica su disolución.

D) Sulfato de Zinc.

Este producto debe ser utilizado con un alto grado de pu<sub>reza</sub>, alrededor del 98%, exento de aluminio, características- que ofrece este producto en el mercado nacional por lo que no

presenta ningún inconveniente para su selección. Esta materia prima pura se utiliza como buffer. Se compra en costales que contienen el producto en forma de cristales de alto grado de pureza.

### 3.- EXPERIMENTACION EN EL LABORATORIO.

Una vez establecido en los puntos anteriores el método de preparación del pigmento que se estudiará en esta tesis, así como las características de las materias primas utilizadas en dicho proceso, ahora se hará una explicación del trabajo realizado en el laboratorio, considerando el control de las materias primas usadas, en las experiencias obtenidas al llevar a cabo la obtención del pigmento, así como la interpretación, tanto de las reacciones como de los fenómenos que tienen lugar en esta elaboración.

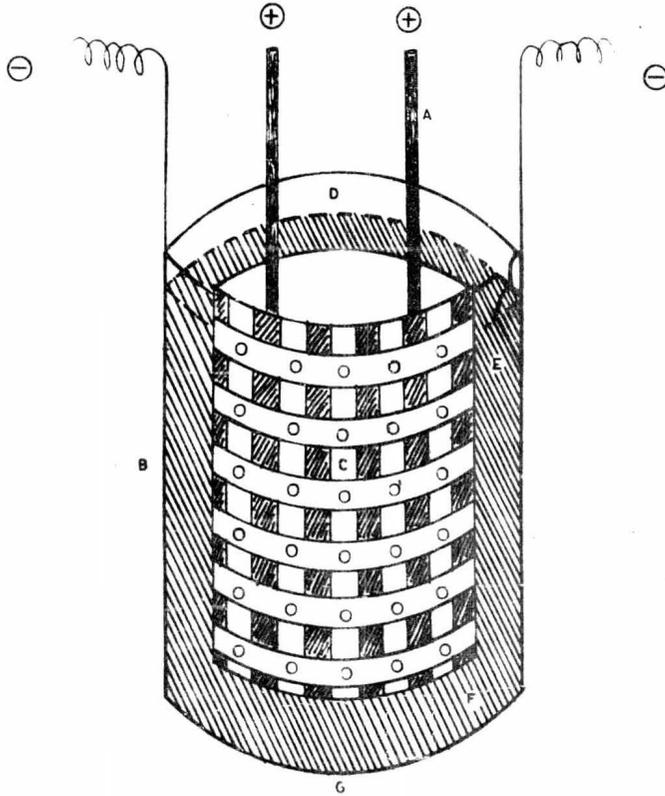
#### A) Control de materias primas.

Para tener un buen control de calidad y poder hacer la elección entre las materias primas factibles, la que sea más adecuada, económica y técnicamente en el proceso, es necesario hacer un análisis físico-químico de las materias que intervienen en dicho proceso.

En el análisis de la hojalata se tomaron muestras de ésta, según su clasificación dependiendo de los proveedores: hojalata estañada por inmersión, hojalata estañada electrolítica de primera y hojalata estañada electrolítica de segunda. Estas muestras se pesan previamente debiendo pesar aproximadamente 300gr, y se colocan empacadas dentro de una canasta construi-

da con solera de acero, que se introduce en un recipiente de acero de aproximadamente 41ts. que contiene solución de sosa como electrolito, con una concentración de 100g/l, a una temperatura de 90°C, conectado a una fuente de poder que nos proporcione una corriente de 2 volts y 15.2 amperes, estando conectado al cátodo el recipiente de acero, en tanto que el ánodo estará conectado a la canasta que contiene la hojalata por desestañar. Se debe cuidar que tanto la canasta como el hierro que contiene, no haga contacto con las paredes, ya que esto produciría un corto. La intensidad de corriente necesaria para operar la celda electrolítica es de 0.85 a 1.3 amperes/dm<sup>2</sup>, por lo que para nuestro recipiente de 41ts., tomando en cuenta la superficie disponible lateral y la base del mismo, nos da una superficie total de cátodos de 12.67 dm<sup>2</sup>. Por lo que si utilizamos una intensidad de corriente de 1.2 amp/dm<sup>2</sup>, tendremos que vamos a necesitar 15.3 amperes en nuestra celda, como se ve en el diagrama #1 y en los cálculos siguientes.

DIAGRAMA No.1  
EQUIPO DE DESESTAÑO  
ELECTROLITICO  
A  
NIVEL  
LABORATORIO



- |                                   |  |
|-----------------------------------|--|
| A) Catodo conductores<br>de cobre | D) Diametro 15cm.  |
| B) Altura 23 cm.                  | E) Solucion NaOH<br>100 g/l                                      |
| C) Canasta                        | F) Anodo donde se deposita<br>Hierro por desestano el Sn de Acer |
|                                   | G) Temperatura 90°C  |

Cálculo del amperaje necesario:

Superficie del recipiente ánodo:

$$\text{Sup. lateral } \pi Dh = 3.14 \times 15 \text{ cm.} \times 23 \text{ cm.} = 1090 \text{ cm}^2 = 10.9 \text{ dm}^2.$$

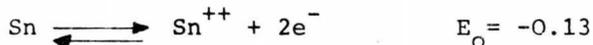
$$\text{Sup. base } \pi r^2 = 3.14 \times (7.5 \text{ cm.})^2 = 177 \text{ cm}^2 = 1.77 \text{ dm}^2.$$

$$\text{Sup. total} = 12.67 \text{ dm}^2.$$

$$\text{Tomando: } 1.2 \text{ amp/dm}^2.$$

$$1.2 \text{ amp/dm}^2 \times 12.67 \text{ dm}^2 = 15.2 \text{ amperes.}$$

En estas condiciones el estaño se deposita en el ánodo o sea en las paredes del recipiente; quedando en el cátodo, o sea en la canasta, el hierro libre de estaño. Llevándose a cabo la siguiente reacción electrolítica:



Posteriormente se lava y se seca la hojalata, obteniéndose el porcentaje de estaño por diferencia de pesos.

A continuación tenemos una tabla con las experiencias realizadas para determinar el porcentaje de estaño en hojalata, con posibilidad de recuperar por medio del método electrolítico:

TABLA No. 1

DESESTAÑADO EN MUESTRA DE HOJALATA RECUBIERTA POR INMERSION

EXP.	AMPERES	VOLTS	PESO DE M. HOJALATA ESTAÑADA ( GR. )	PESO DE M. HOJALATA DESESTAÑADA ( GR. )	DIF.	% DE ESTAÑO
1.-	100	2	305.82	302.52	3.30	1.079
2.-	100	2	302.33	298.95	3.38	1.117
3.-	100	2	302.12	299.31	2.81	0.930
4.-	100	2	301.48	298.53	2.95	0.978
5.-	100	2	300.75	297.30	3.45	1.147
PROMEDIO....						1.050

TABLA No. 2

DESESTAÑADO EN MUESTRAS DE HOJALATA CON ESTAÑO ELECTROLITICO DE 1a.

EXP.	AMPERES	VOLTS	PESO DE M. HOJALATA ESTAÑADA ( GR. )	PESO DE M. HOJALATA DESESTAÑADA ( GR. )	DIF.	% DE ESTAÑO
1.-	100	2	301.72	300.42	1.30	0.430
2.-	100	2	303.53	301.99	1.54	0.507
3.-	100	2	299.42	298.02	1.40	0.467
4.-	100	2	301.43	299.96	1.47	0.487
5.-	100	2	304.17	302.62	1.55	0.509
PROMEDIO.....						0.480

TABLA No. 3

DESESTAÑADO DE MUESTRAS DE HOJALATA CON ESTAÑO ELECTROLITICO DE 2a.

EXP.	AMPERES	VOLTS	PESO DE M. HOJALATA ESTAÑADA ( GR. )	PESO DE M. HOJALATA DESESTAÑADA ( GR. )	DIF.	% DE ESTAÑO
1.-	100	2	302.71	301.87	0.84	0.277
2.-	100	2	298.43	297.48	0.95	0.318
3.-	100	2	305.53	304.78	0.75	0.245
4.-	100	2	303.64	302.91	0.73	0.240
5.-	100	2	298.86	298.06	0.80	0.267
PROMEDIO....						0.269

De donde se deduce que el porcentaje de estaño es variable, -- dependiendo del tipo de depósito. Así obtenemos un promedio - de 1.05% en la hojalata de inmersión. 0.480% en la hojalata electrolítica de 1a., y 0.269% en la hojalata electrolítica de 2a.

En el ácido sulfúrico comercial, que se analizó, se encontró - la presencia de pequeñas cantidades de plomo, huellas de arsénico y una cantidad considerable de cloro disuelta en el ácido.

TABLA No. 4

RESULTADO DEL ANALISIS DE ACIDO SULFURICO COMERCIAL  
(SUB/PRODUCTO DEL SECADO DE CLORO)

MUESTRA	DENSIDAD ( G/L )	TEMP. °C.	% DE H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> .	p.p.m. de Cloro disuelto	IMPUREZAS
1.-	1.775	20	84.7	288	Plomo,
2.-	1.762	20	83.3	300	Huellas de
3.-	1.759	20	82.8	308	Arsénico y
4.-	1.772	20	84.3	292	Cloro.
5.-	1.768	20	83.9	295	

La presencia del cloro en el ácido es beneficiosa económicamente, ya que se puede obtener a un precio menor debido a que es un sub-producto del secado de cloro. También lo es técnicamente, ya que el cloro favorece el ataque del ácido al hierro. El análisis efectuado a la sosa cáustica en solución al 40%, reveló la presencia de carbonato de sodio, cloruro de sodio, hierro, y huellas de sulfato de sodio. Los resultados de estos análisis se resumen en la siguiente tabla:

TABLA No. 5

RESULTADOS DEL ANALISIS DE SOLUCION DE SOSA CAUSTICA AL 40%

MUESTRA	DENSIDAD ( G/L )	TEMP. °C.	% DE NaOH	% de Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	% de NaCl	OTRAS IMPUREZAS
1.-	1.432	20	40	0.92	0.82	Se detectó en -
2.-	1.438	20	40	0.90	0.87	todas las mues-
3.-	1.435	20	40	0.88	0.88	tras Fe de
4.-	1.431	20	40	0.91	0.85	35 a 50 p.p.m.
5.-	1.433	20	40	0.91	0.89	Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> huellas

Por último se realizó el análisis respectivo al Sulfato de Zinc, para completar el control de todas las materias primas, que están involucradas en el proceso. El análisis de sulfato de Zinc monohidratado ( $ZnSO_4 \cdot H_2O$ ), arrojó la siguiente información:

TABLA No. 6

RESULTADOS DEL ANALISIS DEL SULFATO DE ZINC MONOHIDRATADO

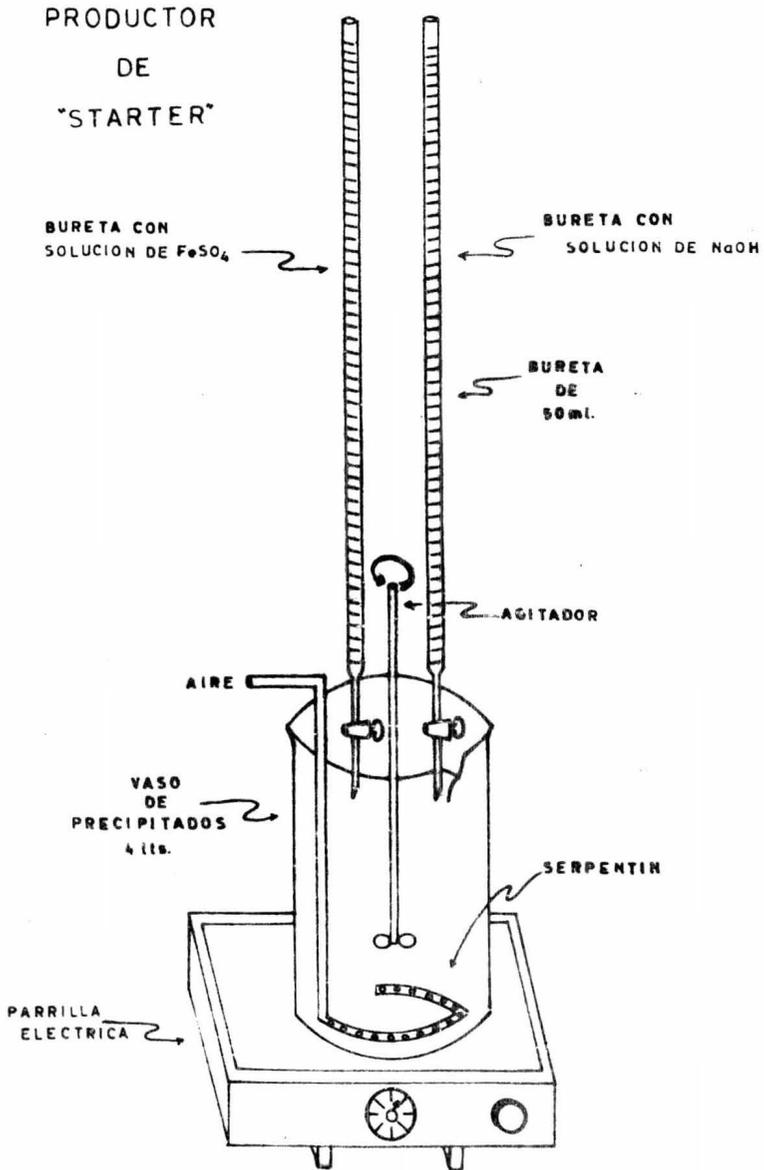
MUESTRA	CONTENIDO DE ZINC	CONTENIDO DE FIERRO	OTRAS IMPUREZAS
1.-	36.7 %	0.13 %	Se detectó
2.-	36.6 %	0.17 %	en todas las
3.-	36.7 %	0.22 %	muestras, ---
4.-	36.6 %	0.12 %	huellas de Cobre,
5.-	36.4 %	0.25 %	Plomo.

B) Equipo utilizado.

Para la producción de starter se utilizó un vaso de precipitación de vidrio refractario de 4 lts., un agitador de revoluciones variables, un arillo de tubo de plomo perforado que se colocó en el fondo del vaso, con el objeto de introducir y lograr una mejor distribución del aire de oxidación, un termómetro, dos buretas, una placa de gotas y una parrilla provista de termostato.

DIAGRAMA No 2

EQUIPO DE LABORATORIO

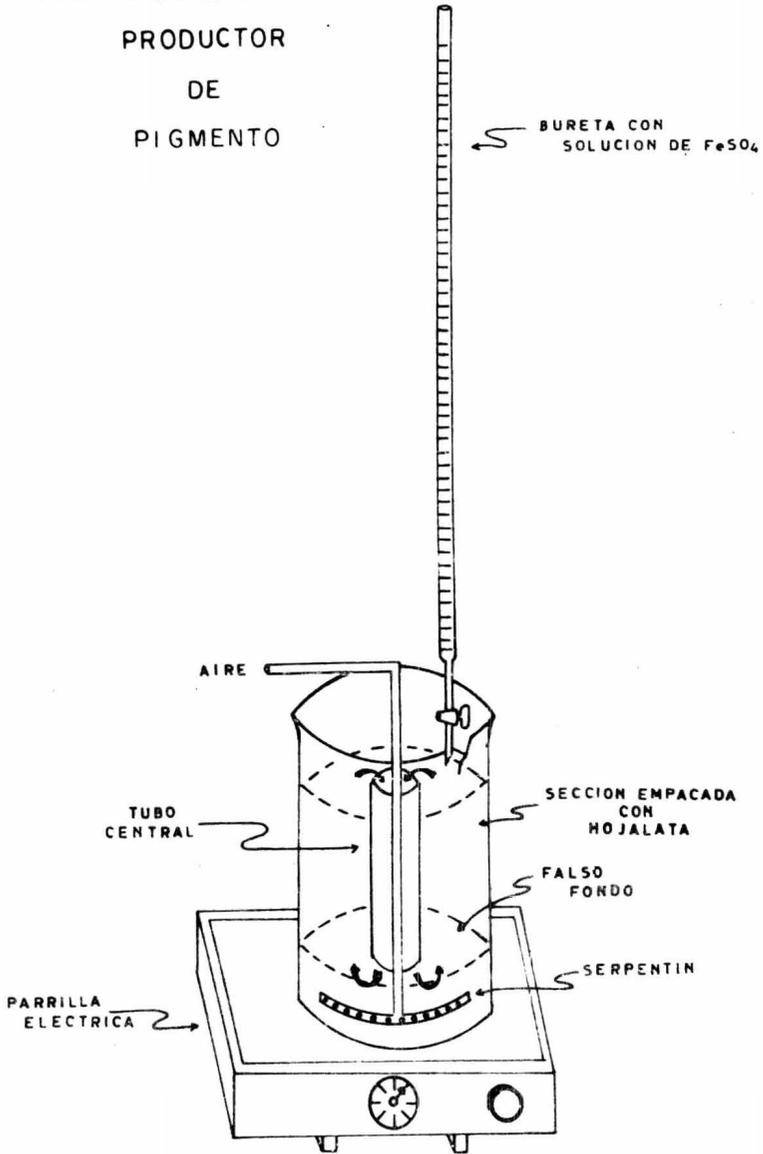


El equipo utilizado en la producción del pigmento es ---  
semejante al anteriormente descrito, con las variantes de --  
que éste no tiene agitación mecánica, sino un dispositivo de  
agitación en forma de cascada, tiene falso fondo, y está em-  
pacado con hierro de hojalata.

En el diagrama no. 3 se muestra este equipo:

DIAGRAMA No.3

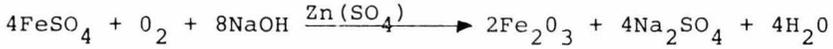
EQUIPO DE LABORATORIO  
PRODUCTOR  
DE  
PIGMENTO



ESC: 1:2

C) Cálculos estequiométricos.

Reacción:



Pesos moleculares:

$$4 (151.8) + 32 + 8 (40) \longrightarrow 2(159.6) + 4(142) + 4(18)$$

$$607.2 + 32 + 320 \longrightarrow 319.2 + 568 + 72$$

Partiendo de la base de que se requiere una concentración de starter de aproximadamente 6g/l tendremos que, para un volumen de 4 lts. se necesitarán 24 grs. de starter. Por lo -- que los cálculos correspondientes para saber que cantidad de sulfato ferroso y sosa cáustica son necesarios para producir 24 grs. de  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  son:

Para NaOH.-

$$320 \text{ grs. de NaOH} \text{ --- } 319.2 \text{ grs. de Fe}_2\text{O}_3$$

$$X \text{ --- } 24 \text{ grs. de Fe}_2\text{O}_3$$

siendo  $X = 24.06$  grs. de sosa.

Para  $\text{FeSO}_4$ .-

$$607.2 \text{ grs. de FeSO}_4 \text{ --- } 319.2 \text{ grs. de Fe}_2\text{O}_3$$

$$X \text{ --- } 24 \text{ grs. de Fe}_2\text{O}_3$$

siendo  $X = 45.6$  grs. de  $\text{FeSO}_4$ .

Pero como se indicó anteriormente, la reacción requiere - de un exceso de sulfato ferroso del orden del 15%, por lo que se utilizarán 52.44 grs. de  $\text{FeSO}_4$ , dando una relación estequeo

métrica:

$$\frac{52.44}{24.06} = 2.18$$

Ajustando cantidades se principió con una relación estequiométrica: 1:2.2, quedando la formulación como sigue:

50.6 grs. de sulfato por 23 grs. sosa que será la formulación original del experimento # 1.

D) Procedimiento y experimentación realizada para la obtención del pigmento.

a.- Procedimiento.

El núcleo, la semilla o starter se obtiene precipitando una sal ferrosa ( $\text{FeSO}_4$ ), con un agente alcalino ( $\text{NaOH}$ ), dejando en exceso sulfato, el cual da reacción verde azulosa, con el ferricianuro de potasio que se emplea como indicador.

En el método original se emplearán: 23 grs. de  $\text{NaOH}$  en 50.6 grs. de sulfato ferroso, estando estos en solución con una concentración de 5.75 g/l de sosa y 12.65 g/l de sulfato ferroso, teniendo una proporción estequiométrica de 1:2.2 o sea que para mantener esta relación, por cada gramo de sosa se necesitarán 2.2 gramos de sulfato ferroso.

El procedimiento a seguir fue el siguiente: En el equipo-productor de starter, (ver diagrama no. 2) se agregó una solución de sulfato ferroso y en algunos casos se requirió agregar también junto con éste una solución sulfato de zinc; posteriormente se procedió a efectuar el ataque a la sal ferrosa, mediante la base (sosa), cuya solución se colocó en una bureta,

y se fue agregando dicha solución poco a poco extrayendo muestras, filtrándolas y haciéndolas reaccionar en una placa de gotas con el indicador  $K_3Fe(CN)_6$ , hasta que dió una ligera coloración verdosa, que indicó el punto de equilibrio, llegando a este punto se abrió la válvula del aire, que suministró el agente oxidante, que para una mejor distribución, se introdujo mediante un tubo de plomo en forma de arillo perforado que se colocó en el fondo del recipiente.

La solución fue cambiando de tonalidades, en un principio, fue verdosa, posteriormente pasó a una coloración azul claro, después obscura y finalmente viró a café rojizo; en ese momento se empezó a calentar la solución mediante la parrilla eléctrica hasta alcanzar una temperatura aproximada de  $70^{\circ}C$  ---- dejándolo 2 hrs. en estas condiciones.

(El starter se pasó al reactor empacado (ver diagrama) previamente precalentado. Se mantuvieron las mismas condiciones de temperatura y oxidación que en el starter y se fueron sacando muestras del reactor, observando el tono del color seco, así como la concentración de sulfato ferroso que se mantuvo durante todo el proceso entre 8 y 15 g/l.

Una vez llegando al tono deseado, se filtró el pigmento en un kitasato, dándole un buen lavado con agua fresca, para posteriormente secarlo en la estufa y hacerle los análisis correspondientes de control de calidad que se tratarán en el capítulo V.

#### b.- Experimentación realizada.

En base a cada uno de los resultados que se obtuvieron en los experimentos realizados, se presentaron varios fac

tores determinantes para la obtención del pigmento, los cuales a lo largo del trabajo se fueron modificando, entre los principales se tienen: reacción acatalítica o catalítica, con centración del catalizador, velocidad de agitación, cantidad de aire de oxidación, relación entre la sosa y el sulfato fe rroso y su concentración en la solución.

A continuación se encuentra la descripción de los experi mentos así como los resultados obtenidos en los mismos. Para mayor claridad éstos se han resumido e indicando únicamen te las modificaciones que se realizarán con respecto a la -- prueba anterior.

Experimento # 1.- (ácido).

Formulación original:

Se mezclan 45 ml. de NaOH con una concentración de 510 - g/1 con 225 ml. de  $\text{FeSO}_4$  con una concentración de 225 g/1, - con 2 lts. de agua.

Desarrollo:

Esta mezcla se somete a una agitación de 1400 RPM y se - oxida con aire, hasta obtener una coloración café rojiza, y- se calienta a una temperatura de  $75^\circ\text{C}$ , después se agrega --- hierro y agua para completar 4lts. Se le hizo la determina- ción de sulfato a las 24 hrs. de operación, y agregándole -- 45 ml. de  $\text{FeSO}_4$  de 225 g/1, a las 48 hrs. se determinó la -- ccncentración de sulfatos, agregándole 75 ml. más, el pH se- mantuvo entre 3.5 y 4.0.

Resultado:

El pigmento se fue a color amarillo, debido al exceso de

$\text{FeSO}_4$ . Para el próximo se agregará  $\text{H}_2\text{SC}_4$  para mantener el pH similar al anterior, pero se hidrolizará con menos  $\text{FeSO}_4$ .

Experimento # 2.- (ácido).

Formulación original:

45 ml. de NaOH de 510 g/l más 225 ml. de solución de  $\text{FeSO}_4$  de 225 g/l en 100 ml. de  $\text{H}_2\text{O}$ , más 0.5 ml. de  $\text{H}_2\text{SO}_4$ .

Desarrollo:

Se agita a 1400 RPM y se oxida con aire hasta llegar a una coloración café rojiza, se empieza a calentar disminuyendo la aereación. Se le agrega el hierro y se nivela a 4 lts. con agua, se hidroliza con 75 ml. de  $\text{FeSO}_4$  de 225 g/l manteniendo la temperatura a  $75^\circ\text{C}$ . y un pH de 3.5.

Resultado:

Igual que el experimento # 1, se fue a coloración amarilla. En el próximo experimento se disminuirá la relación entre la sosa y el sulfato ferroso de 1:4.0 a 1:3.0.

Experimento # 3.- (alcalino, ácido).

Formulación original:

60 ml. de NaOH de 510 g/l en 2 lts. de agua, más 225 ml. de  $\text{FeSO}_4$  de 225 g/l con 0.5 ml. de  $\text{H}_2\text{SO}_4$ .

Desarrollo:

Se agita a 1400 RPM y se aerea agregándole posteriormente 60 ml. de  $\text{FeSO}_4$  para aumentar la relación a 1:3.85 debido a que en el experimento no se veía cambio de coloración alguna, se oxida hasta obtener un color café rojizo, empezando en este momento a calentar hasta  $75^\circ\text{C}$ ., se agrega el hierro y se nivela a 4 lts. con agua manteniendo el pH a 3.5.

Resultado:

Varió desde tono naranja a rojo salmón, con buen poder -- colorante, y no tiene tinte violeta.

Experimento # 4.- (ácido).

Formulación original:

30 ml. de NaOH de 710 g/l en 2 lts. de agua, más 220 ml.- de  $\text{FeSO}_4$  de 225 g/l.

Desarrollo:

Se agita a 1400 RPM y se aerea. Posteriormente se le adicionó un 10% más de sosa para bajar la relación de 1:4.2 a -- 1:3.85, quedando el filtrado neutro, dando azul verdoso con - el ferricianuro de potasio.

Cuando llegó a café rojizo se calentó a 75°C. y se agrega el hierro nivelando a 4 lts. con agua, a las 8 hrs. se le --- agregan 75 ml. de  $\text{FeSO}_4$  de 225 g/l y a las 30 hrs. 150 ml. de  $\text{FeSO}_4$  de la misma concentración.

Resultado:

Se paró por no ser satisfactorio y porque cambió de café-rojizo cuando estaba en starter a amarillo cuando estaba reaccionando con el hierro.

Experimento # 5.- (ácido-alkalino).

Formulación original:

30 ml. de NaOH de 710 g/l en 2 lts. de agua más 220 ml. de  $\text{FeSO}_4$  de 225 g/l.

Desarrollo:

Se agita a 1400 RPM y se aerea, agregándole posteriormen- te un 20% más de sosa para cambiar la relación de 1:4.2 a --

1:3.5, quedando un pH de 9.5, se calienta a 75°C, agregándole el hierro y se nivela a 4 lts. con agua. Se le agregan 2 porciones de 75 ml. de  $\text{FeSO}_4$  de 225 g/l cada una, la primera a las 6 hrs. y la segunda a las 13 hrs. de operación, se paró el experimento a las 20 hrs. de trabajo.

Resultado:

Color parecido a la prueba # 3, tono y color rojo salmón, tiene buen poder colorante.

Experimento # 6.-

Formulación original:

Misma formulación que el experimento # 3.

Desarrollo:

El mismo pero sin agitación mecánica. No se terminó por cambiar el núcleo a negro.

Experimento # 7.-

Formulación original:

Misma que el experimento # 5.

Desarrollo:

Se realizó el mismo que en el experimento # 5, pero sin agitación mecánica.

Resultado:

No se terminó por cambiar el núcleo a negro.

Experimento # 8.- (alcalino-ácido).

Formulación original:

40 ml. de NaOH de 710 g/l en 2 lts. de agua más 220 ml. de  $\text{FeSO}_4$ .

Desarrollo:

Se aumenta la agitación a 1800 RPM, se oxida con aire -- hasta café rojizo agregándole 60 ml. de  $\text{FeSO}_4$  de 225 g/1 has ta que dió solución ácida por exceso de sulfato ferroso, se calienta a 75°C, ya que tiene esta temperatura se le adicio- na el hierro nivelado con agua a 4 lts. e hidrolizando con .. 75 ml. de  $\text{FeSO}_4$  de 225 g/1, agregando la misma dosis durante 4 días manteniendo el pH entre 3.5 y 4.0.

Resultado:

Se obtuvo un pigmento rojo salmón con bajo poder coloran te. En el próximo experimento se conservará la relación --- 1:3.85 constante y el pH ácido.

Experimento # 9.- (ácido).

Formulación original:

38.5 ml. de NaOH de 550 g/1 en 2 lts. de agua más 200 ml. de  $\text{FeSO}_4$  de 225 g/1.

Desarrollo:

Se mantuvo la agitación a 1800 RPM, oxidando con aire -- hasta color café rojizo se calienta a 75°C, agregándole pos- teriormente el hierro y nivelando a 4 lts., a las 12 hrs. se hidrolizó con 75 ml. de  $\text{FeSO}_4$  de 225 g/1 y 24 hrs. después - se le agregó el doble de sulfato ferroso manteniendo un pH - constante de 5.0.

Resultado:

Rojo con tintes ligeramente violaceos y poder colorante- malo, por lo que para el próximo experimento se aumentará la acidez.

Experimento # 10.- (ácido).

Formulación original:

38.5 ml. de NaOH de 550 g/l en 2 lts. de agua, más 230 -  
ml. de  $\text{FeSO}_4$  de 225 g/l.

Desarrollo:

Se agita 1800 RPM y se aerea hasta color café rojizo, el filtrado de una muestra da una coloración azulosa intensa -- con el indicador del ferricianuro de potasio, se calienta a 75°C, y se le adiciona el hierro, se nivela a 4 lts., hidrolizando a las 8 hrs. con 75 ml. de  $\text{FeSO}_4$  de 225 g/l conservando un pH de 3.5.

Resultado:

Rojo con tinte ligeramente violaceo parecido al experimento anterior pero aún con más bajo poder colorante, por lo -- que para el próximo experimento se mantendrá un pH ligeramente ácido.

Experimento # 11.-

Formulación original:

38.5 ml. de NaOH de 550 g/l en 2 lts. de agua y 200 ml.-  
de  $\text{FeSO}_4$  de 225 g/l.

Desarrollo:

Se agita a 1400 RPM y se oxida con aire hasta tener una coloración café rojiza, el filtrado da una coloración ligeramente verde con el ferricianuro de potasio, teniendo un pH - de 6, se calienta a 75°C, agregando el hierro y nivelando a 4 lts. con agua, posteriormente se agregan 2 porciones de -- 75 ml. cada una de  $\text{FeSO}_4$  de 225 g/l para hidrolizar a las 6 y 12 hrs. respectivamente.

Resultado:

Rojo con tinte ligeramente violáceo, mejorando el poder colorante sin llegar a ser bueno, por lo que para el próximo experimento se hará la prueba alcalina con cambio a ácido.

Experimento # 12.- (alcalino ácido).

Formulación original:

60 ml. de NaOH de 550 g/l y 225 ml. de  $\text{FeSO}_4$  de 225 g/l.

Desarrollo:

Se disminuye la agitación a 300 RPM, oxidando con aire, quedando la mezcla alcalina, agregándole a las 3 hrs. 60 ml. de  $\text{FeSO}_4$  llegando a café rojizo, se calienta a  $75^\circ\text{C}$ , agregándole el hierro y nivelando a 4 lts. posteriormente se hidroliza con 225 ml. de  $\text{FeSO}_4$  de 225 g/l y así se queda reaccionando durante 46 hrs.

Resultado:

Se tomaron 2 muestras, una a las 32 hrs. y la otra a las 46 hrs.

La primera prueba dió un color rojo salmón intenso con un buen poder colorante, entre tanto la segunda prueba dió un color rojo azulado bajando el poder colorante, pero siendo el tono requerido.

Experimento # 13.- (ácido-neutro).

Formulación original:

38.5 ml. de NaOH de 550 g/l, 200 ml. de  $\text{FeSO}_4$  de 225 g/l.

Desarrollo:

Se mantiene la agitación a 300 RPM y se aerea hasta obtener un color café rojizo, se necesitaron 7.5 ml. más de solu-

ción de sosa para neutralizar la solución. no dando reacción con el ferricianuro de potasio, se calienta a 75°C, adicionándole el hierro y nivelando a 4 lts., posteriormente se hidroliza con 250 ml. de  $\text{FeSO}_4$  de 225 g/l.

Resultado:

Se suspendió a las 13 hrs. por cambiar a coloración amarilla.

Experimento # 14.- (ácido-neutro).

Formulación original:

38.5 ml. de NaOH de 550 g/l y 215 ml. de  $\text{FeSO}_4$  de 225 g/l.

Desarrollo:

Se neutralizó con 6 ml. de solución de sosa de 550 g/l, - no dando reacción con el ferricianuro de potasio, se agitó a 300 RPM y se aereó hasta coloración café rojiza, posteriormente se calentó a 75°C, se agregó el hierro y se niveló a 4 lts. se hidrolizó con 2 porciones de  $\text{FeSO}_4$  de 225 ml., una a las 12 hrs de 75 ml. y la otra a las 24 hrs. de 160 ml.; parando la prueba a las 31 hrs.

Resultado:

Se tomaron 2 muestras; una a las 12 hrs., otra a las 24 - hrs. y la última a las 31 hrs. La primera muestra y la segunda tienen tono salmón con buen poder colorante, la tercera -- tiene un ligero tinte violaceo y bajo poder colorante.

Experimento # 15.- (alcalino con  $\text{ZnSO}_4$ ).

Formulación original:

38.5 ml. de NaOH de 550 g/l, 180 ml. de  $\text{FeSO}_4$  de 225 g/l, y 10 ml. de  $\text{ZnSO}_4$  de 350 g/l.

Desarrollo:

La solución queda neutra, se agita a 300 RPM y se oxida - con aire hasta coloración café rojiza, se calienta hasta 75°C agregándole el hierro y agua hasta 4 lts. hidrlizando a las 8 y 16 hrs. con 75 y 160 ml. de  $\text{FeSO}_4$  de 225 g/l parando el experimento a las 28 hrs.

Resultado:

Rojo con tinte violaceo y bajo poder colorante.

Experimento # 16.- (neutro-alkalino-ácido).

Formulación original:

77 ml. de NaOH de 550 g/l, 360 ml. de  $\text{FeSO}_4$  de 225 g/l.

Desarrollo:

Da reacción neutra, se oxida y se agita a 300 RPM y se le agregan 5 ml. de NaOH de 550 g/l quedando un pH entre 9 y 10; al cabo de 4 hrs. un pH cercano a 8; en estas condiciones se le adicionan 120 ml. de  $\text{FeSO}_4$  de 225 g/l y se continúa hasta coloración café rojiza, calentando a 75°C, agregando hierro y nivelando con agua a 4 lts. Posteriormente se hidroliza con 120 ml. de  $\text{FeSO}_4$  de 225 g/l parándose el experimento a las -- 40 hrs.

Resultado:

Se tomaron 2 muestras; una a las 32 hrs. que dió un tononaranja limpio, y la segunda al final que dió un rojo violaceo ligero con buen poder colorante.

Experimento # 17.- (ácido-alkalino-ácido).

Formulación original:

38.5 ml. de NaOH de 550 g/l, 225 ml. de  $\text{FeSO}_4$  de 225 g/l.

Desarrollo:

Se mezclan bien esta solución a 1800 RPM y se oxida con -- aire hasta coloración café rojiza dando un pH ácido, posterior<sub>mente</sub> se agregan 15 ml. de solución de sosa quedando un pH de 10 y se oxida nuevamente hasta dar color café, se agrega des--pués 40 ml. de solución de  $\text{FeSO}_4$  y se oxida nuevamente hasta - color café rojizo, se calienta a  $75^\circ\text{C}$ , agregándole el hierro y nivelándola a 4 lts. con agua e hidrolizándola a las 15 hrs. - con 75 ml. de solución de  $\text{FeSO}_4$  de 225 g/l.

Resultado:

Rojo violaceo de bajo poder colorante.

Experimento # 18.- (ácido).

Formulación original:

38.5 ml. de NaOH de 550 g/l, 200 ml. de  $\text{FeSO}_4$  de 225 g/l.

Desarrollo:

Se agita a 1800 RPM y se oxida con aire hasta café rojizo posteriormente se calienta a  $75^\circ\text{C}$ , y se le adiciona el hierro nivelando con agua a 4 lts., y se hidroliza en 2 ocasiones -- con 75 ml. de solución de  $\text{FeSO}_4$  cada una, la primera a las 6-hrs. de operación, y la segunda a las 12 hrs., el experimento se paró a las 72 hrs.

Resultado:

Varían las muestras que se sacaron desde anaranjado a violeta pero de bajo poder colorante, siendo la muestra más sa--tisfactoria la que se sacó a las 28 hrs. de operación.

Experimento # 19.- (alcalino-ácido).

Formulación original:

60 ml. de NaOH de 550 g/1, 225 ml. de  $\text{FeSO}_4$  de 225 g/1.

Desarrollo:

Se mezclan a más baja velocidad 300 RPM quedando alcalina la solución, se oxida con aire hasta coloración café rojiza - se calienta a 75°C, se le adiciona el hierro y se nivela con agua a 4 lts. a las 12 hrs. se le agregan 100 ml. de  $\text{FeSO}_4$  de 225 g/1 y a las 24 hrs. de operación se le adiciona 75 ml. -- más.

Resultado:

La muestra # 1 es naranja de tono muy limpio y la muestra # 2 tiene buen poder colorante y tono salmón.

Experimento # 20.- (ácido).

Formulación original:

38.5 de NaOH de 550 g/1, 200 ml. de  $\text{FeSO}_4$  de 225 g/1.

Desarrollo:

Se agita a 300 RPM y se oxida con aire hasta coloración - café, da reacción ácida, se calienta a 75°C, y se le adiciona el hierro nivelando con agua a 4 lts. a las 8 hrs. se hidroliza con 75 ml. de  $\text{FeSO}_4$  de 225 g/1, se suspende a las 15 hrs.

Resultado:

No cambió a café rojizo, por lo que se suspendió.

Experimento # 21.- (ácido con  $\text{ZnSO}_4$ ).

Formulación original:

38.5 ml. de NaOH de 550 g/1, 195 ml. de  $\text{FeSO}_4$  de 225 g/1,  
5 ml. de  $\text{ZnSO}_4$  de 350 g/1.

Desarrollo:

La mezcla se oxida con aire y se agita a 300 RPM hasta coloración café rojizo, dando reacción ácida, se calienta a  $75^{\circ}\text{C}$ , adicionándole después el hierro y nivelando con agua a 4 lts., hidrolizando en 3 ocasiones con 75 ml. cada una, con solución de sulfato ferroso a las 5, 16 y 26 hrs. respectivamente.

Resultado:

La muestra # 1 y # 2 dan un color rojo salmón, en tanto que la muestra # 3 tiene tono violáceo, todos con buen poder colorante. El próximo experimento se hará alcalino-ácido con  $\text{ZnSO}_4$  para ver resultados.

Experimento # 22.- (alcalino-ácido con  $\text{ZnSO}_4$ ).

Formulación original:

60 ml. de  $\text{NaOH}$  de 550 g/l, 225 ml. de  $\text{FeSO}_4$  de 225 g/l.

Desarrollo:

Se mezclan las soluciones agitando a 300 RPM con aire de oxidación dando reacción alcalina; se continúa trabajando así 2 hrs. agregándole 10 ml. de solución de  $\text{ZnSO}_4$  de 350 g/l, y 65 ml. de  $\text{FeSO}_4$  de 225 g/l, se oxida y agita hasta café rojizo, se calienta a  $75^{\circ}\text{C}$ , se agrega el hierro y se nivela con agua a 4 lts. Posteriormente se hidroliza con 125 ml. de  $\text{FeSO}_4$  de 225 g/l.

Resultado:

La muestra # 1 tiene color naranja, la muestra # 2 tiene color salmón y la muestra # 3 tiene tono violeta, bajando el poder colorante a medida que aumenta el tiempo de reacción, -

siendo la última muestra de tono francamente violeta pero con muy poco poder colorante.

Experimento # 23.- (ácido con  $ZnSO_4$ ).

Formulación original:

38.5 ml. de NaOH de 550 g/1, 195 ml. de  $FeSO_4$  de 225 g/1, 10 ml. de  $ZnSO_4$  de 350 g/1.

Desarrollo:

Se coloca la solución de  $ZnSO_4$  junto con el  $FeSO_4$  y se -- agita a 300 RPM, posteriormente se le va agregando la sosa po co a poco, con la bureta hasta que el filtrado de un ligero -- tono verde azuloso, al reaccionar en una placa de gotas con -- el ferricianuro de potasio, ( $K_3Fe(CN)_6$ ) en estas condiciones-- se prosigue con la agitación lenta y el aire de oxidación has ta precipitado café rojizo, empezando a calentar hasta 75°C, y continuando la oxidación con aire; se le agrega el hierro y -- se nivela a 4 lts. con agua, se hidrolizó en 3 ocasiones de -- 75 ml. de solución de  $FeSO_4$  de 225 g/1 cada una, la primera a las 2 hrs. de que se agregó el hierro, la segunda a las 24 -- hrs. y la tercera a las 48 hrs. teniendo un pH de 3.5.

Resultado:

El pigmento obtenido es el mejor hasta el momento, tenien do un color rojo intenso con subtono azuloso, se hará todavía otra prueba, para ver si se puede superar aún más; aunque el resultado de este experimento es muy satisfactorio, en el si- guiente experimento se conservará la formulación original de- esta prueba y se le bajará a la mitad el catalizador, hidroli zando una sola vez con todo el  $FeSO_4$  que requirió este experi- mento.

Experimento # 24.-

Formulación original:

38.5 ml. de NaOH de 550 g/l, 145 ml. de  $\text{FeSO}_4$  de 225 g/l, 5 ml. de  $\text{ZnSO}_4$  de 350 g/l.

Desarrollo:

Se mezcla agitando a 300 RPM, oxidando con aire hasta obtener una coloración café rojizo, se calienta a 75°C, y se le adiciona el hierro nivelando con agua a 4 lts., se hidroliza con 225 ml. de  $\text{FeSO}_4$  conservando el pH de 3.5.

Resultado:

Fue malo porque empezó a trabajar desde un principio con un exceso de  $\text{FeSO}_4$ , obteniéndose un rojo salmón con bajo poder colorante.

CONCLUSION.- Después de los 24 experimentos realizados, cambiando las variables que influían en el proceso, se puede decir que se llegó a un resultado excelente, ya que repitiendo en varias ocasiones el experimento # 23, se llegó a un color rojo con subtono azulado y un buen poder colorante, que era el pigmento que se quería obtener, por lo tanto se terminaron las pruebas en el laboratorio para pasar con estas experiencias realizadas a nivel planta piloto.

En la tabla # 7 se muestra un resumen de todos los resultados y experimentos realizados en el laboratorio.

## TABLA DE FORMULACIONES Y RESULTADOS DE LOS EXPERIMENTOS

## REALIZADOS EN EL LABORATORIO

PRUEBA #	NaOH (ml)	CONC (g/l)	EQUIV. NaOH (g)	FeSO <sub>4</sub> (ml)	CONC. (g/l)	EQUIV. FeSO <sub>4</sub> (gr)	ZnSO <sub>4</sub> (ml)	CONC. (g/l)	EQUIV. ZnSO <sub>4</sub> (gr)	VEL. AGITAD (RPM)	TIPO DE REACCION	RELAC. NaOH: FeSO <sub>4</sub>	MIDRO LISIS Con FeSO <sub>4</sub> DE 225g (ml)	OBSERVACIONES
1	45	510	23.0	225	225	50.6	—	—	—	1400	AC	1:2.2	45 75	PIGMENTO AMARILLO
2	45	510	23.0	225	225	50.6	—	—	—	1400	AC	1:2.2	75	PIGMENTO AMARILLO
3	60	510	30.5	225 60	225	50.6 12.5	—	—	—	1400	ALL-AC	1:1.85 1:2.2	75 75	ROJO SALMON
4	30 3	710	21.3 2.13	220	225	49.5	—	—	—	1400	AC	1:2.32 1:2.11	75 150	SE SUSPENDIO POR CAMBIAR A AMARILLO
5	30 6	710	21.3 4.26	220 75	225	49.5 16.8	—	—	—	1400	AL-ALD-AC	1:2.32 1:2.11	75	ROJO SALMON
6	60	510	30.5	225 60	225	50.6 12.5	—	—	—	1400	ALC-AC	1:1.65 1:2.1	75 75	PIGMENTO NEGRO (sin aire)
7	30 9	710	21.3 4.26	220 75	225	49.5 16.8	—	—	—	1400	AL-ALD-AC	1:2.32 1:2.11	75	PIGMENTO NEGRO (sin aire)
8	40	710	28.4	220 60	225	49.5 12.5	—	—	—	1800	ALC-AC	1:1.74 1:2.2	75 150	ROJO SALMON
9	38.5	550	21.2	200	225	45	—	—	—	1800	PH5	1:2.12	75 150	ROJO PODER COLORANTE MALO
10	38.5	550	21.2	230	225	51.7	—	—	—	1800	PH 3.5	1:2.44	75 75	ROJO PODER COLORANTE MALO
11	38.5	550	21.2	200	225	45	—	—	—	1400	PH6	1:2.12	150	ROJO PODER COLORANTE MALO
12	60	550	33.0	225 60	225	50.6 12.5	—	—	—	300	ALO-AC	1:1.53 1:1.94	250	ROJO SALMON A ROJO VIOLECO
13	38.5 7.5	550	21.2 4.1	200	225	45	—	—	—	300	AC-NE	1:2.12 1:1.77	250	AMARILLO
14	38.5 6.0	550	21.2 3.3	215	225	48.3	—	—	—	300	AC-NE	1:2.27 1:1.97	75 150	ROJO SALMON PODER COLORANTE MALO
15	38.5	550	21.2	180	225	40.5	10	350	3.5	300	NE	1:1.91	75 150	ROJO PODER COLORANTE MALO
16	77 9	550	42.5 2.75	360 128	225	81 27	—	—	—	300	MG-AL-AC	1:1.8 1:1.75	75 120	NARANJA A ROJO VIOLECO
17	38.5 12	550	21.2 8.25	225 40	225	50.6 9	—	—	—	1800	MG-AL-AC	1:2.27 1:2.43	75	ROJO PODER COLORANTE MALO
18	38.5	550	21.2	200	225	45	—	—	—	1800	AC	1:2.12	75	ROJO SALMON A ROJO VIOLECO
19	60	550	33.0	225 75	225	50.6 18.9	—	—	—	300	ALO-AC	1:1.53 1:2.04	100 75	NARANJA A ROJO SALMON PODER COLORANTE BUENO
20	38.5	550	21.2	200	225	45	—	—	—	300	AC	1:2.12	75	NO CAMBIO A ROJO
21	38.5	550	21.2	195	225	43.8	5	350	1.75	300	AC	1:2.06	75 225	NARANJA A ROJO CLARO PODER COLORANTE BUENO
22	60	550	33.0	225 65	225	50.6 14.8	10	350	3.5	300	ALO-AC	1:1.53 1:1.97	125	NARANJA A ROJO PODER COLORANTE BUENO
23	38.5	550	21.2	195	225	43.8	10	350	3.5	300	AC	1:2.06	75 150	NARANJA A ROJO CLARO CON SUSTONO AZULOSO PODER COLORANTE MUY BUENO
24	38.5	550	21.2	195	225	43.8	5	350	3.5	300	AC	1:2.06	225	ROJO PODER COLORANTE MALO

#### 4.- PLANTA PILOTO.

En la presente exposición se establece el equipo necesario para la instalación de una planta que produzca 1/2 tonelada de pigmento rojo de óxido de hierro por lote, así mismo las condiciones de operación y las experiencias realizadas.

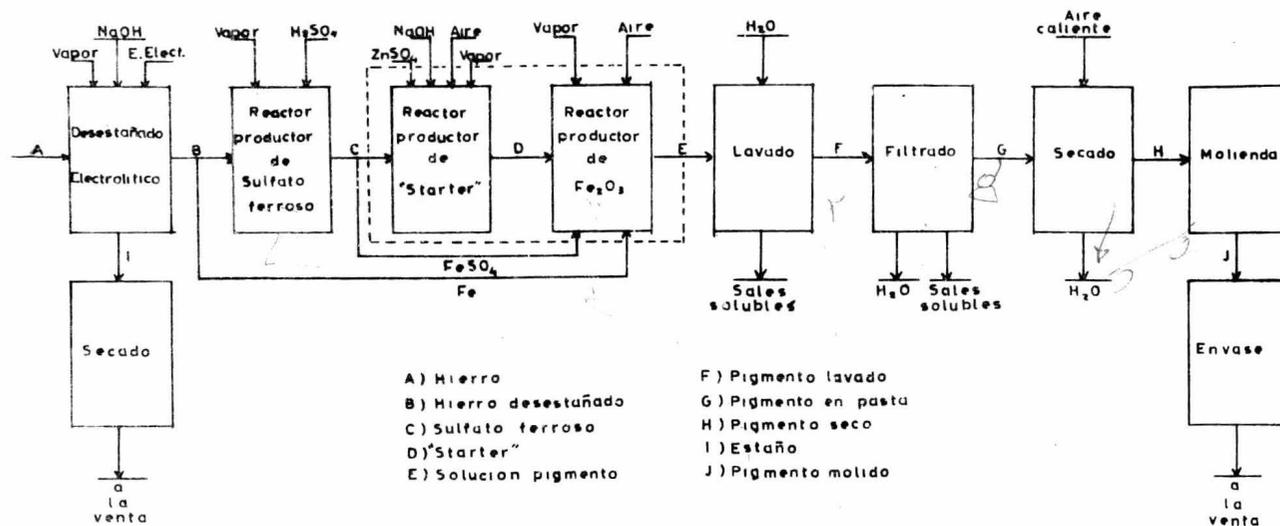
##### A) Diagrama de flujo.

En dicho diagrama se marca con una línea punteada los reactores específicos del proceso que son los que propiamente diseñaré, y entraré más adelante en detalle. Las demás operacio--nes del proceso se describirán solamente, ya que el objeto de--esta tesis es la viabilidad técnica para obtener el pigmento -rojo precipitado a escala de planta piloto, dicha planta apro--vechará el equipo existente de una industria que produzca pig--mentos de óxido de hierro, ya que el pigmento a que se refiere esta tesis sería una ampliación a la línea de pigmentos ya ---existentes.

Como el consumo de materias primas es mínimo debido a la--capacidad de la planta, no se justifica la utilización de equi--po especial piloto, para las operaciones de desestañado, obtención de sulfato ferroso, lavado, filtración, secado y molienda, por lo que se utilizarán los de la planta industrial. A conti--nuación se hará una descripción general del proceso.

La materia prima inicial es el hierro de hojalata que recibe un proceso electrolítico de desestañado en tinas de concre--to con paredes de hierro, las culaes tienen solución de sosa -cáustica como electrolito, la hojalata se coloca en canastas -de hierro que tendrán conductores conectados al ánodo, y actua

DIAGRAMA DE FLUJO  
No.4



rán como catodo las paredes de hierro de las tinas, depositándose en éstas el estaño que contiene la hojalata que posteriormente es secado y puesto a la venta.

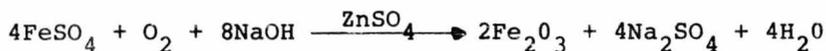
La hojalata ya limpia se procesará una parte para producir sulfato ferroso, mediante reacción con ácido sulfúrico, dicho sulfato terminada la reacción a un pH 3 aproximadamente, se pasa en solución al reactor productor de starter, donde se le agrega el sulfato de zinc ( $ZnSO_4$ ), oxidando con aire y sosa cáustica, esta solución se calienta con vapor hasta que la solución tome un tono café rojizo, llegando a este punto la solución se bombea al productor de pigmento, el cual se encuentra empacado con hojalata limpia, e irá reaccionando con el exceso de sulfato ferroso y el aire de oxidación, aumentando de tamaño el cristal y pasando de tonos claros a tonos más oscuros, llegando al tono deseado se saca del reactor para lavar el pigmento eliminando las sales solubles, ya sea por medio de células de lavado o por medio de un filtro prensa, siendo preferible este último, ya que en él se pueden desarrollar 2 operaciones al mismo tiempo, el lavado y el filtrado.

La pasta obtenida del filtro se seca para eliminar al máximo la humedad, ya sea por un "spray dryer" o secador de charolas.

#### B) Reacciones específicas del proceso.

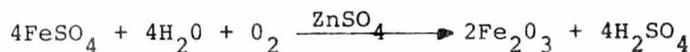
Para preparar el starter se coloca la solución de sulfato ferroso en el reactor junto con el sulfato de zinc que actuará como solución buffer, controladora del pH, mezclándose perfectamente. Con agitación mecánica a temperatura ambiente, en --

seguida se procede a realizar la reacción mediante la adición de sosa cáustica en solución, ésta se agregará poco a poco -- hasta que una muestra filtrada dé una ligera coloración verdosa con el indicador ferricianuro de potasio ( $K_3Fe(CN)_6$ ), en este momento tendremos un pH ligeramente ácido y un pequeño exceso de sulfato ferroso, procediendo a la oxidación por medio de aire, la solución irá teniendo algunas transformaciones en su tonalidad, en un principio, será verde claro, luego azul claro, azul oscuro y finalmente virará a café rojizo, - en este momento se cerrará la alimentación del aire y se abrirá la de vapor hasta tener en la solución una temperatura --- aproximada de 70°C. La reacción que se efectúa en el starter es la siguiente:



El starter en estas condiciones se pasa a un reactor empacado con hojalata y precalentado, provisto de entrada de aire, vapor y con un diseño especial de agitación que se describirá en el siguiente tema.

A la solución se le adiciona un exceso de sulfato ferroso que se hidrolizará formando el óxido férrico. El starter se- rá el núcleo del cristal que al ir creciendo, aumentará la intensidad del tono, en estas condiciones se realizan las si--- guientes reacciones:



Las reacciones anteriores son simultáneas, ya que el ácido sulfúrico que se produce en la primera, reacciona con el hierro, produciendo el sulfato ferroso como lo muestra la segunda reacción, que a su vez reaccionará con el agua y el oxígeno produciendo óxido férrico y nuevamente ácido sulfúrico.

En toda reacción se conservará un exceso de sulfato ferroso para que continúe la reacción, y el cristal de óxido aumente de tamaño hasta llegar al tono deseado, donde se parará la reacción extrayendo la solución, del reactor.

C) Equipo.

En las pruebas de laboratorio se pudo observar que la concentración aproximada del pigmento cuando llegaba al tono deseado era del orden de 120 g/l, por lo que para tener una planta piloto que produzca 1/2 tonelada por lote se requerirá del siguiente volumen.

$$\frac{500 \text{ Kg}}{0.120 \text{ Kg/l}} = 4,116 \text{ l.} = 4,116 \text{ dm}^3.$$

Es recomendable que este tipo de reactores tengan forma cilíndrica vertical, teniendo el diámetro la misma dimensión que altura a donde llegue la solución.

Cálculos.

$$V = \pi r^2 h$$

Condición  $h = D$

Substituyendo  $V = \pi r^2 D$  donde  $D = 2r$

Por lo que  $V = \pi r^2 (2r)$

$$V = 2\pi r^3$$

Despejando  $r = \sqrt[3]{V/2\pi}$

$$r = \sqrt[3]{4,116 \text{ dm}^3/6.28}$$

$$r = \sqrt[3]{633}$$

$$r = 8.72 \text{ dm.}$$

Se le darán 40 cm. más de margen en la altura, o sea -----  
 $h = 2r + 40 \text{ cm.}$ , por lo que las dimensiones del reactor pro--  
ductor del pigmento serán:

$$r = 87.2 \text{ cm.}$$

$$h = 214 \text{ cm.}$$

El tanque productor de starter tendrá las mismas medidas,  
trabajando éste con un volumen de 4,000 l.

a) Reactor productor de "starter".

Este será cilíndrico vertical, de fibra de vidrio y po---  
liester, ya que este material resiste perfectamente una tempe  
ratura de 75°C, sin sufrir daño alguno: además no se presenta  
en él, ataque por corrosión que es inherente al proceso. y --  
que no podrían soportar otros reactores de hierro o acero. -  
Este tendrá cinchos de hierro en la parte exterior para darle  
mayor resistencia mecánica.

Sus dimensiones como se vieron anteriormente serán:

$$r = 87.2 \text{ cm.}$$

$$h = 214 \text{ cm.}$$

El espesor de la pared será de  $3/8"$ , que es lo que se recomienda para esta capacidad, los cinchos de la parte exterior serán de  $1/4"$  de espesor, por  $2"$  de ancho, teniendo entre éstos un espaciamiento de 35 cm.

Este reactor tendrá un agitador cuyo moto-reductor, soportado en la parte superior por 2 viguetas tipo I de  $3"$  como lo muestra el diagrama # 6.

Las especificaciones del moto-reductor son las siguientes:

Potencia = 6 HP

Velocidad motor = 1450 RPM

Reducción = 4/1

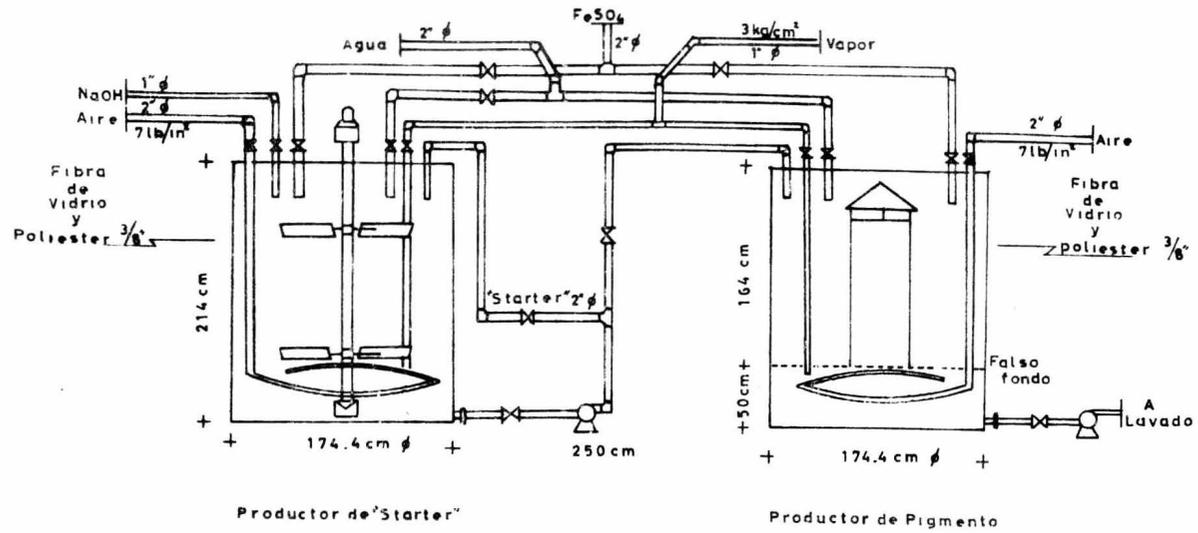
El agitador propiamente dicho, estará constituido por un tubo de  $2 \text{ y } 1/2"$  de diámetro cédula 80 de 234 cm. de largo de hierro recubierto de fibra de vidrio poliéster que actuará como flecha de la que saldrán 2 juegos de paletas de placa de  $1/4"$  de espesor, teniendo éstas 50 cm. de largo por 15 cm. de ancho y con un ángulo de inclinación de  $45^\circ$ . El primer juego de paletas se colocará a 40 cm. del trompo, teniendo un espacio de 1m. entre ellas. El agitador estará sostenido en su parte inferior por un trompo de bronce cuyas dimensiones muestra el diagrama # 11.

b) Reactor productor de pigmento.

Este será básicamente igual que el reactor productor de starter en sus dimensiones y material de construcción, salvo que éste en lugar de agitación mecánica tendrá un sistema de agitación por cascada, teniendo un falso fondo y un tubo cen-

# DIAGRAMA DE REACTORES

## No.5



57  
DIAGRAMA NaG

DETALLE MOTORREDUCTOR

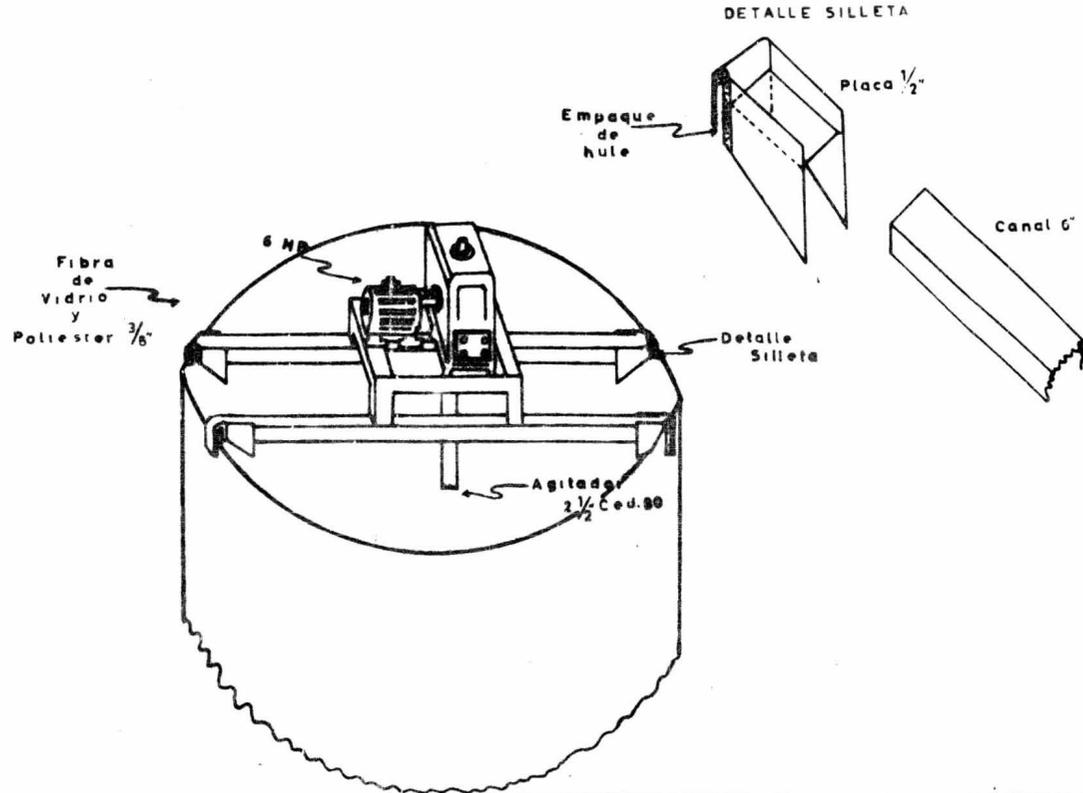
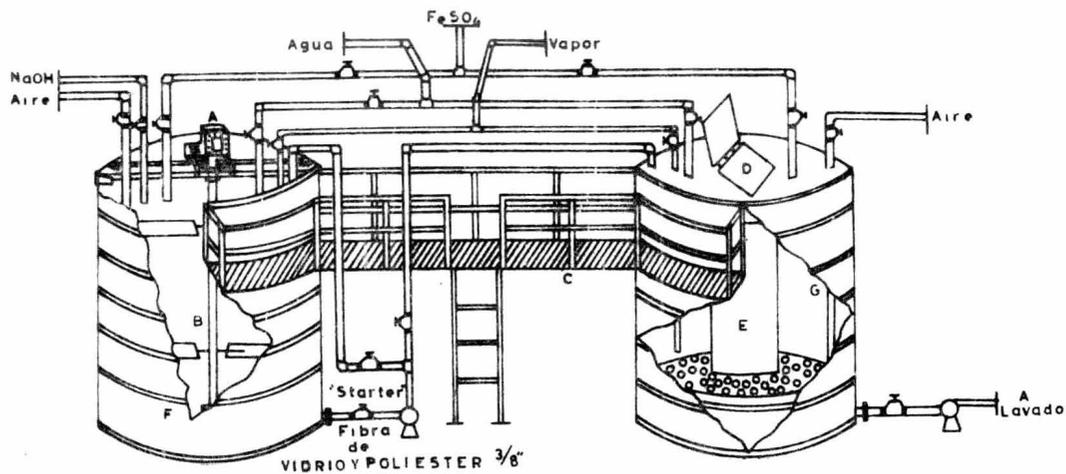


DIAGRAMA DE REACTORES  
CON  
DETALLES GENERALES

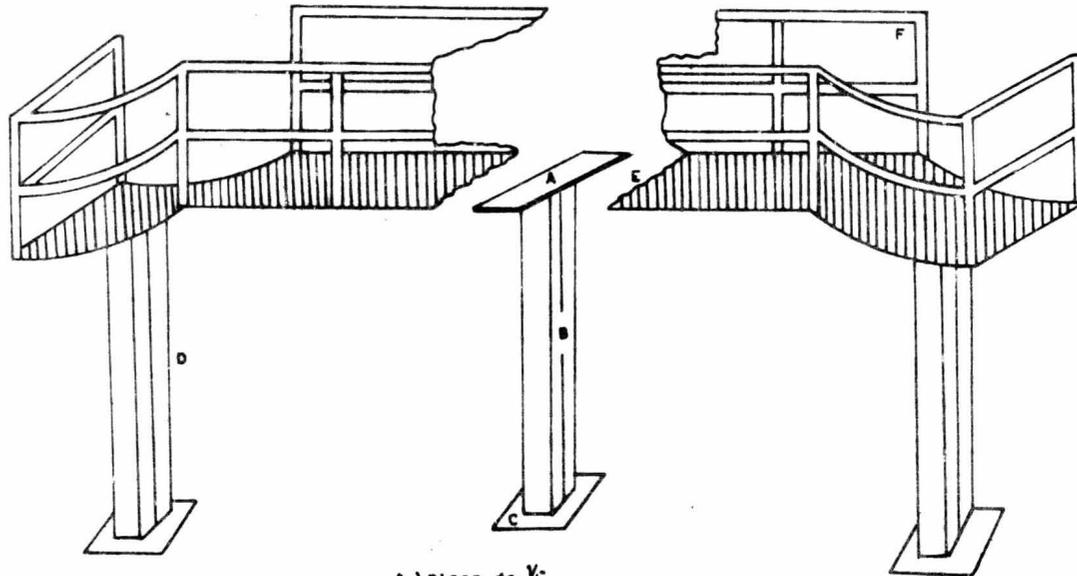


Productor de "Starter"

Productor de Pigmento

- |                          |                      |
|--------------------------|----------------------|
| A) motorreductor         | D) entrada de hierro |
| B) agitador              | E) tubo central      |
| C) plataforma            | F) cinchos de 2"     |
| G) empacado con hojalata |                      |

DIAGRAMA No 8  
DETALLE DE PLATAFORMA

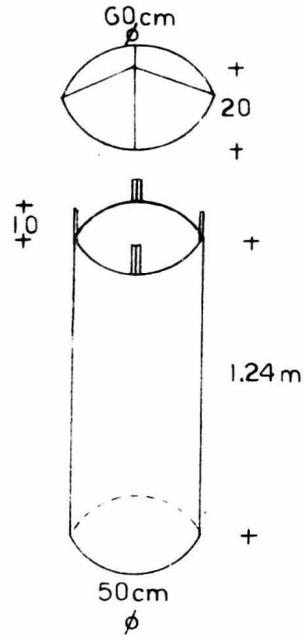


- A) placa de  $\frac{1}{2}$ "
- B) soporte con doble canal de 6"
- C) placa de  $\frac{1}{2}$ "
- D) altura de plataforma 1.54m
- E) ancho 0.50m; lamina antiderrapante
- F) barandal de 0.50m de alto; tubo de  $1\frac{1}{2}$ "

ESC: 1:20

DIAGRAMA No.9

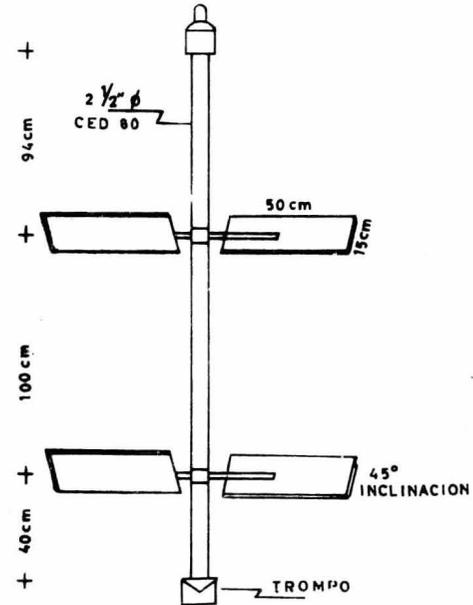
DETALLE TUBO CENTRAL Y CAPUCHON



6/1

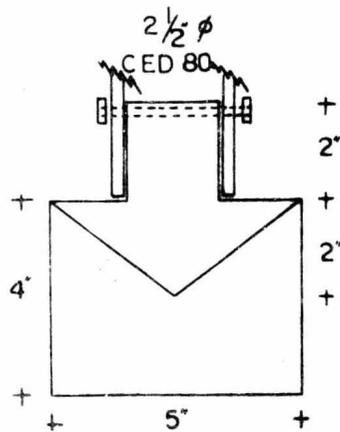
DIAGRAMA No.10

DETALLE AGITADOR



ESC: 1:20

DIAGRAMA No.11  
DETALLE TROMPO

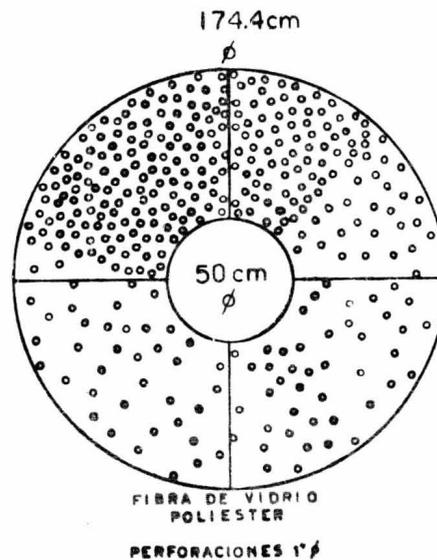


BRONCE

ESC:1:2.5

DIAGRAMA No.12

DETALLE FALSO FONDO



FIBRA DE VIDRIO  
POLIESTER

PERFORACIONES 1 $\phi$

ESC:1:20

tral en donde recirculará la solución y se efectuará la ---- hidrólisis del sulfato ferroso formándose el pigmento y el ácido sulfúrico que atacará a su vez a la hojalata que se encuentra empacada alrededor del tubo central, formándose de nuevo el sulfato ferroso y continuando así el ciclo de la reacción.

La tapa, el falso fondo, el tubo central y el capuchón-- serán también de fibra de vidrio y poliéster de 3/8" de espesor. En la parte superior se encuentra la entrada de hierro, el cual al entrar al reactor caerá en el capuchón cuya función será distribuir el hierro uniformemente evitando que -- éste entre al tubo central y por consecuencia al falso fondo.

En los diagramas nos. 7, 8, 9, 12, se encuentran los detalles del falso fondo, del tubo central, del capuchón, de la tapa del reactor y la plataforma de servicios.

c) Tuberías y válvulas.

Como se puede ver en el diagrama general, habrá tuberías de agua, vapor, aire, sulfato ferroso, sosa cáustica y solución de pigmento. Tomando en cuenta los factores de temperatura, corrosión y economía se escogieron tanto las dimensiones como los materiales de válvulas y tuberías. En la tabla # 8 se encuentra un resumen de estos datos:

TABLA No. 8

MATERIALES DE TUBERIAS Y VALVULAS

SERVICIO	TUBERIA	DIAMETRO	VALVULAS
agua	hierro	2"	bronce de compuerta
vapor fuera del reactor	hierro	1"	bronce de compuerta
vapor dentro del reactor	bronce	1"	_____
aire fuera del reactor	hierro	2"	bronce de compuerta
aire dentro del reactor	plomo	2"	_____
solución de sulfato ferroso	PVC	2"	PVC de paso
solución de pigmento	PVC	2"	PVC de paso
solución de sosa	hierro	1"	bronce de compuerta

d) Motores y bombas.

Debido a las condiciones que da el proceso de, temperatura (75°C.), corrosión (4%  $H_2SO_4$ ), peso específico de la solución (1.07), presión para bombear al filtro prensa, volumen de los reactores.

El tipo de bomba recomendable será centrífuga horizontal, con carcasa e impulsor de bronce, flecha de acero inoxidable - 316, sellos de teflón, teniendo 1 1/2" en la succión por 1" en la descarga, acondicionada para acoplamiento directo a un motor de 5 HP trifásico, de 220 volts, que nos proporcione ----- 2,900 RPM.

En estas condiciones nos podría proporcionar la bomba un gasto de 100 galones por minuto contra una carga dinámica de 100 pies, y una presión de  $8 \text{ kg/cm}^2$  a la salida, que sería suficiente para alimentar al filtro prensa.

D) Experimentación realizada.

Basándose en los experimentos llevados a cabo en el laboratorio y de los que se obtuvieron resultados satisfactorios; se procederá a hacer los ajustes necesarios para adaptarlos a la planta piloto y obtener de esta forma un pigmento rojo con un sub-tono azulado de baja absorción de aceite, de buen poder colorante y de buen poder cubriente.

El experimento # 23 que se efectuó en el laboratorio será el que servirá de base para los experimentos en la planta piloto, teniendo una relación de  $\text{NaOH/FeSO}_4$  de 1:2.06, por lo que haré la misma formulación utilizada en el experimento # 23 multiplicada por 1000, debido a que el vaso de precipitados que se utilizó en el laboratorio trabajaba a un volumen de 4 lts., en tanto que el reactor productor de starter-piloto trabajará con un volumen de 4,000 lts.

Experimento # 1.-

Este experimento se llevará a cabo con la misma concentración y relación de  $\text{NaOH/FeSO}_4$  que se utilizó en el experimento # 23 del laboratorio. En éste se entrará en detalle explicando todo el proceso, en los subsecuentes únicamente se hablará de los cambios hechos con respecto al experimento anterior.

Formulación:

38.5 lts. de NaOH de 550 g/l

195 lts. de  $\text{FeSO}_4$  de 225 g/l

10 lts. de  $\text{ZnSO}_4$  de 350 g/l

Desarrollo:

Se agregan 3,000 lts. de agua al reactor de starter, posteriormente se bombean el sulfato ferroso junto con la solución de sulfato de zinc agitando a 150 RPM, agregando poco a poco la solución de sosa cáustica hasta que al filtrar una muestra de solución dé una coloración verde azulosa al reaccionar con el indicador: ferricianuro de potasio ( $\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$ ).

En estas condiciones se prosigue oxidando con aire, hasta la formación de un pigmento café rojizo, y se calienta -- hasta  $75^\circ\text{C}$ ., al llegar a esta temperatura se pasa al reactor productor de pigmento empacado con hojalata y previamente calentado, nivelando con agua a 4,000 lts., se continúa la oxidación con aire conservando la temperatura en  $75^\circ\text{C}$ ., hidrolizando en 2 ocasiones con 400 lts. de sulfato ferroso cada una de 225 g/l, la primera a las 12 hrs. y la segunda a las 24 hrs. después de haber pasado el starter al reactor productor de pigmento, el tiempo de reacción en el starter fué de 6 hrs. y la reacción se paró a las 40 hrs. después de iniciado el proceso.

Resultado:

Se obtuvo un pigmento con bajo poder colorante y sucio, ya que la reacción fué bastante rápida, llegando al tono con baja concentración de pigmento (65 g/l) obteniéndose 258 kg. de pigmento seco.

Experimento # 2.-

Formulación:

77 lts. de NaOH de 550 g/l

390 lts. de  $\text{FeSO}_4$  de 225 g/l

20 lts. de  $\text{ZnSO}_4$  de 350 g/l

En este experimento se aumentó al doble la concentración para obtener mayor cantidad de pigmento y evitar que la reacción sea demasiado rápida llegando al tono con bajo poder colorante.

Desarrollo:

Se siguen los mismos pasos que en el experimento # 1 obteniéndose los siguientes resultados.

Resultados:

El tiempo de reacción del starter para virar a café rojizo fué de 11 hrs. quedando muy espesa la solución, por lo -- que o se podía agitar bien en el reactor, se hidrolizó en 2- ocasiones con 400 lts. de  $\text{FeSO}_4$  cada una de concentración -- 225 g/l, la primera a las 23 hrs. y la segunda a las 35 hrs. de iniciado el proceso suspendiéndose la prueba a las 60 hrs. porque no se llegaba al tono deseado, obteniéndose un pigmento a café rojizo con bajo poder colorante y demasiado espeso - (175 g/l), 700 kg. de pigmento seco.

Experimento # 3.-

Formulación:

67.3 lts. de NaOH de 550 g/l

341.2 lts. de  $\text{FeSO}_4$  de 225 g/l

20 lts. de  $\text{ZnSO}_4$  de 350 g/l

Desarrollo:

Se disminuyó la formulación original del experimento # 2, aumentando con respecto al experimento # 1 un 75% la cantidad de sosa y sulfato ferroso. Se mejoró la agitación aumentando al doble las revoluciones del moto-reductor o sea 300-RPM, continuando por lo demás con el mismo proceso del primer experimento.

Se obtuvo una buena agitación en el starter virando éste a café rojizo en 5 hrs., obteniéndose un pigmento de buen peso (130 g/l), 520 kg. de pigmento seco, rojo con sub-tono -- café ligeramente sucio, parándose el experimento a las 38 -- hrs. de iniciado el proceso.

Experimento # 4.-

Formulación:

67.3 lts. de NaOH de 550 g/l

341.2 lts. de  $\text{FeSO}_4$  de 225 g/l

20 lts. de  $\text{ZnSO}_4$  de 350 g/l

Desarrollo:

Se mantuvo la misma formulación que en el experimento anterior, siguiendo el mismo proceso con la excepción de la -- hidrólisis con sulfato ferroso ya que se atribuye la tonalidad sucia al exceso de más de 30 g/l que tenía el pigmento -- al pararse la reacción por lo que se agregaron únicamente -- 600 lts. de  $\text{FeSO}_4$  dividido éste en 3 ocasiones de 200 lts. -- cada una, la primera a las 12 hrs., la segunda a las 24 y la tercera a las 36 hrs. de iniciado el proceso.

Resultados:

El starter igual que en el experimento anterior viró a café rojizo en 5 hrs. obteniéndose un pigmento, rojo limpio pero faltándole sub-tono azulado que es el que se quiere obtener, se paró la reacción a las 40 hrs. de iniciado el proceso, obteniéndose 580 kg. de pigmento seco.

Experimento # 5.-

Formulación:

67.3 lts. de NaOH de 550 g/1

341.2 lts. de  $\text{FeSO}_4$  de 225 g/1

20 lts. de  $\text{ZnSO}_4$  de 350 g/1

Desarrollo:

Se continuó con la misma formulación del experimento anterior, lo mismo que el desarrollo, con la salvedad de que en éste se tomaron muestras del pigmento cada 6 hrs. determinando la concentración de sulfato ferroso y nivelando éste para mantenerlo a lo largo de todo el proceso con un exceso a 15 g/1 de sulfato ferroso, en base a lo anterior se construyó la tabla # 9, tomándose la primera lectura a las 5 hrs. de iniciado el proceso, cuando viró el starter a coloración café rojiza y éste se pasó al reactor productor de pigmento.

TABLA No. 9

HIDROLISIS CON  $\text{FeSO}_4$  DEL EXPERIMENTO No. 5

HRS. DE INI- CIADO EL PRO- CESO	CONC. DE- $\text{FeSO}_4$ g/1	FALTANTE PA- RA NIVELAR- A 15 g/1	VOLUMEN- DEL REAC- TOR	GRS. DE - $\text{FeSO}_4$ - FALTANTES	LITS. DE $\text{FeSO}_4$ - DE 225 g/1
5	5	10	4,000	40,000	177.7
11	7	8	4,000	32,000	142.2
17	9	6	4,000	24,000	106.6
23	9	6	4,000	24,000	106.6
29	12	3	4,000	12,000	53.3
35	13	2	4,000	8,000	35.5

Resultados:

Se paró la reacción a las 40 horas obteniéndose como resultado una concentración de 150 g/1, que al filtrar y secar se obtuvo 585 kg. de pigmento de buen poder colorante y cubriente con un tono rojo claro y sub-tono azulado, baja absorción de aceite y residuo en malla que es el objetivo que se perseguía de esta tesis, por lo que se da por terminado los experimentos a nivel planta piloto, siendo los resultados muy satisfactorios.

En la tabla # 10, se encuentra una tabla sintetizando los experimentos realizados en la planta piloto.

TABLA DE FORMULACIONES Y RESULTADOS DE LOS EXPERIMENTOS  
REALIZADOS EN LA PLANTA PILOTO

PRUEBA #	SOSA CAUSTICA			SULFATO FERROSO			SULFATO DE ZINC			VELOC. DE AGIT. (rpm)	RELAC. NaOH FeSO <sub>4</sub>	HIDROLI SIS CON FeSO <sub>4</sub> DC 22.5g/l (lt)	OBSERVACIONES
	VOLUMEN (lt)	CONC. (g/l)	EQUIV. (kg)	VOLUMEN (lt)	CONC. (g/l)	EQUIV. (kg)	VOLUMEN (lt)	CONC. (g/l)	EQUIV. (kg)				
1	38.5	550	21.25	195	225	43.8	10	350	3.5	150	1:2.06	400 400	BAJO PESO, TONO SUCIO BAJO PODER COLORANTE
2	77	550	42.5	390	225	87.6	20	350	7	150	1:2.06	400 400	COLOR DEMASIADO PESADO NO LLEGO AL TONO DESEADO POCA AGITACION
3	67.3	550	37.05	341.2	225	76.7	20	350	7	300	1:2.06	400 400	BUEN PESO Y AGITACION PIGMENTO ROJO, SUBTONO CAFE LIGERAMENTE SUCIO
4	67.3	550	37.05	341.2	225	76.7	20	350	7	300	1:2.06	200 200 200	BUEN PESO, PIGMENTO ROJO FALTANDOLE SUBTONO AZULOSO LIMPIO
5	67.3	550	37.05	341.2	225	76.7	20	350	7	300	1:2.06	177.7 142.2 106.6 106.6 53.3 35.5	SE OBTUVO EL PIGMENTO DESEADO ROJO CON SUBTONO AZULOSO BUEN PODER COLORANTE Y CUBRIENTE

V.-PRODUCTO TERMINADO.

1.- PROPIEDADES FISICAS Y QUIMICAS.

El resultado del análisis típico realizado de rojo precipitado que se obtuvo en la planta piloto fue el siguiente:

Pureza de $Fe_2O_3$	_____	98.5%
Gravedad específica	_____	5.0%
Residuo en malla 325	_____	0.15%
Absorción de aceite	_____	30%
Poder colorante (pie <sup>2</sup> /lb)	_____	1,000
Color	_____	rojo claro
Tinte	_____	azuloso
Forma de cristalización	_____	romboedrica

Comparando estos resultados, con los obtenidos en los pigmentos elaborados por calcinación del óxido de hierro amarillo ( $Fe_2O_3 \cdot H_2O$ ), que es uno de los pigmentos que tienen mayor demanda en la actualidad, se pueden apreciar las siguientes ventajas: con una mayor pureza, en un 2% a 3% ya que los calcinados tienen un promedio de 96% de  $Fe_2O_3$ ; de 0.3 a 0.5% menor residuo en malla, ya que los pigmentos calcinados en hornos rotatorios, por lo general presentan en sus análisis alrededor de un 2% de  $SiO_2$ ; una absorción de aceite, menor en un 20% -- siendo esta propiedad muy importante, y que exigen en todo tipo de pigmentos los fabricantes de pinturas; uniformidad en el tono del lote, ya que los pigmentos calcinados tienen varios factores a controlar como es la carga en el horno, la tempera-

tura y la limpieza del pigmento amarillo del que se parta, en tanto que en el rojo precipitado como se obtiene sin pasos -- intermedios y en solución, éste presenta un tono homogéneo y -- un mayor poder colorante debido a su más alto grado de pureza.

A continuación se muestra una extensión del pigmento, --- hecha con una pasta mezclada con aceite de linaza, del lado - izquierdo se encuentra el pigmento en extensión directa, o -- sea al 100%, mientras del lado derecho se encuentra una extensión rebajada con dióxido de titanio ( $TiO_2$ ) al 10%, en donde se puede apreciar el subtono azulado y el poder cubriente sobre la franja negra.

Este tipo de pigmento es muy estable y permanente, prácticamente bajo todas las condiciones a que se encuentran sometidas sus aplicaciones comerciales.

No se afecta física, ni químicamente por los rayos del -- sol, humedad, sales ácidas débiles o álcalis, no reacciona -- con aceites, solventes ni resinas, resistente a los cambios - de temperatura hasta  $55^{\circ}C$ . sin sufrir ningún cambio.

La reactividad con gases industriales como el  $H_2S$  y el --  $SO_2$  depende de varios factores como: concentración del gas, - humedad, temperatura, y condición de la membrana del vehículo, en general el pigmento no es afectado por estos agentes, pu-- diendo haber algún ataque exclusivamente al vehículo orgánico en casos especiales.

En cuanto a pinturas anticorrosivas con pigmentos de óxi-- do de hierro se puede decir que son propiedades físicas, ya - que químicamente son neutros, sin embargo debido a su capaci-

dad para reforzar a la película de pintura mecánicamente, evita la filtración de los rayos ultravioleta, disminuye la permeabilidad a la humedad, por lo que se usa frecuentemente con mezcla de inhibidores de la corrosión, como es el cromato de zinc, para cambiar así la fuerza mecánica con la inhibición de la corrosión.

## 2.- USOS.

El pigmento de Óxido de hierro precipitado, llena la variedad de requisitos como el mejor de su clase, ya que no es sangrante, es de color permanente, opaco a la luz ultravioleta, tiene excelente poder cubriente y colorante, y un bajo costo por lo que tiene una variedad de usos muy extensa que a continuación estudiaré:

### A) Industria de pinturas.

Se emplean extensamente en aceites, agua, latex, alquidales, lacas, barnices, y sistemas emulsionados. Proporcionan tintes excepcionalmente limpios utilizándolos también para ampliar los pigmentos más caros, abaratando su uso. Se dispersan con gran facilidad y poseen una excelente humectación en sistemas acuosos y no acuosos. Pudiendo con estas pinturas darles los usos más variados como: para pintar pisos, techos, linoleos, furgones de ferrocarril, protectores anticorrosivos, tapa poros, etc.

### B) Industria hulera.

Se utilizan debido a su estabilidad ante la temperatura, ya que es una de las características que exigen este tipo de industrias, ya que otros tipos de pigmentos sufren alteraciones importantes en la fusión del hule.

C) Industria de plásticos.

Se usa extensamente en resinas como polietileno, polipropileno, acetato de celulosa, fenólicos, poliéster, poliestireno, vinilos, acrílicos, rayón y poliuretanos.

Su fino tamaño de partícula y excelente dispersabilidad, permiten su uso en operaciones de mezclado en seco. Sus propiedades de absorción de rayos ultravioleta los hace útiles en la protección de resinas, aumentando la resistencia de éstos a la luz. Por ser absolutamente no reactivos se usan ampliamente en poliesteres y poliuretanos. En los compuestos vínicos empleados para pisos tienen una utilización muy extensa, debido a su resistencia a los ácidos y alquiles así como por su ausencia de sangrado.

D) Industrias de cemento.

El uso del pigmento como colorante para cemento es uno de los más tradicionales, ya que mediante una simple operación de mezcla, bien sea en húmedo o en seco, se logra una buena dispersión, pudiendo hacerse mosaicos, colado de paredes y losas, dándoles a éstos una buena apariencia, evitándose así el acabado de yeso y pintura.

E) Industria papelerera y de tintas.

Se emplea en varios tipos de productos como son carpetas, cartón para zapatos, papel tapiz y tintas especiales.

F) Industrias de fertilizantes.

Constituyen un colorante sumamente económico para fertilizantes siendo además una fuente de hierro soluble. Su gran facilidad de dispersión hace posible que se incorpore sin necesidad de equipos especiales y con concentraciones muy bajas

de pigmento se producen buenas coloraciones.

G) Industria vidriera.

Su uso más extendido es como materia para pulir, pero también se emplea en la coloración de vidrios para uso industrial y de ornato.

H) Industria electrónica.

Esta aplicación está ampliando grandemente el mercado de los óxidos sintéticos, ya que se emplean en la elaboración de ferritos magnéticos duros y blandos, de gran utilización en la fabricación de cinescopios, computadoras, antenas de radio y televisión, cierres de refrigeradores, etc.

I) Industria química.

Se pueden llegar a usar también tanto como reactivos analíticos como industriales debido a su alto grado de pureza.

## VI.- CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES.

La realización a escala industrial de este proyecto y el estudio económico correspondiente, serían objeto de otro trabajo. Sin embargo de esta tesis se obtienen las siguientes conclusiones generales:

- A) Se constató la posibilidad técnica para la obtención del pigmento rojo por precipitación.
- B) Los análisis comparativos de control de calidad del pigmento obtenido por precipitación, mostraron mejores características, tanto físicas como químicas respecto a otros pigmentos, y
- C) Se dejan entrever las ventajas económicas que representa la fabricación del pigmento estudiado, sobre los obtenidos por otros métodos.

Particularizando lo anterior se llegó a las siguientes --- conclusiones:

### 1.- TECNOLOGICAS.

La influencia que tuvieron los distintos factores que intervinieron tanto en la precipitación de la semilla como en la hidrólisis del pigmento, fueron:

- A) En la precipitación de la semilla o "starter".
  - a) Factor temperatura.- El color del "starter" obtenido variando la temperatura, fué desde un amarillo rojizo a 28°C., hasta un negro pardo a 90°C., obteniéndose el tono café rojizo a una temperatura aproximada de 75°C.
  - b) Factor pH.- Este es una variable muy importante para la formación del óxido férrico, ya que si la reacción no -

se encuentra a un pH aproximado de 3.5 se formarán distintos colores al requerido, así en el caso de que el pH sea más ácido se formarán colores amarillentos, y si por el contrario, el pH es más básico se obtendrán colores pardos; por lo que se determinó utilizar una solución "buffer" controladora del pH, a base de  $ZnSO_4$ .

- c) Factor concentración de  $FeSO_4$ .- Cuando no hay exceso de  $FeSO_4$ , y por lo tanto se trabaja con un pH alcalino, se formará un compuesto intermedio que se estabiliza -- cuando llega a la reacción:



correspondiente al  $Fe_3O_4$ , el cual es de color negro, -- magnético, de tamaño de partícula muy grande y de forma de cristalización cúbica.

Al aumentar la concentración de  $FeSO_4$  aumenta la velocidad de oxidación y el tamaño de partícula es mayor, ya que también aumenta la velocidad de sedimentación, obteniéndose de esta forma colores manchados.

- d) Factor concentración de NaOH.- En todas las pruebas se puede observar que al aumentar la concentración de sosa, disminuye la velocidad de oxidación, esto se debe a que los iones  $OH^-$  en solución no permiten la solubilidad -- del oxígeno en el agua y también la velocidad de sedimentación es menor, por lo tanto se deduce que el tamaño de partícula disminuye también.

Al aumentar la concentración de sosa el pH de la solución se vuelve más alcalino y por lo tanto se forman co

lores pardos o negruscos.

e) Factor agitación mecánica y aire de oxidación.- En todas las pruebas efectuadas, al incrementar estos factores la velocidad de oxidación fué mayor obteniéndose productos con un tamaño de partícula mayor.

B) En la Hidrólisis.

a) Factor concentración de  $\text{FeSO}_4$ .- En la hidrólisis es necesaria la conservación de un mínimo exceso de  $\text{FeSO}_4$  para que la reacción continúe, ya que en el momento que se agote éste la reacción sufriría un decremento considerable de la velocidad de reacción, manchándose los tonos, y si por el contrario tenemos un exceso considerable de  $\text{FeSO}_4$  tendremos que la reacción se irá muy rápido en el incremento de tono sin el correspondiente aumento de peso por lo que su rendimiento será menor.

b) Factor concentración de  $\text{NaOH}$ .- Los resultados obtenidos en la hidrólisis de núcleos preparados con mayor concentración de  $\text{NaOH}$ , son los siguientes: se forman partículas de menor tamaño (0.17 a 0.2 micras) teniendo una absorción de aceite menor y un poder cubriente mejor, por lo que se puede decir en términos generales que los núcleos preparados con exceso de sosa son mejores que los preparados con exceso de  $\text{FeSO}_4$ .

c) Factor concentración de núcleos.-Al disminuir la concentración de los núcleos, aumenta la velocidad de oxidación e hidrólisis, y el rendimiento del pigmento fi-



nal es mayor llegando a ser la proporción de núcleo a pigmento hasta de 1 a 13.

También el tamaño de partícula aumenta con la dilución-  
obteniéndose de esta forma pigmentos más oscuros.

- d) Factor temperatura.- Al aumentar la temperatura se incrementa la velocidad de oxidación y el rendimiento final.

El tamaño de partícula aumenta y se obtienen pigmentos más brillantes y con mejor poder colorante.

- e) Factor agitación mecánica y aire de oxidación.- De la misma forma que influyó la velocidad de agitación en -- la preparación del núcleo, en la hidrólisis se obtienen resultados semejantes, además con poco aire y agitación lenta se obtiene un pigmento aglomerado y de tamaño de partícula grande, lo mismo sucede con exceso de aire -- y agitación rápida por lo que en los casos intermedios se obtiene el mejor rendimiento y un pigmento con mejores características físicas.

Todas las conclusiones que se han enumerado dan una mejor idea respecto a las condiciones bajo las cuales se puede obtener un pigmento de mejor calidad, así como un mejor rendimiento del mismo, es decir manejando de la forma más adecuada las variables que influyen en cada una de las características físicas y químicas.

## 2.- ECONOMICAS.

Con el objeto de presentar las ventajas económicas del proceso estudiado comparadas con los procesos existentes, se utilizará la formulación original del experimento número 5 de --- planta piloto, que fué el que presentó resultados más apegados

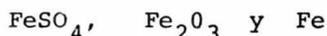
a las metas fijadas.

En base a lo anterior, el cálculo de materias primas para la producción del pigmento estudiado partirá de la formulación que se utiliza para producir el "starter" y es la siguiente:

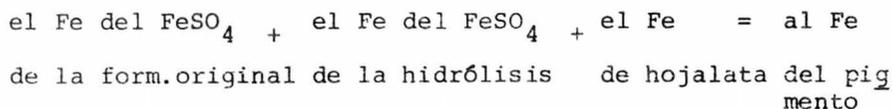
NaOH .....	37.05 kg.
FeSO <sub>4</sub> .....	76.7 kg.
ZnSO <sub>4</sub> .....	7 kg.

En el equipo productor de pigmento se utilizaron 621.9 lts. de FeSO<sub>4</sub> de 225 g/l equivalentes a 139.9 kg. de FeSO<sub>4</sub>.

Para saber cuanto hierro se consume en el equipo anterior para obtener un lote con una concentración de 150 g/l o sea -- 600 kg. de Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> haremos un balance del elemento hierro en -- las formas en que se encuentra durante la reacción, que son:



De lo anterior sabemos que del FeSO<sub>4</sub> el 36.7% es Fe, y que del Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> el 69.9% es también Fe. Por lo que el hierro del sulfato ferroso de la formulación original más el hierro del sulfato ferroso de la hidrólisis más el hierro de la hojalata consumida en el reactor empacado, será igual al hierro que tendrá el óxido férrico teórico obtenido, por lo que el hierro -- que se consumirá se obtiene de la siguiente forma:



COSTO DE MATERIAS PRIMAS  
PARA  
LA OBTENCION DE ROJO PRECIPITADO  
A NIVEL PLANTA PILOTO

MATERIA PRIMA	KG/LOTE	PRECIO DEL KG (\$)	PRECIO POR LOTE DE 585 KG (\$)	PRECIO POR KG DE PRODUCTO(\$)
FeSO <sub>4</sub>	216.6	0.65	140.79	0.240
NaOH	37.05	2.95	109.29	0.186
ZnSO <sub>4</sub>	7	5.05	35.35	0.060
Hojalata	339.9	* 1.20-0.36=0.84	285.51	0.488
* 30.1° de recuperacion del costo de la hojalata por concepto de venta de estaño			570.94	0.974

No.12

COSTO DE MATERIAS PRIMAS  
PARA  
OBTENCION DE PIGMENTO AMARILLO  
A NIVEL PLANTA PILOTO

MATERIA PRIMA	KG/LOTE	PRECIO DEL KG (\$)	PRECIO POR LOTE DE 384 KG (\$)	PRECIO POR KG DE PRODUCTO(\$)
FeSO <sub>4</sub>	176.6	0.65	114.79	0.298
NaOH	40	2.95	118.00	0.307
Hojalata	203	0.84	170.52	0.444
			403.31	1.049

No.13

COSTOS DIRECTOS DE FABRICACION

COMPARATIVOS

	ROJO PRECIPITADO (\$/kg de producto)	AMARILLO (\$/kg de producto)	ROJO CALCINADO (\$/kg de producto)
Materia prima	0.974	1.049	1.192
Mano de obra directa	0.473	0.473	0.537
Supervision directa	0.262	0.262	0.297
Mantenimiento	0.213	0.213	0.242
Combustibles	0.380	0.380	0.450
Energia electronica	0.150	0.150	0.170
Envasaje	0.162	0.162	0.184
TOTAL	2.614	2.689	3.072

$$(76.7 \times 0.367) + (139.9 \times 0.367) + Z = (600 \times 0.699)$$
$$= Z = 339.91 \text{ kg. de Fe como hoja-lata.}$$

Considerando una merma de 2.5% durante el proceso de acabado del producto o sea 15 kg. de  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ . Se obtendrá por lo te aproximadamente 585 kgs.

El equipo para producir pigmento amarillo  $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$  es básicamente el mismo, con una variante en el productor de -- "starter" ya que el anterior no tiene tubería de vapor en -- tanto que el de rojo precipitado sí.

Por lo que haremos un análisis comparativo de la obten-- ción del pigmento rojo precipitado con el obtenido por la -- calcinación del pigmento amarillo.

Haciendo una prueba en el equipo piloto tenemos que en - el mismo tiempo utilizado en la producción de rojo precipita do en el reactor se obtendría un pigmento amarillo con una - concentración de 96 g/l equivalente a 384 kg. consumiendo -- una energía calorífica y eléctrica similar.

En la tabla No. 11 se encuentra el costo de las materias primas para la obtención de rojo precipitado, y en la tabla No. 12 encontraremos el costo de las materias primas para la obtención del pigmento amarillo, del cual por medio de calci nación perdiendo su molécula de agua de cristalización se ob tendrá el pigmento rojo, esta transformación tiene una merma del 12% en peso y consume un 15% más de combustible.

En la tabla No. 13 se encuentra un análisis comparativo de costos directos de fabricación, del rojo precipitado, del pigmento amarillo, y del rojo obtenido por calcinación de -- amarillo.

De las tres últimas tablas se pueden obtener las siguientes conclusiones: 1° que el rojo precipitado es 7% menor en costo de materias primas que el amarillo, ya que el primero tiene un mayor rendimiento debido a que se obtienen aproximadamente 200 kgs. más en el mismo tiempo de operación. 2° a nivel costos de fabricación es un 15% más económico el rojo precipitado que el rojo calcinado debido principalmente a la pérdida de peso derivada por la operación de calcinación y al consumo de combustible.

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

- 1.- Ayers J. W. "Oxidos de Hierro Minerales y Sintéticos" ASTM Simposium.
- 2.- Ayers J. W. y Pleus G. "Producción de Oxidos de Hierro Hidratados Sintéticos", pat. U. S. 2,255,607.
- 3.- Bearm J. G. "Química de Pinturas, Pigmentos y Barnices".
- 4.- Berk F. W. y Six G. "Un proceso para la Obtención de Oxido Férrico" pat. Brit. 555,681.
- 5.- Blanco, Sánchez, Villegas "Tecnología de Pinturas y Recubrimientos Orgánicos".
- 6.- Considine Enciclopedia Tecnológica de Procesos Químicos.
- 7.- Dowie C. C. "Producción de Pigmentos a partir de Sulfato Ferroso", Paint Manuf. 16: 52-5 (1946).
- 8.- Feitknech W. y Keller G. "Oxidación y productos del Fe  $(OH)_2$ ", Z. Anorg Chem.- 262: 61-8 (1950).
- 9.- Gardner y Sward "Manual de Análisis de Pinturas y Pigmentos".
- 10.- Jhonson O., "Pigmentos de Hierro y Acero", Pat. Swed. ---- 115,-396.
- 11.- Martin J., "Producción de Gama Oxido Férrico Hidratado y Gama Oxido Férrico" Pat. U. S. 2,560,970.
- 12.- Mattsson B. y Hedstrom B., "Pigmento de Hierro", Pat.Swed. 120,887.
- 13.- Mellor J. W. A. "Comprehensive Treatrise on Inorganics, -- and Theoretical Chemistry.
- 14.- Penniman R. S. y Zoph N.M. "Manufactura de Oxidos de Hierro" Pat. U. S. 1,368,748.
- 15.- Perry, Chilton, Kirkpatrick. Manuel del Ing. Químico, 4a.- Edición.
- 16.- Picard G. H. "Pigmentos" Am. Paint Journal, (julio 1968).
- 17.- Schumplet J., "Pigmentos de Oxido de Hierro, Preparación y Aplicaciones", Chemical Abstracts 43: 8,697-D (1959).
- 18.- Shively R. R. y Wely W. A. "Efecto de la Oxidación en el color del Fe  $(OH)_2$ " J. Phys Colloid Chem., 55: 512-5(1951).

- 19.- Toch, M. "Química y Tecnología de Pinturas" D. Van-Nostrand Co.
- 20.- Umino K. y Samada S. "Lavado del Oxido Férrico Coloidal" -- Chemical Abstracts, 45: P-3335-D (1952).
- 21.- Von Fischer W. "Tecnología de Pinturas y Barnices", Reinhol Publ. Corp.
- 22.- Willard H. H. y Merrit L. L. "Métodos Instrumentales de Análisis" D. Van Nostrand. Co.
- 23.- Wilson H. "Pigmentos de Oxido de Hierro Minerales, U. S. -- Bureau of Mines.
- 24.- Zylberstajn H. "Los Oxidos de Hierro Sintéticos y su aplicación en la Industria", Verniee 1: 97-9.