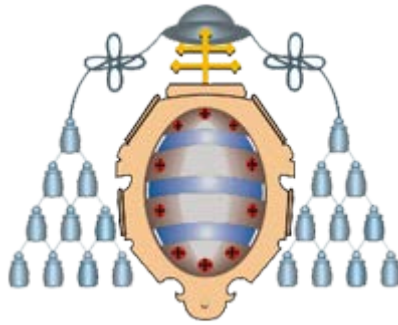


UNIVERSIDAD DE OVIEDO



Síntesis de materiales compuestos a partir de escoria de acería

TRABAJO FIN DE MASTER

Isabel María González García

01/07/2013

Departamento de Ciencia de los Materiales.
Tutora: M^a Ángeles Villa García

Máster Universitario Profesional en Ciencia y Tecnología de Materiales

Trabajo Fin de Máster

Curso 2012 – 2013

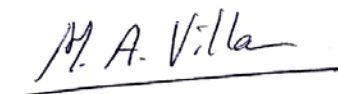
Dña. **Isabel María González García**, ha realizado la memoria titulada **“SÍNTESIS DE MATERIALES COMPUESTOS A PARTIR DE ESCORIA DE ACERÍA”** bajo la dirección de la profesora Dña. M^a Ángeles Villa García, Profesora titular del Departamento de Química Orgánica e Inorgánica de la Universidad de Oviedo.

La directora que certifica que la citada Memoria ha sido realizada en el Departamento de Química Orgánica e Inorgánica de la Universidad de Oviedo bajo su dirección, autorizando su presentación para que sea calificada como **Trabajo Fin de Máster del Máster Universitario Profesional en Ciencia y Tecnología de Materiales** correspondiente al curso 2012 – 2013.

Oviedo, Julio 2013



Fdo: Isabel María González García



Fdo: Prof. M^a Ángeles Villa García

INDICE	<u>Pág.</u>
1. Introducción	1
2. Fundamentos teóricos	
2.1 Escorias de acería	3
2.1.1 Escorias de acería – Origen	3
2.1.2 Escorias de acería – Definición	6
2.1.3 Escorias de acería – Propiedades	7
2.1.4 Escorias de acería – Aplicaciones	8
2.1.5 Escorias de acería – Consideraciones	10
2.2 Técnicas de caracterización	13
2.2.1 Ensayos térmicos	14
2.2.2 Técnicas espectroscópicas	15
2.2.3 Difracción de rayos X	21
2.2.4 Microscopía	24
2.3 Composites óxido férrico - matriz de SiO₂/Al₂O₃	28
2.4 Compuestos de ferritas de calcio	30
3. Procedimiento experimental	32
3.1 Caracterización	33
3.2 Ensayo 1	43
3.3 Ensayo 2	50
4. Resultados y discusión	
4.1 Caracterización – Resultados y discusión	56
4.2 Ensayo 1 – Resultados y discusión	57
4.3 Ensayo 2 – Resultados y discusión	73
5. Conclusiones	82
6. Bibliografía y referencias	83

1. Introducción:

Continuamente se está investigando sobre el desarrollo de las tecnologías existentes de aplicación de las escorias de acería, y sobre posibles nuevos campos de aplicación, pero ¿hacia cuál de las dos afirmaciones se inclina la balanza?.

Es cierto que gran parte de la industria siderúrgica privada consta de laboratorios de investigación propios, como es el caso de Arcelor-Mittal, y que se han fundado otros a nivel europeo. Sin embargo, la escasa cooperación con instituciones como las Universidades, y la influencia de ciertos sectores de peso económico-comercial, permanecen frenando el avance de las investigaciones y sobre todo, más importante aún, minando el ánimo de afrontar nuevos proyectos.

El depósito en vertedero de las escorias, pese a haber sido ya calificada como subproducto y no como residuo, por organismos europeos, a la cabeza EUROSLAG (Asociación Europea de Organizaciones y Empresas implicadas en todos los aspectos de la fabricación y la utilización de escorias), parece ser el más recurrido.

En este trabajo fin de master (TFM), se ha pretendido, a través de varios ensayos y un minucioso análisis con los equipos tecnológicamente más avanzados, partiendo de escoria de acería, obtener composites de valor en el mercado. Para ello, se ha dado un giro en el enfoque actual de las aplicaciones de la escoria, hacia la Química Inorgánica. Una Ciencia con un potencial a largo plazo mucho más estable y duradero que el de campos en los que hoy en día se obcecan gobiernos, organismos y empresas en invertir como única salida a las toneladas de escoria almacenada, que aumentan cada año.

Todo producto elaborado a partir de escoria reemplazará a otro de origen natural y por lo tanto, ayudará a conservar los recursos naturales finitos. Esta

idea forma parte de la filosofía de mejora del aprovechamiento de residuos y subproductos, tanto en el propio proceso siderúrgico (gestión sostenible del consumo de materias primas), como en empresas externas.

Una parte cada vez más importante de la industria química está dedicada en la actualidad a la producción de compuestos de valor añadido. En este trabajo, se han separado los elementos de interés que forman parte de la composición de la escoria de acería, para ser reutilizados como precursores en la síntesis de dos compuestos: el óxido férrico dispersado en matrices de sílice / alúmina, y las ferritas de calcio.

El primer paso ha sido la caracterización completa de la escoria para determinar los elementos de interés, su porcentaje en la composición y todas sus características físico – químicas.

A continuación se ha sometido a la escoria a dos diferentes tratamientos para llegar a obtener los elementos precursores de los compuestos antes citados.

Todos los resultados y el procedimiento seguido en cada caso han sido debidamente explicados y justificados en este trabajo.

En último término, el éxito o fracaso de la salida y aceptación en el mercado de un producto dependerá, como no, del precio. Para ello, éste ha de ser comparable al de los materiales alternativos disponibles.

Se advierte que el alcance de este trabajo se limita a la Química Analítica, y a las Técnicas de Caracterización aplicadas a la Ciencia de Materiales, a escala de laboratorio. Los valores cuantitativos en él incluidos no son directamente extrapolables ni a planta piloto ni a industria.

2.1 Escorias de acería:

2.1.1 Escorias de acería - Origen:

Las escorias de acería LD (*Basic Oxygen Furnace slag – BOF slag*) se originan en el proceso de afinado del arrabio obtenido en el horno alto, eliminándose por oxidación, en todo o en parte, las impurezas existentes.

En el procedimiento Linz-Donawitz (LD) para la transformación de la fundición de hierro procedente del horno alto en acero, el afino se lleva a cabo inyectando oxígeno a presión en el baño que contiene las materias primas y las adiciones para la formación de escoria (fundamentalmente cal, dolomía y espato). El oxígeno, se insufla mediante una lanza refrigerada hasta conseguir eliminar del arrabio el exceso de carbono y las impurezas que lo acompañan. El carbono se elimina por oxidación en forma de gas (CO y CO₂) y el resto de impurezas en forma de escoria semipastosa que sobrenada por encima del acero, lo que permite separarla de este y enviarla a un foso donde se riega hasta alcanzar temperaturas inferiores a 50°C.

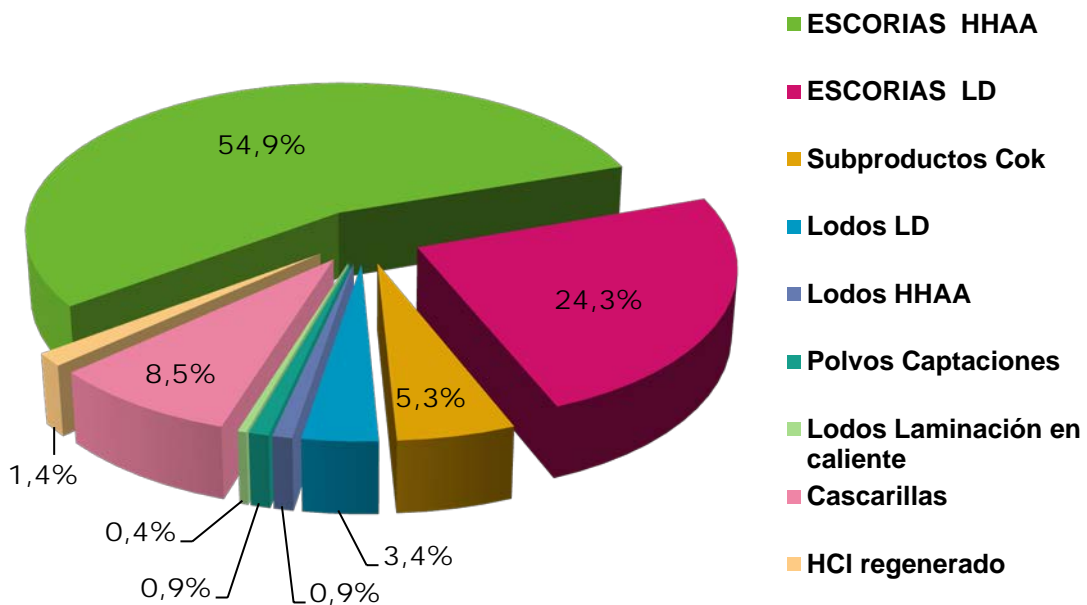
La escoria tiene, por tanto, como misión fundamental atrapar las impurezas, principalmente fósforo y azufre. Por cada carga de fundición se añade 75 - 80 kg de cal y dolomía, y se retiran de 120 a 130 kg de escoria.

Finalizada la operación, el acero colado es transportado para su completo afinado y ajuste de composición química y temperatura. En estas operaciones finales se añaden las ferroaleaciones (manganeso, cromo, níquel, etc.), según el acero que se quiera fabricar.

Los únicos hornos altos en nuestro país se encuentran en Gijón (Asturias) y pertenecen a ACERALIA CORPORACIÓN SIDERÚRGICA S.A., que es también la propietaria de las dos acerías de tipo LD existentes, localizadas en Avilés y Gijón.

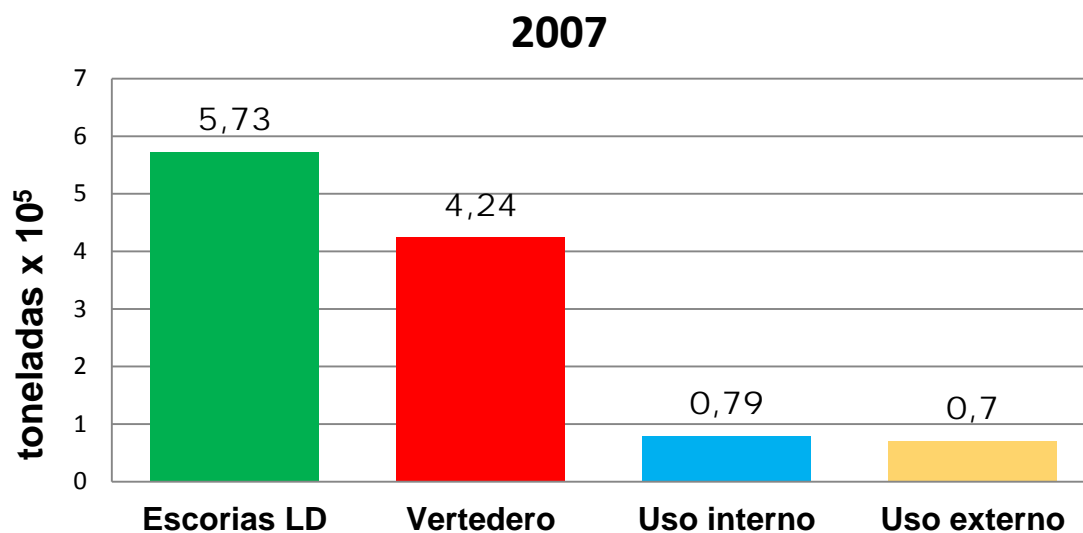
La producción total de escorias de acería LD durante el año 1.999 se estimó en 550.000 t, de las cuales 380.000 t corresponden a la acería de Avilés (3). La producción total durante el año 2005 se estimó en 585.000 t, de las cuales 485.000 t corresponden a la acería de Avilés (4).

Según datos de la propia empresa Arcelor-Mittal, en el año 2007 el reparto en porcentajes de su producción de residuos y subproductos fue de la siguiente manera:

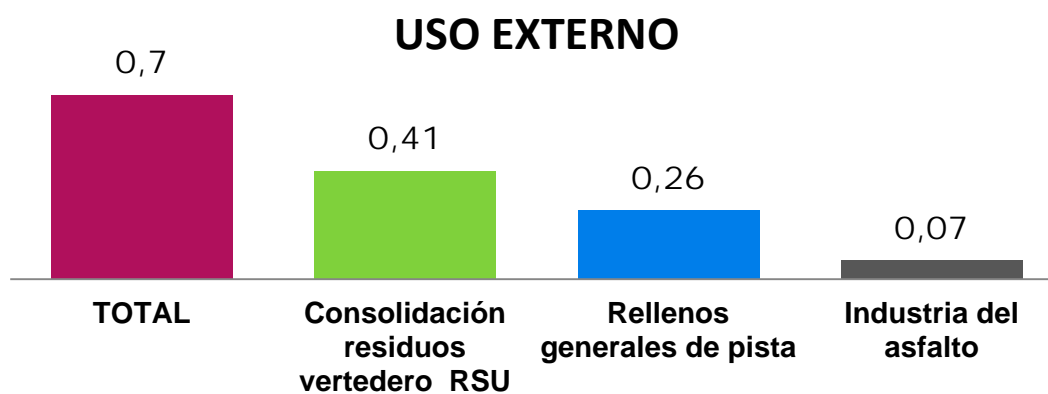
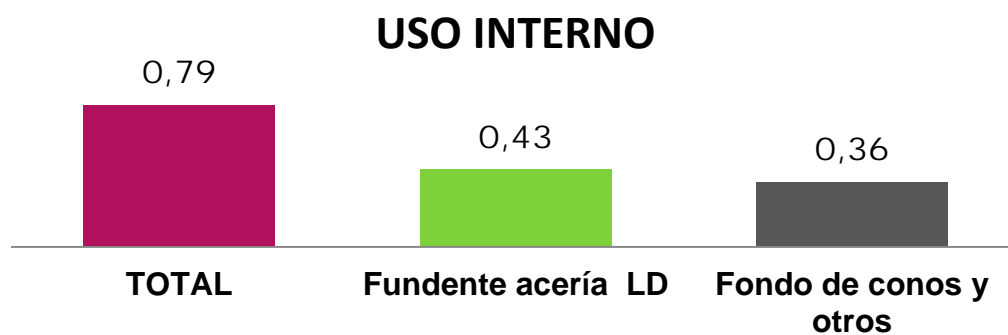


El 6 de Noviembre del año 2008, durante las V jornadas Quinta La Vega organizadas por el Instituto Portuario de Gijón, la Dirección de Medio Ambiente de Arcelor Mittal, en el ámbito de las Industrias Siderúrgicas y Energéticas, presentó unos datos referentes precisamente a estos porcentajes del año 2007.

De esta forma, se pueden poner cifras en miles toneladas, al 24,3% de escorias de acería LD producidas en Arcelor Mittal (5):



En esa misma presentación del año 2008, se especificaron además los principales destinos de la escoria de acería LD tanto en el uso externo como en el interno. El reparto quedaba de la siguiente manera:



2.1.2. Escorias de acería - Definición:

En el Diccionario de la Real Academia Española (RAE), la escoria se define como “Sustancia vítrea que sobrenada en el crisol de los hornos de fundir metales, y procede de la parte menos pura de estos unida con las gangas y fundentes”.

Atendiendo a su composición, una escoria es una mezcla de óxidos metálicos fundidos con pequeñas proporciones de alguno de los siguientes compuestos: sulfuros, fosfatos, fluoruros, carburos, boratos o nitruros. El anión mayoritario en una escoria es el oxígeno (O₂).

Las escorias de acería están clasificadas como Residuos no Tóxicos ni Peligrosos, tanto en el Catálogo Europeo de Residuos como en la legislación estatal.

En el Catálogo Europeo de Residuos, las escorias se incluyen el Capítulo 10 de la lista como:

10 – Residuos de Procesos Térmicos

10 02 – Residuos de la Industria del Hierro y del Acero



Figura 1: Escoria de acería LD.

2.1.3 Escorias de acería – Propiedades:

Físicas

La escoria de acería LD es un material de tipo granular, de color gris claro en estado seco que tiene una cierta porosidad y textura rugosa. Tiene una densidad aparente elevada, del orden de 3 t/m^3 o algo superior, consecuencia de su alto contenido en hierro, que se da tanto en la forma de metal libre como combinado en óxidos.

Estas escorias tienen además una elevada dureza (6-7 en la escala de Mohs), y una elevada resistencia al corte y a la abrasión.

Químicas

La escoria de acería LD tiene una composición química muy diferente de la de las escorias de alto horno; en particular, contiene menos alúmina y sílice y bastante más cal, una parte de ella en forma libre; además, contiene una importante proporción de óxidos de hierro.

El contenido en CaO está comprendido entre el 40 y 50%, siendo ésta, quizá, la propiedad química más importante desde el punto de vista de su valorización como producto utilizado en la construcción de carreteras (el más extendido actualmente). Hace que las escorias presenten alta higroscopicidad, favoreciendo así la hidratación de la cal y su posterior expansión. En definitiva, la presencia en la escoria de la cal libre, y aunque en menor medida, también de la magnesia, constituye un factor potencial de inestabilidad. Estos óxidos tienden a hidratarse desprendiendo calor y produciendo un hinchamiento que puede provocar la disgregación del material, evolucionando la granulometría de la escoria hacia tamaños más pequeños. Este fenómeno puede tener lugar en unas semanas o en varios meses en función de las condiciones.

Las escorias de acería contienen más hierro, tanto en su forma libre como combinada en óxidos, que las escorias de alto horno, lo que incrementa la densidad de este material. Por el contrario, el contenido de azufre total es bajo. El pH de las escorias de acería LD es alcalino.

2.1.4 Escorias de acería – Aplicaciones:

Las aplicaciones más importantes, hoy en día, de la escoria de acería LD, están en el campo de la agricultura y en la obra civil como árido de calidad.

Se utiliza en la construcción de rellenos y terraplenes. En carreteras, las escorias de acerías LD se utilizan como áridos para bases y subbases granulares, mezclas bituminosas, lechadas o tratamientos superficiales.

En su aplicación como árido en capas granulares, y especialmente en bases de carreteras, debe someterse el material a un proceso de envejecimiento previo, con la granulometría con la que vaya a ser empleado, de forma que el contenido de cal libre no rebase un porcentaje entre el 4% y 5%. Antes de su utilización deberá controlarse la estabilidad volumétrica de la escoria mediante un ensayo de hinchamiento.

La aplicación más clara en la técnica de carreteras, es como árido en capas de rodadura de mezclas bituminosas o tratamientos superficiales, donde no sólo saca el mayor partido a su gran dureza y alto coeficiente de pulimento acelerado, sino que el riesgo de desperfectos por expansión se reduce sensiblemente. Las mezclas bituminosas fabricadas con estos áridos han demostrado tener una mayor resistencia mecánica, superior a la obtenida con los áridos silíceos de referencia. Sin embargo, la mayor porosidad de las escorias respecto a los áridos convencionales hace que para conseguir unos contenidos adecuados de huecos en mezcla, se deba ir a una dosificación superior de producto ligante que en la mezcla de referencia.

La escoria de acería LD, molida y clasificada, se ha utilizado como árido para mezclas bituminosas en numerosos tramos de todo tipo de carreteras en Asturias. Por citar algunas de ellas, realizadas antes del año 2001 (3):

- Autopista del Huerna,
- Carretera Candás-Tabaza (AS-110),
- Grado-Avilés (AS-237),
- Cancienes-Llanera (AS-17).

En nuestro país existe una amplia experiencia en la utilización de la escoria de acería LD como corrector de suelos de cultivos. Mejora la permeabilidad del suelo, la densidad y la porosidad, además de aportar micronutrientes necesarios para el crecimiento de las plantas.

Las escorias siderúrgicas tienen otras nuevas aplicaciones emergentes, que van desde el tratamiento de aguas hasta la reconstrucción de zonas marítimas para la recuperación de la vegetación marina o los arrecifes de coral.

Sin embargo, cabe señalar algunos puntos en contra de su aplicación en las tecnologías antes citadas:

- Los lixiviados de las escorias de acerías pueden llegar a tener un pH superior a 11, en cuyo caso serían corrosivos con el galvanizado de las tuberías metálicas en contacto directo con las escorias.
- Si se usan las escorias en áreas en contacto con aguas de flujo lento o estancadas, se debe airear el agua para evitar que debido al pH tan básico de las escorias, puedan afectar a la fauna y la flora.
- En bibliografía técnica se han recogido casos de obstrucción de tuberías del sistema de drenaje del firme, al precipitarse el carbonato cálcico procedente de la combinación de los lixiviados de la escoria con el dióxido de carbono del aire.
- Las escorias de acería, especialmente las producidas en el procedimiento basado en el empleo de oxígeno, tienen cal libre (CaO) y

magnesia (MgO). Estos óxidos pueden reaccionar con el agua y formar hidróxidos en una reacción expansiva. La expansibilidad hidráulica de las escorias de acería es más frecuente que la que puede producirse en las escorias de alto horno por la presencia de sulfatos solubles. La primera expansión en el tiempo corresponde a la hidratación de la cal, y tiene lugar en el plazo de semanas, mientras que la hidratación del óxido de magnesio se efectúa a más largo plazo, y después de la anterior.

- La heterogeneidad de la composición de las escorias LD, repercute en la falta de éxito de su valorización frente al de escorias como las de horno alto, cuya valorización está mucho más desarrollada.

2.1.5 Escorias de acería – Consideraciones:

El Reglamento E-PRTR (*European Pollutants Release and Transfer Register*), o Registro Europeo de Emisiones y Transferencia de Contaminantes, establece a escala comunitaria un registro de emisiones y transferencias de contaminantes integrado, en forma de base de datos electrónica accesible al público, y determina las normas para su funcionamiento.

El E-PRTR ha sustituido desde el año 2007, al Inventario Europeo de Emisiones Contaminantes (EPER), basándose en los mismos principios pero incluyendo más exigencias medioambientales.

En el E-PRTR se informa de las cantidades de contaminantes emitidas a la atmósfera, el agua y el suelo por cada complejo, así como de los residuos transferidos fuera del emplazamiento y de los contaminantes liberados en las aguas residuales a partir del año 2007. Contiene la información notificada anualmente por aproximadamente 24.000 complejos industriales que comprenden 65 actividades económicas en toda Europa.

Adjunto a continuación el encabezado de los datos aportados por Arcelor-Mittal en el año 2011 (7):

T Facility level / Waste transfers			
Previous year < 2011			
Facility:	ARCELORMITTAL ESPAÑA - PLANTA SIDERÚRGICA DE AVILÉS Y GIJÓN		
Address:	CENTRO DE DESARROLLO TECNOLÓGICO S/N, 33400, AVILES		
Country:	Spain		
Year:	2011 (Data awaiting publication)		
Regulation:	E-PRTR Regulation		
All values are yearly transfers.			
Non hazardous waste			
Nothing reported			
Hazardous waste, domestic			
<u>Quantity</u>	<u>Treatment Method</u>	<u>Method used</u>	<u>Confidentiality</u>
473 t	Recovery	Measured PER Weighing	
1.990 t	Disposal	Measured PER Weighing	
Hazardous waste, transboundary			
Nothing reported			
Disclaimer			
Las transferencias de residuos fuera del emplazamiento pueden estar sujetas a solicitudes de confidencialidad.			

EUROSLAG es la Asociación Europea de Organizaciones y Empresas implicadas en todos los aspectos de la fabricación y la utilización de escorias.

La asociación promociona el uso de la escoria como un subproducto, y permite el intercambio de información e investigación, también facilita la interacción con los órganos rectores.

Las reuniones semestrales del Grupo de Trabajo, que consta de 20 miembros de 12 países europeos, se organizaron para el intercambio de información, seguimiento de la normativa europea de normalización, y/o desarrollar la imagen de producto de escoria proponiendo objetivos para el trabajo de una

nueva investigación. El éxito de la cooperación de 12 países de Europa durante más de siete años (1993-2000) fue el nacimiento de EUROSLAG, la Asociación Europea de escoria.

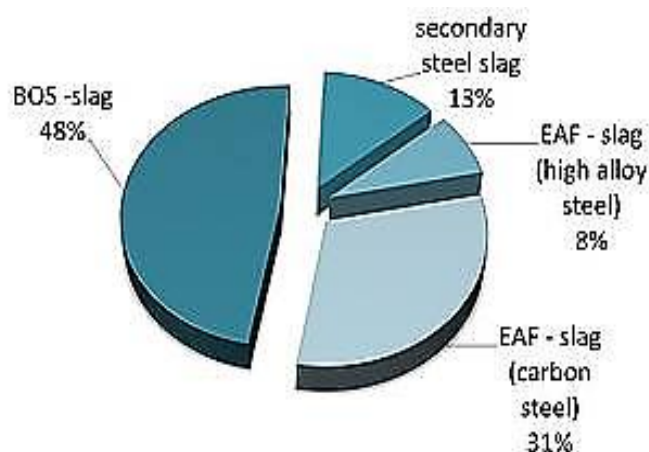
Cada dos años desde el año 2000, EUROSLAG lleva a cabo encuestas entre sus miembros (aceras europeas y empresas de procesamiento) para evaluar la importancia de los diferentes tipos de escoria y los productos fabricados a partir de ellos. La clasificación de algunos tipos de escoria como residuo en vez de como subproducto, había generado discusión y falta de acuerdo entre dichos países, hasta que en el año 2008 se revisó la Directiva Marco de Residuos (DMA – Directiva 2008/98/CE).

La DMA permite ahora una clara definición de los criterios que caracterizan un subproducto. Por esta razón, se puede afirmar que:

“La escoria es el subproducto de la fabricación de acero.”

EUROSLAG se dedica a proporcionar los elementos necesarios de prueba a la Comisión de la UE de que la escoria es un subproducto y no un residuo.

Los resultados de una de las encuestas mencionadas anteriormente, en concreto, la llevada a cabo en el año 2010, se representan en la siguiente gráfica (6):



La producción de escoria de acería en 2010: 21,8 millones de toneladas (Datos de Alemania, Bélgica, Finlandia, Francia, Dinamarca, Italia, Luxemburgo, España, Suecia, Suiza, Holanda y Reino Unido).

Organismos y normativas, cada vez en mayor medida enfocan objetivos a la valorización de las escorias impulsando su reutilización y su correcto control desde el origen. El E-PRTR y EUROSILAG, son un claro ejemplo de ello.

Existen algunas empresas como EDERSA ESCORIAS Y DERIVADOS S.A., cuya actividad se basa en el tratamiento de escorias, entre ellas la escoria de acería LD, que disponen de un amplio volumen de negocio.

Con miras hacia una industria más sostenible, una mejora en el aprovechamiento de materias primas, una reducción de costes, y hacia un mayor cuidado del medioambiente, lo logrado hasta el momento debe considerarse tan solo el principio del proyecto de valorización de la escoria.

2.2 Técnicas de caracterización:

El conocimiento de los diferentes ensayos y la información que se puede obtener de ellos son indispensables en varios aspectos de la Tecnología de Materiales. Entre los ensayos, cabe señalar los reconocidos por organismos oficiales como la *American Society for Testing and Materials* (ASTM), la *International Standard Organization* (ISO), y la *Asociación Española de Normalización y Certificación* (AENOR-UNE), y los que no lo están.

Algunos ensayos representativos pueden ser los ensayos eléctricos, magnéticos, ópticos, ensayos espectroscópicos, mecánicos, etc.

2.2.1 Ensayos térmicos:

Entre los ensayos térmicos se encuentra la **calorimetría diferencial de barrido (DSC)**, que consiste en someter al material a un ritmo programado de variación de la temperatura y registrar los eventos térmicos. El concepto diferencial indica que se mide la diferencia de comportamiento entre la muestra de estudio y un material inerte de referencia. Esta técnica permite, en general, determinar la temperatura y el contenido entálpico de cualquier evento que suponga la absorción o la cesión de calor como ocurre en los cambios de fase o en las reacciones químicas.

Otro ensayo térmico es el **análisis termogravimétrico (TGA)**, que mide la variación de la masa de una muestra al someterla a un ritmo de temperatura programada y controlada. Las gráficas masa-temperatura que se obtienen se llaman termogramas.

La técnica consta de una microbalanza situada en el interior de un horno y protegida de la corrosión mediante una cámara que a su vez proporciona inercia térmica. La balanza debe calibrarse con frecuencia, con una masa de valor conocido.

La termogravimetría permite estudiar los cambios de masa y la cinética de fenómenos de adsorción, desorción, deshidratación, vaporización, oxidación, descomposición, etc. No es válida para transformaciones polimórficas. Junto a la técnica FTIR (espectroscopía Infrarroja por Transformada de Fourier), es un excelente método de identificación de polímeros indicando incluso si se trata de un material puro, o si es una mezcla de polímeros.

Un termograma y las temperaturas a las que se manifiestan las pérdidas de peso ayudan a identificar la presencia de un compuesto en una muestra. La pérdida de peso, además, se puede usar para cuantificar el contenido molar de cualquier analito en particular.

Se conoce como **análisis termogravimétrico diferencial (ATD)** cuando se obtiene la derivada de la masa en función de la temperatura o del tiempo, si el proceso se realiza de forma isoterma. Es decir, que la única diferencia respecto al TGA estriba en un tratamiento adicional de los datos.

Los termogramas típicos del análisis termogravimétrico (TGA) tienen forma de escalera, fáciles de comprender en su concepto pero a veces pueden ser difíciles de interpretar por completo. Esto es particularmente válido si las pérdidas de peso son muy pequeñas debido a un volumen limitado de muestra, o bien, si la muestra contiene varios compuestos distintos que se descomponen a temperaturas parecidas o incluso, en algunos casos, iguales. Es aconsejable entonces graficar la primera derivada del diagrama peso-temperatura.

La forma del diagrama obtenido con la técnica ATD es una serie de picos. Si no se observa pérdida de peso durante el ensayo, la pendiente del termograma es cero, una línea horizontal. La identificación de un pico es mucho más fácil si hay dos o más procesos de degradación térmica que sucedan a intervalos de temperatura traslapados.

2.2.2 Técnicas espectroscópicas:

En la emisión o absorción de la radiación electromagnética, se basan las técnicas espectroscópicas.

Las técnicas espectroscópicas sirven principalmente para determinar la composición química del material, tanto a nivel de compuestos como de elementos. Dada su rapidez y tipo de información que proporcionan, suelen ser los primeros ensayos de control de materiales.

La espectroscopía de infrarrojo se basa en las vibraciones internas de los átomos y las moléculas, que presentan frecuencias en la región del infrarrojo

cercano ($10.000 - 4.000 \text{ cm}^{-1}$) o medio ($4.000 - 200 \text{ cm}^{-1}$) del espectro electromagnético. Mediante un fenómeno de resonancia, cada material absorbe de la radiación incidente las frecuencias que corresponden a sus vibraciones atómicas y moleculares, y transmite todas las demás. Por lo tanto, dado que las frecuencias son específicas de cada enlace químico y del grupo funcional, esta técnica permite identificar materiales, particularmente polímeros.

Además, la intensidad de los picos de absorción está relacionada con la concentración de las especies, lo que permite realizar un análisis cuantitativo.

Es decir, que se trata de una técnica basada en la absorción de la radiación IR por las moléculas, que permite identificar grupos funcionales de la estructura molecular de los materiales a estudio, a partir de su espectro de absorción.

La energía total de un sistema molecular viene dada por (10):

$$E_T = E_{\text{trans}} + E_{\text{rot}} + E_{\text{vibr}} + E_{\text{electr}}$$

Todas las moléculas poseen un movimiento vibracional continuo. Los átomos vibran a una distancia interatómica media. Una molécula absorbe la energía de un haz incidente de luz infrarroja cuando dicha energía sea igual a la necesaria para que se dé una transición vibracional de la molécula.

Existen dos modos principales de vibración, y ambos están cuantizados:

- alargamiento o tensión (stretching).
- flexión o deformación (bending).

Los movimientos de alargamiento implican el cambio continuo de la distancia interatómica a lo largo del eje de enlace. En contraste, las vibraciones de

flexión implican cambios de ángulo entre los enlaces. Los principales tipos de oscilaciones de flexión son el tijereteo, el balanceo, el aleteo, y la torsión.

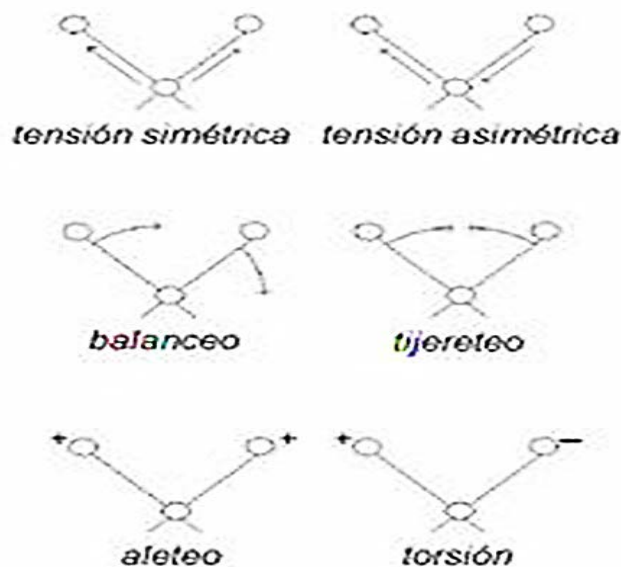


Figura 2: Modos principales de vibración molecular.

Se pueden asignar frecuencias características de tensión y deformación a grupos funcionales específicos. Viendo a qué longitudes de onda absorbe en la zona del infrarrojo, se puede identificar el tipo de molécula. Pero sólo se observarán bandas en el espectro de infrarrojo en el caso de que el movimiento de vibración (alargamiento o flexión) vaya acompañado de un cambio en el momento dipolar. Por tanto, cuanto más polar sea el enlace, mayor intensidad tendrá el pico correspondiente a su frecuencia de vibración.

Excepto las especies diatómicas homonucleares como el O_2 y el Br_2 , todas las moléculas presentan un espectro IR característico, que será su huella dactilar.

Los espectros de IR se suelen graficar con el porcentaje de transmitancia en el eje de ordenadas, y el número de onda en el eje de abscisas. En la práctica,

esto se traduce en que la línea base de los espectros está en la parte superior de los mismos (transmitancia máxima), y que los picos de absorción se dirigen hacia abajo. Los números de onda son el inverso de la longitud de onda, y sus unidades son cm^{-1} . Se debe notar que los números de onda crecientes corresponden a frecuencias crecientes y, por consiguiente, a radiación progresivamente más energética.

Existen dos variantes en función de que la medida se haga por transmisión o por reflexión. Los espectros de infrarrojo por Transformada de Fourier (FTIR), se miden por transmisión.

Cuando los materiales objeto de estudio se presentan en forma de polvo, la preparación de la muestra consiste en fabricar unas pastillas con bromuro potásico (KBr), que es un producto transparente a los infrarrojos.

Si la medida es por reflexión, algunas de las técnicas son el ATR (*Attenuated Total Reflection*) que utiliza reflexión total, y el DRIFT que utiliza la reflectancia difusa.

Se puede afirmar entonces que existen dos tipos de espectrómetros infrarrojos, los dispersivos y los de Transformada de Fourier. Estos últimos tienen una serie de ventajas, entre las que cabe destacar las siguientes:

- Permiten medir la longitud de onda de forma absoluta sin necesidad de hacer medidas de referencia o calibrados.
- No emplean elementos dispersores para determinar el espectro, por lo que al detector le llega una cantidad de luz mucho mayor logrando una relación señal / ruido superior, más favorable para espectros de fuentes débiles que con otras técnicas.

En el espectrómetro por Transformada de Fourier, el haz de radiación infrarroja, incide sobre un divisor de haz que lo divide en dos haces

perpendiculares de igual energía. Uno incide sobre un espejo móvil, y el otro sobre un espejo fijo. Ambos son reflejados y se recombinan dando lugar a una interferencia constructiva o destructiva dependiendo de la posición relativa de los espejos. El haz resultante pasa a través de la muestra y es absorbido selectivamente. Luego pasa al detector.

Entre sus aplicaciones en análisis cualitativo están el control de calidad de las aguas, en la industria de piensos, tabaqueras, análisis de plásticos, pinturas, suelos, caracterización de catalizadores, de compuestos tanto orgánicos como inorgánicos, estudios electroquímicos in-situ, etc.

La fluorescencia de rayos X es una técnica analítica excelente a la hora de ejecutar un análisis elemental de una amplia gama de materiales. Además, en general, no supone la destrucción de la muestra a analizar.

La emisión de fotones (luz) como resultado de un proceso de estabilización electrónica se llama fluorescencia.

Las transiciones electrónicas en bandas de valencia son el corazón teórico de la espectroscopía de absorción y de fluorescencia.

Para entenderlo mejor, se puede explicar de manera más sencilla si se piensa en un objeto irradiado por la luz solar, que a lo largo de un tiempo más o menos breve, se calienta. Es lógico puesto que dicho objeto, al ser irradiado, absorbe la radiación, lo que provoca su calentamiento. Las moléculas que se encontraban en estado electrónico excitado en el interior del objeto, se relajaron permitiendo que sus electrones cayeran al estado fundamental, provocando en este proceso una pérdida de energía en forma de calor. Sin embargo, hay casos en los que parte de la energía se pierde como calor y otra parte se pierde por emisión de un fotón de menor energía, menor frecuencia y mayor longitud de onda. Se llama fluorescencia a este efecto de emitir luz de una longitud de onda determinada al ser irradiado por luz de otra longitud de onda.

En Química Analítica, las reacciones de fluorescencia pueden ser muy útiles, ya que la emisión de radiación fluorescente es específica de cada compuesto. Además, la intensidad de la radiación se puede relacionar de forma directa con la concentración de un analito. En realidad, son muy pocos los compuestos que fluorescen. Algunos otros, pueden fluorescer agregándoles o “marcándolos” con una molécula que sí lo haga.

Esta técnica consiste en irradiar el material con un haz de rayos X primarios, de mayor energía que la radiación UV o visible, provocando la expulsión de un electrón interno de los átomos presentes en la matriz. El electrón expulsado es sustituido por otro de una capa superior, y este proceso genera la emisión de fotones de rayos X característicos de cada elemento presente en la muestra. Como el haz de rayos X con que se irradia la muestra no se filtra, los elementos emitirán sus líneas fluorescentes características.

La longitud de onda o energía de cada una de estas radiaciones emitidas es característica de cada elemento, permitiendo, por tanto, al identificarlas, conocer los elementos que componen la muestra. La intensidad de dichas radiaciones nos da también información sobre la concentración de cada uno de los elementos.

Es una técnica de alta sensibilidad y gran precisión, rápida y que permite el análisis de materiales conductores y no conductores, líquidos, sólidos, inorgánicas, orgánicas, etcétera, cuya preparación es bastante sencilla.

Interesa trabajar con el mayor voltaje posible en el tubo de rayos X para asegurar que el mayor número de elementos de la muestra produzcan una excitación fluorescente. También interesa con vistas al análisis cuantitativo. En general, la alta frecuencia en la región de los RX se genera por bombardeo de un material blanco con un haz de electrones de alta velocidad. Los tubos de blanco de tungsteno y el de hierro 55 radiactivo, son los más comunes. Ambos producen rayos X con la suficiente energía para la mayor parte de los usos.

Se ha de tener en cuenta cuando se emplea esta técnica, que sólo se pueden identificar elementos con pesos atómicos mayores que 20. La razón es que sólo los elementos más pesados poseen suficientes electrones para poder originar las transiciones electrónicas desde capas interiores

Los espectros de fluorescencia con rayos X se pueden medir con instrumentos basados en principios de energía dispersiva o no dispersiva. En los últimos, la radiación fluorescente pasa por un filtro y se dirige a un fotomultiplicador contador. No es el caso del equipo utilizado en este proyecto.

2.2.3 Difracción de rayos X:

La red cristalina es una distribución tridimensional periódica de átomos en el espacio. Cada red puede describirse especificando la posición de los átomos en una celda unidad que se repite.

La difracción de rayos X es una técnica de uso cotidiano para la determinación de fases cristalinas y de su orientación espacial.

La disposición regular de los átomos dentro de una red cristalina da lugar a un fenómeno colectivo de interferencia, es la difracción que se detecta como cambios en la dirección del haz de rayos X emergente de un material respecto del haz incidente. La dependencia de la intensidad con la orientación espacial permite determinar la composición de los planos atómicos y las distancias entre éstos. Así se caracteriza la red cristalina en su totalidad.

Cuando la interferencia de ondas es constructiva, se cumple la condición de difracción y la ley de Bragg:

$$n\lambda = 2d_{hkl} \sin\theta$$

Siendo:

$n \equiv$ número entero que representa órdenes de difracción

$\theta \equiv$ ángulo entre la dirección incidente y el conjunto de planos atómicos paralelos de índices (hkl)

$d_{hkl} \equiv$ distancia interplanar

$\lambda \equiv$ longitud de onda

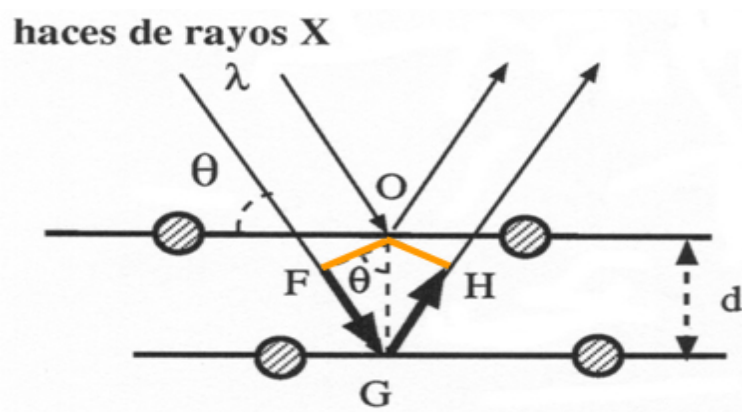


Figura 3: Representación geométrica de la ley de Bragg.

Para producir rayos X en difracción se aplica un voltaje entre un cátodo y un ánodo metálicos, ambos en el vacío. Cuando se calienta el cátodo se liberan electrones, que al chocar con el anticátodo, se emiten rayos X.

Hay dos formas de llevar a cabo el análisis por difracción de rayos X. Una de ellas emplea rayos X de espectro continuo dejando inmóvil la muestra y detectando las reflexiones en cierta región del espacio. La otra, emplea radiación monocromática, rotando la muestra y detectando reflexiones en una posición fija o en una combinación de rotaciones y desplazamientos del detector.

Cuando la muestra es en polvo o policristalina, se recurre a la radiación monocromática y la instrumentación más habitual son los difractómetros de Bragg-Brentano, en los que la muestra debe ser plana y se coloca en el interior de un círculo en el plano formado por la fuente, la muestra, y el detector.

En la difracción en polvo, para cada dirección del haz incidente y cada posición del detector (cada ángulo θ), se obtiene la contribución de todos los pequeños monocristales que conforman la muestra del material objeto de estudio. Con el haz de rayos X monocromático, y dado que la distribución de los granos es aleatoria, habrá un cierto número de cristales con la orientación correcta para que el conjunto de planos (hkl) muestre la difracción en el ángulo θ correspondiente. Se obtiene un difractograma, de intensidad frente al ángulo θ de difracción, cuya información a menudo es suficiente para determinar completamente la estructura cristalina.

Cuando el material es semicristalino, es decir, con zonas que no presentan orden atómico de largo alcance, su parte amorfa no produce reflexiones en difracción. Se manifiesta en el difractograma como un máximo redondeado sobre el que aparecen las reflexiones de la parte cristalizada. La comparación entre el área integrada de este máximo, y la de los picos debidos a la parte cristalina, proporciona el grado de cristalinidad del material. Esta técnica es muy útil en polímeros semicristalinos como el polietileno.

El tamaño de los granos de un material afecta a la anchura de los picos de difracción. La anchura crece al disminuir el tamaño de grano. A partir de las anchuras de picos, es posible determinar el tamaño promedio de grano gracias a diversos modelos de cálculo.

2.2.4 Microscopía:

Los microscopios ópticos y electrónicos son dos de las herramientas básicas para el estudio de la microestructura de los materiales, la cual, no se podría observar ni medir sin la ayuda de estos microscopios.

Se considera que forma parte de la microestructura toda aquella propiedad que se determina con una resolución espacial por debajo de 0,1 mm. Cada tipo de microscopía viene caracterizada por su propia resolución espacial y profundidad de campo y, en consecuencia, ofrece información de la microestructura del material a diferente escala.

Un microscopio que utilice la luz visible para formar imágenes, obtiene un poder resolutivo de unos 0,2 μm .

De forma intuitiva es lógico pensar que no es posible obtener imágenes con mejor resolución que la longitud de onda de la radiación utilizada. De forma más rigurosa, se establece que el límite de poder resolutivo de un microscopio viene condicionado por el fenómeno físico denominado *difracción*.

Los electrones son partículas cargadas a las que se les puede asociar, de acuerdo a la dualidad onda-partícula, una longitud de onda cinco órdenes de magnitud más pequeña que la de la luz.

Por otro lado, como las lentes para electrones tienen importantes aberraciones, es necesario que los microscopios electrónicos funcionen en condiciones de óptica paraxial, mucho más exigentes que en los microscopios ópticos. Las trayectorias de los electrones deben ser próximas al eje del microscopio con objeto de minimizar las aberraciones, por lo que la apertura numérica es bastante menor que en un microscopio óptico.

En definitiva, la resolución de estos microscopios alcanza valores por debajo de los 0,02 nm, mucho mejores que las resoluciones de los microscopios ópticos.

Otro parámetro físico fundamental para describir un sistema de microscopía, además de la resolución, es la profundidad de campo, que se define como la distancia medida en la dirección paralela al eje de la lente objetivo, entre los puntos más alejados de la muestra que quedan enfocados simultáneamente.

La microscopía electrónica de barrido (SEM) permite observar la superficie de objetos masivos con una resolución espacial de 1 a 3 nm. La microscopía electrónica de transmisión (TEM) permite observar películas delgadas de materiales con resoluciones de hasta 0,1 nm. Asociada a estas dos microscopías electrónicas se encuentra la técnica de microanálisis elemental por sonda electrónica, que permite realizar análisis químicos elementales in-situ con resolución espacial de 1 μm en SEM y de 1 nm en TEM.

En la microscopía electrónica de barrido (SEM), la imagen se forma con electrones, y presenta contraste entre las distintas fases sin necesidad de ataque químico, debido a la distinta reflectividad de los electrones. Se utiliza para observaciones a bajos aumentos de muestras con rugosidad notable, como por ejemplo, en el estudio de superficie de fractura.

La muestra, al ser bombardeada por el haz de electrones del microscopio emite rayos X característicos de cada uno de los elementos químicos que la componen, por lo que un análisis químico elemental también es posible con este tipo de microscopios.

Las partes fundamentales de un SEM son:

- i. la cámara de vacío que contiene la muestra,
- ii. el haz de electrones que “barre” la superficie de la muestra,
- iii. y el detector de señales para formar la imagen.

Lentes deflectoras permiten que el haz de electrones se mantenga fijo sobre un punto concreto de la muestra o bien, que se realice un barrido sobre toda la superficie de la misma.

La imagen se construye digitalmente asociando a cada punto de la superficie que barre el haz, un valor de brillo directamente proporcional al número de electrones que se producen en dicho punto.

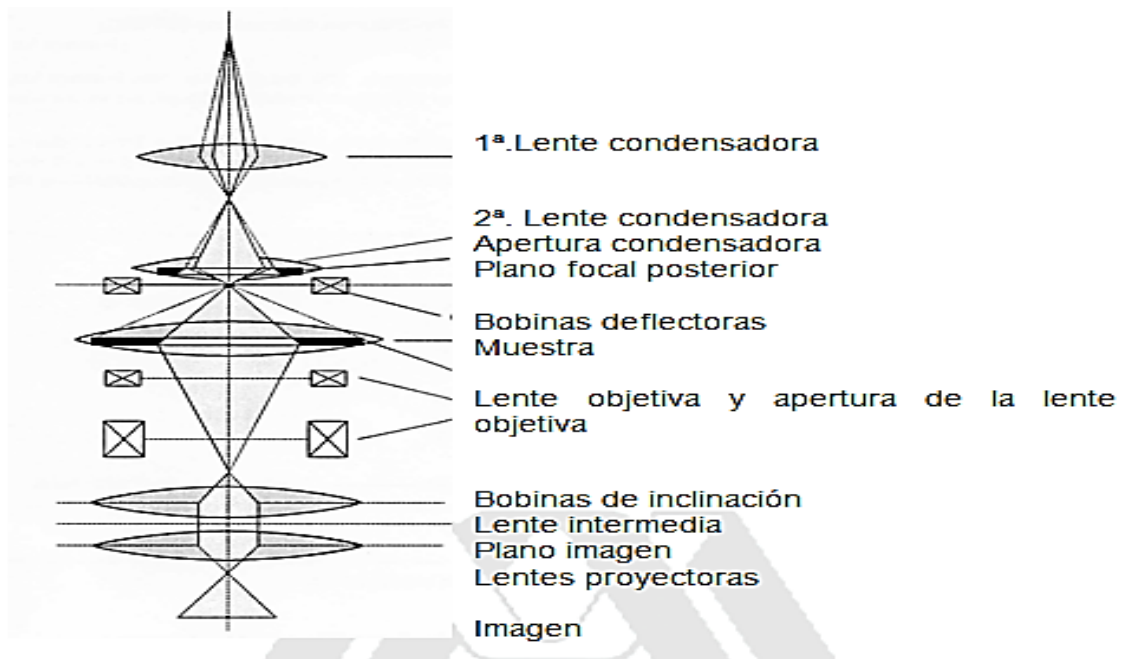


Figura 4: Esquema del microscopio electrónico.

En Tecnología de Materiales, los modos de funcionamiento de los microscopios electrónicos de barrido más habituales son mediante electrones secundarios y mediante electrones retrodispersados. Los secundarios son electrones de baja energía que se producen al colisionar el haz incidente con los electrones atómicos de la muestra.

Las imágenes que se obtienen utilizando electrones secundarios son, a primera vista, fáciles de interpretar. Los electrones secundarios producidos en esquinas, zonas filiformes y en las de alta rugosidad, tienen mayor probabilidad

de escaparse del material que los producidos en zonas lisas, lo que hace que en las imágenes aparezcan resaltados los contornos de las partículas. Además, los electrones de baja energía producidos en cavidades son detectados con menor eficiencia, apareciendo estas zonas más oscuras en la imagen.

El **microanálisis por rayos X**, más conocido por sus siglas en inglés (**EDS**), permite conocer in-situ la composición química de las distintas fases o granos observados en las imágenes.

Al incidir un haz de electrones sobre un material, se producen colisiones electrón-electrón que provocan que una parte de los electrones atómicos sean arrancados del material quedando huecos en los niveles electrónicos de los átomos excitados.

Aquellos electrones que ocupan niveles menos ligados tienen la posibilidad de ocupar el hueco, y lo hacen liberando la energía correspondiente a la diferencia entre los niveles atómicos inicial y final, característica de cada átomo. Al determinar esta energía, se identifica el tipo de átomo. Los átomos se desexcitan mediante dos procesos que dan lugar a dos tipos de espectroscopías: la espectroscopía Auger y la espectroscopía por rayos X.

Las muestras no necesitan a priori ninguna condición especial para su observación al SEM, tan solo deben ser estables en las condiciones de vacío y bombardeo con electrones que se dan en la cámara del microscopio.

La muestra se coloca sobre un portamuestras metálico que se conecta eléctricamente a tierra para asegurar su neutralidad a pesar de la incidencia de un haz de electrones. En el caso contrario, se producen campos eléctricos, por exceso o defecto de electrones, que interactúan con los electrones incidentes produciendo un efecto de imagen movida.

Si la muestra no es conductora eléctrica hay que asegurar que los electrones superficiales puedan alcanzar la conexión a tierra. Para ello hay dos formas de actuar:

- a. hacer funcionar el microscopio en un modo de bajo vacío,
- b. o bien realizar un recubrimiento conductor eléctrico sobre la muestra.

Si el recubrimiento se hace con un metal de alto número atómico, como es el caso del oro, se produce un aumento de la señal de electrones secundarios que mejora la calidad de la imagen.

Los dos métodos más habituales para efectuar recubrimientos conductores, evaporación en vacío y pulverización catódica, son métodos de deposición física en fase vapor. El primero de ellos sólo es adecuado para muestras de baja rugosidad, pues de lo contrario, quedarían zonas de la muestra no conectadas eléctricamente.

En la técnica de pulverización catódica se utiliza un gas ionizado, generalmente argón, y un campo eléctrico que provoca el choque de los iones contra un blanco metálico, generalmente oro. Mediante este proceso se arrancan átomos de oro que se dispersan al chocar nuevamente con los iones del gas, incidiendo sobre la muestra desde distintos ángulos y asegurando un recubrimiento conductor homogéneo en muestras de formas irregulares. Es un método adecuado para la observación de muestras rugosas en el modo de electrones secundarios.

2.3 Composites de óxido férrico dispersado en matrices de sílice / alúmina:

En los últimos años, el interés en este tipo de materiales magnéticos ha crecido sustancialmente. El campo de aplicación es muy extenso, desde soportes para

el crecimiento de nanotubos de carbono, catalizadores, hasta en aparatos de grabación magnética.

Cuando partículas de este óxido se presentan sobre una matriz cerámica, mejoran propiedades mecánicas como la fragilidad (típica de los materiales cerámicos), al mismo tiempo que le confieren otras nuevas, como las propiedades magnéticas. Sistemas como el Fe, Fe₂O₃ y varias ferritas, dispersos en matrices aislantes como la sílice (SiO₂) o la alúmina (Al₂O₃), presentan cambios considerables en sus propiedades magnéticas, cuando se las compara con sus equivalentes materiales puros.

La naturaleza porosa de la matriz cerámica es ideal para ubicar las posiciones de nucleación de las partículas magnéticas. Minimiza su agregación y controla el tamaño de partícula.

En particular, la sílice como matriz cerámica en este tipo de compuestos, les confiere estabilidad térmica, una gran superficie, y estabilidad química, que es una propiedad no muy frecuente pero casi siempre deseada.

En cuanto a los métodos de preparación de los composites de óxido férrico disperso sobre matriz de sílice/alúmina, son tres los más comunes:

- Método sol – gel.
- Impregnación húmeda con posterior tratamiento térmico.
- Síntesis a la llama.

En el primero de ellos, óxido de hierro coloidal, o un precursor de hierro trivalente, queda atrapado en los poros del gel. Posteriormente se promueve la formación de la matriz cerámica de sílice/alúmina, por ejemplo, con un alcóxido. El resultado son nano compuestos de γ -Fe₂O₃/SiO₂.

Se ha demostrado experimentalmente que una proporción en peso del óxido en torno al 23% sobre la matriz cerámica amorfa, optimiza la estabilidad del

compuesto. En porcentajes superiores al 24%, no hay garantías de conservar todas las propiedades.

2.4 Ferritas de calcio:

Entre las aplicaciones que tienen las ferritas, merecen señalarse, la preparación de electrodos sinterizados resistentes a la corrosión, la preparación de polvos de tóners magnéticos para fotocopiadoras e impresoras láser, la adsorción de gases, y la obtención de pigmentos para la producción y elaboración de pinturas. Por ejemplo, la magnetita (Fe_3O_4) se utiliza como pigmento negro, cuyo tono depende del tamaño de partícula y del grado de oxidación. Una de las aplicaciones más desarrolladas en los últimos tiempos y en continuo perfeccionamiento, es la eliminación de metales pesados en sistemas acuosos contaminados.

En general, estos compuestos tienen un gran potencial de aplicación como materiales magnéticos en electrónica, aparatos basados en la tecnología de microondas, y ferrofluidos. Así, los cilindros o núcleos de ferrita se emplean para reducir la interferencia electromagnética (EMI) y de radio frecuencia. Gracias a su resistencia magnética, evitan la modificación de las propiedades conductoras o la formación de corrientes parásitas.

Como curiosidad cabe señalar que el primer tipo de material magnético conocido por el hombre fue el mineral de magnetita Fe_2O_3 . Su descubrimiento se atribuye a los antiguos griegos alrededor del año 800 a.C.

Las ferritas constituyen un grupo de óxidos mixtos de fórmula general $\text{MO}\cdot\text{Fe}_2\text{O}_3$, siendo M un metal divalente o una combinación de dos o más metales divalentes. Las ferritas son el resultado de la combinación del óxido

férrico con otros óxidos metálicos, es claro entonces que se necesita la oxidación parcial del ion ferroso a férrico (Fe^{3+})

Las ferritas con estructura de espinela son las más conocidas ($1 \text{ Fe}_2\text{O}_3 : 1 \text{ MeO}$ siendo MeO un óxido de un metal de transición). Pero existen distintas ferritas según su composición y su estructura, por ejemplo, la ferrita hexagonal de estequiometría ($6 \text{ Fe}_2\text{O}_3 : 1 \text{ MeO}$), se compone de un óxido de un metal alcalinotérreo como el calcio.

La composición y el tamaño de partícula de las ferritas se puede controlar en función de los distintos métodos de síntesis. Las ferritas nanoparticuladas se pueden utilizar como sensores para la detección de gases y vapores, materiales cerámicos de alta tecnología, y materiales supermagnéticos.

En cuanto a los métodos de preparación de estos compuestos, puede ser por Vía Cerámica, o por otros métodos como la activación mecanoquímica, la coprecipitación Sol – gel, el secado en spray, o el secado en frío.

El procesamiento Vía Cerámica tiene el inconveniente de que se lleva a cabo a temperaturas entre 1000°C y 1400°C , en tiempos de reacción no menos de 12 horas, y en atmósferas muy controladas, dependiendo de la composición deseada. Por ello este método no es el ideal si se desean obtener unas ferritas de determinadas características como el tamaño de partícula, alta pureza, composición, o una estequiometría. La descomposición térmica del compuesto metálico ferricarboxilato resulta ser la mejor técnica de obtención de un precursor de nanopartículas de ferritas, en cuanto al tiempo necesario y a la temperatura (inferior que en otros métodos).

3. Procedimiento experimental:

El procedimiento experimental desarrollado en este trabajo fin de master se ha dividido en dos partes. Cada una de ellas corresponde a un ensayo diferente, y se denominarán a partir de este punto: ensayo 1 y ensayo 2.

Antes de explicar cada uno de los ensayos, conviene definir ciertos términos que aparecerán en este trabajo:

- El pH de una disolución acuosa se define como el negativo de \log_{10} de la concentración de ion hidrógeno, es decir:

$$\text{pH} = -\log_{10} [\text{H}^+]$$

La “p” en pH proviene de la palabra alemana *potenz*, que significa poder.

- Un gel es una red porosa tridimensional formada por interconexión de partículas sólidas en un medio líquido. La fase continua es la sólida y la fase dispersa es la líquida.
- Sol, se refiere a una suspensión de partículas sólidas coloidales en un medio líquido.

En ambos ensayos se ha partido del mismo material, escoria de acería LD procedente de la empresa Arcelor-Mittal. Su origen data del año 2009, habiendo sido trasladadas al laboratorio de la facultad de Química de la Universidad de Oviedo directamente desde su origen sin ser depositadas en escombrera, y correctamente envasadas.

Una vez en el laboratorio, la escoria fue molida y tamizada, con tamiz manual CISA de 250 μm . La granulometría final de la escoria LD utilizada en este trabajo es entonces inferior a 250 μm .

3.1 Caracterización:

El primer paso ha sido caracterizar la escoria de partida con el fin de conocer su composición química y sus propiedades mineralógicas y texturales. Es la mejor forma de iniciar la búsqueda de posibles aplicaciones de la escoria LD como precursor de compuestos químicos, con una caracterización lo más completa posible.

La escoria molida y tamizada se secó en estufa a 120°C durante 24 horas. Durante todo el proceso de caracterización ésta se llamará muestra E.

Para estudiar la solubilidad y movilidad en condiciones neutras de los distintos componentes de la escoria, se separó una fracción de la misma y se lavó repetidas veces con agua destilada. A continuación se filtró y se secó a 120°C durante 24 horas. Será la muestra E-Lav.

3.1.1 Caracterización química:

Se hizo un análisis elemental de carbono, nitrógeno, hidrógeno y azufre a las dos muestras de escoria (E y E-Lav), y se obtuvieron los siguientes resultados:

Muestra	%N	%C	%H	%S
E	<0,06	2,59	1,2	0,2
E-Lav	<0,05	2,58	1,17	0,19

Tabla 1: análisis elemental de las muestras E y E-Lav.

El análisis elemental (26) realizado a la escoria lavada (E-Lav) muestra valores de N, C, H y S similares a los obtenidos para la escoria de acería (E).

El equipo utilizado para el análisis elemental es *Perkin Elmer 2400* con microbalanza *Perkin Elmer AD-2Z*.

Mediante espectrometría de fluorescencia de rayos X (FRX) se hizo un análisis químico elemental tanto cualitativo como cuantitativo, de los elementos mayoritarios presentes en las muestras y de los elementos traza. Para ello fue necesario preparar las muestras compactando en una prensa.

El equipo utilizado en esta técnica es un espectrofotómetro *Philips PW2404* con cargador automático *PW2504*, tubo con ánodo de rodio de 5 kW de potencia, y cristales analizadores. Consta de 3 detectores, uno de sellado de xenón, otro de centelleo, y otro de flujo gaseoso.

La composición química de los componentes mayoritarios correspondiente a las dos muestras de escoria (E y E-Lav), determinada por la técnica FRX, se detalla en la tabla 2 (26).

En la tabla 3, se muestran los valores correspondientes a los componentes traza. Aparece en esta tabla junto a cada elemento, el límite de detección del equipo (LOD^a) para la determinación de cada uno de ellos.

Muestra	CaO (%)	Fe₂O₃ (%)	SiO₂ (%)	MgO (%)	MnO (%)	Al₂O₃ (%)	P₂O₅ (%)	TiO₂ (%)	K₂O (%)	Na₂O (%)	L.O.I^a (%)
E	44,31	26,30	14,03	3,89	4,04	3,50	1,25	0,57	0,10	0,03	1,98

L.O.I^a = pérdida por ignición

Tabla 2: Composición química de los componentes mayoritarios.

Elemento	LOD^a	ppm
Cr	2	1050,5
V	3	686,5
Sr	1	141,2
Zr	1	36,9
Ni	2	13
Nb	1	70,2
Ba	8	44,1
Zn	1	62,3
Sc	2	38,7
Cu	2	18,2
W	2	21,3
Pb	2	18,1
La	8	17
Ce	7	13,8
Gd	5	16,5
Y	1	7
Hf	3	<3
Ga	1	4,2

Tabla 3: Elementos traza presentes en la escoria (E).

Tal como se ve en la tabla 3, entre los elementos traza destacan el cromo y vanadio por su elevada concentración, muy superior a la del resto de metales, y por su potencial toxicidad.

En conjunto, todos los componentes le confieren un carácter básico (pH ~ 12.5), por lo que sus suspensiones tendrán una alta capacidad de neutralización de medios fuertemente ácidos.

Respecto a la muestra de escoria lavada (E-Lav), el análisis por FRX refleja que su composición química es análoga a la de la muestra E, lo que indica que al lavar la escoria no se disuelven de forma significativa los constituyentes mayoritarios de la misma, ni lixivian sus elementos traza. En el caso de estos últimos, se debe probablemente a que se encuentran formando fases cristalinas estables en el material, al igual que ocurre con los minerales en la naturaleza.

3.1.2 Caracterización estructural:

El patrón de difracción de rayos X de la escoria refleja de forma muy clara su heterogeneidad, constituida por una mezcla de fases cristalinas.

El equipo utilizado para llevar a cabo esta técnica es un difractómetro *Philips modelo X'PERT PRO*, tubo con ánodo de cobre y óptica de haz incidente con rendija programable de divergencia y atenuador de haz directo.

El difractograma obtenido se muestra a continuación:

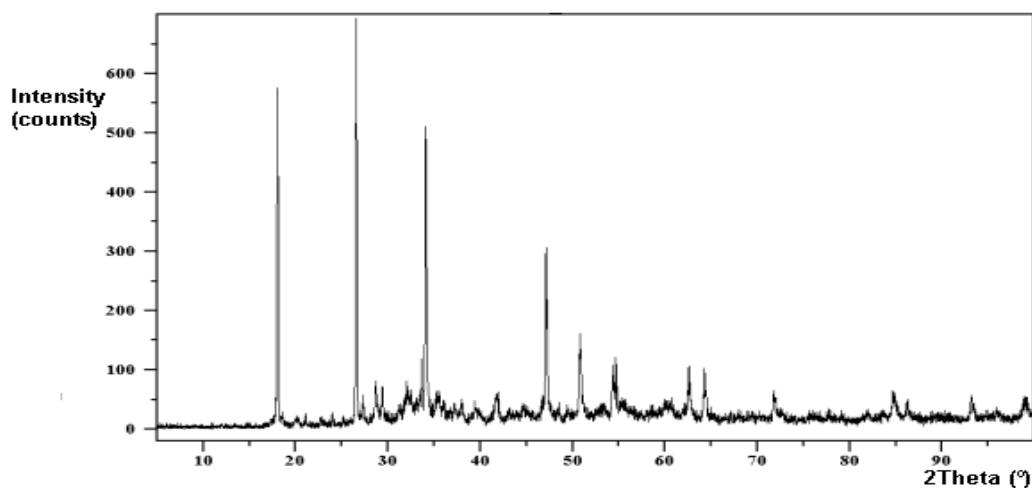


Figura 5: Difractograma RX de la muestra E.

Las conclusiones del análisis de los datos de difracción indican que la escoria presenta la siguiente composición mineralógica (26):

Portlandita ($\text{Ca}(\text{OH})_2$), larnita (Ca_2SiO_4), merwinita ($\text{Ca}_3\text{Mg}(\text{SiO}_4)_2$), ferrita de calcio y magnesio ($\text{Ca}_2\text{MgFe}_2\text{O}_6$), calcita (CaCO_3), dolomita ($\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$), hematita (Fe_2O_3) y cuarzo (SiO_2), como constituyentes mayoritarios. La escoria también contiene cal libre (CaO) y hierro elemental. Los componentes minoritarios son difíciles de asignar por esta técnica debido a la baja intensidad de sus líneas de difracción.

Dada la complejidad de la interpretación del difractograma anterior, se decide hacer un análisis con la técnica de espectroscopia infrarroja, que aporta información sobre la naturaleza de los grupos funcionales presentes en la red cristalina, ayudando así a entender la estructura de los compuestos que forman la escoria.

El equipo de espectroscopía infrarroja que se ha utilizado es un espectrofotómetro *Perkin Elmer modelo Paragon 1000* que opera con Transformada de Fourier. La preparación de la muestra fue por pastilla de bromuro potásico.



Figura 6: Perkin Elmer Spectrometer.

El espectro FTIR (Espectroscopia Infrarroja por Transformada de Fourier) se muestra a continuación:

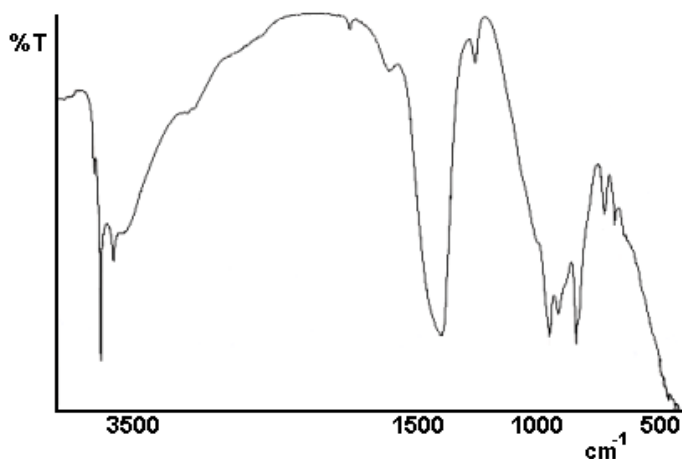


Figura 7: Espectro IR de la escoria.

En la región comprendida entre 3695 y 3530 cm^{-1} se observan bandas intensas que corresponden a las vibraciones de tensión de grupos hidroxilos, la banda que aparece a 945 cm^{-1} corresponde a los modos de deformación. Ambas bandas confirman la presencia de hidróxidos y oxihidróxidos en la escoria. Asignar a los distintos compuestos presentes en la escoria, las bandas de tensión características de los grupos OH no resulta fácil, debido a la superposición de dichas bandas en la correspondiente zona del espectro. La banda observada a 3692 cm^{-1} y el hombro a 3624 cm^{-1} se pueden asignar a vibraciones de tensión de los grupos hidroxilos presentes en silicatos de aluminio que contienen grupos hidroxilos estructurales (11, 12). La banda muy intensa y estrecha que aparece a 3644 cm^{-1} es característica de la vibración de tensión de los grupos OH del hidróxido de calcio (13). La banda observada a 3538 cm^{-1} se puede asignar a vibraciones de tensión de los grupos hidroxilo presentes en los compuestos de aluminio hidratados (13). Los carbonatos de calcio y magnesio hidratados también muestran bandas intensas a 3435 cm^{-1} y 3629 cm^{-1} (14). El hombro ancho que aparece a 3442 cm^{-1} puede asignarse a vibraciones de tensión de los grupos hidroxilos de carbonatos hidratados o bien a moléculas de agua fisisorbida o coordinada. La banda a 1638 cm^{-1} corresponde a las vibraciones de deformación de los grupos OH presentes en los hidróxidos y en las fases hidratadas de la escoria.

Las intensas bandas que aparecen a 1797 cm^{-1} y 1425 cm^{-1} corresponden a la vibración del enlace C-O del ión CO_3^{2-} y las bandas a 873 y 715 cm^{-1} pueden ser asignadas a la vibración producida por la deformación del enlace C-O (15).

En la región comprendida entre 1100 y 950 cm^{-1} se encuentran las bandas de tensión Si-O características de la sílice y de los silicatos. En esta zona también aparecen las bandas de absorción debidas a vibraciones de grupos hidroxilo presentes en los oxihidróxidos de aluminio (24) y en los oxihidróxidos de hierro (25).

La banda a 753 cm^{-1} corresponde a la vibración de tensión del enlace Al-O (16, 17) e indica la presencia de compuestos de aluminio en la escoria, tales como silicatos, óxidos y aluminatos. Estos compuestos no se habían detectado como componentes mayoritarios en el análisis de DRX.

Las absorciones en la región entre 600 y 450 cm^{-1} son típicas de la mayoría de los óxidos metálicos Al_2O_3 , Fe_2O_3 , MgO , y ferritas. Debido a la heterogeneidad de la escoria es muy difícil obtener información adicional de esta región del espectro, ya que las bandas características de los distintos constituyentes se solapan.

3.1.3 Caracterización en función del comportamiento térmico:

Los equipos de análisis térmico utilizados son *Mettler SDTA851e* y *DSC822e*. El programa de calentamiento al que se sometió la muestra fue de $10^\circ\text{C}/\text{min}$ hasta alcanzar los 1000°C en atmósfera de nitrógeno.

Las curvas obtenidas con el análisis térmico (gravimétrico y diferencial) muestran las distintas etapas en las que tiene lugar la descomposición térmica de la escoria (E). Se adjuntan a continuación:

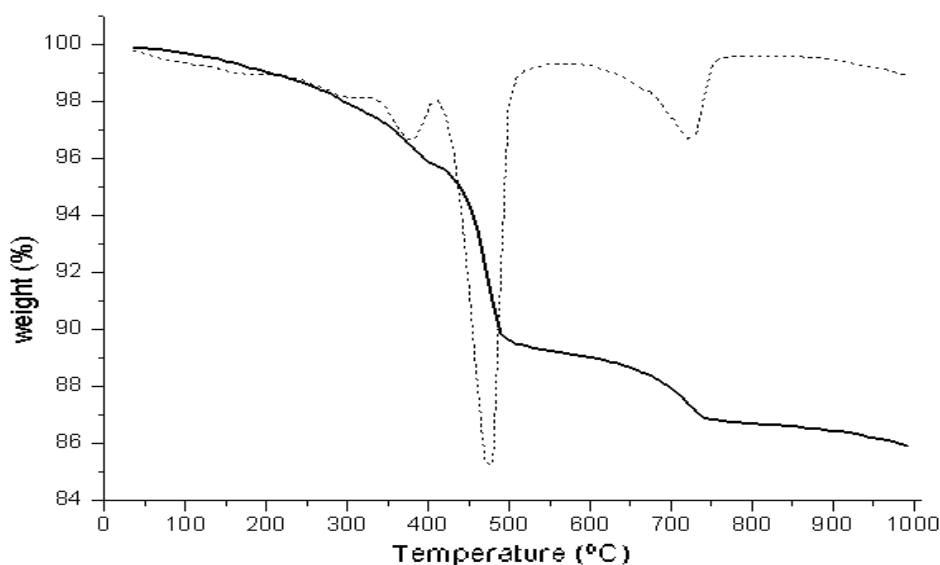


Figura 8: Curvas DTA y TG de la escoria.

La escoria objeto de estudio (E) comienza a descomponerse entre 80° y 220°C, en ese intervalo la escoria pierde el agua físicamente adsorbida, dando lugar a una reducción de peso del 1%. Entre 220° y 340°C se produce un pequeño efecto endotérmico acompañado de una pérdida de peso de 1,6%, que puede ser debido a la pérdida del H₂O estructural de los carbonatos hidratados (14). Un segundo pico endotérmico aparece entre 340° y 420°C, implica una pérdida de peso del 1,8%, y puede ser debido a la deshidratación de los hidróxidos de hierro y magnesio (18).

Entre 420° y 560°C se produce una de pérdida de peso del 6,5%, debida a la deshidratación parcial de los silicatos y a la deshidroxilación del Ca(OH)₂ que da lugar al CaO.

Finalmente, entre 600° y 900°C se producen la descomposición endotérmica de los carbonatos con liberación de CO₂, y la deshidratación total de los silicatos. A esta etapa le corresponde una pérdida de peso del 3,4%.

3.1.4. Estudio textural:

El estudio de las propiedades texturales de la escoria se llevó a cabo a partir de los datos obtenidos de la isoterma de adsorción – desorción de nitrógeno a 77K (Figura 9) (26), que pertenece al tipo IV de la clasificación BDDT (19).

Esta técnica se basa en la determinación de la cantidad de nitrógeno necesario para formar una monocapa multicapa sobre la superficie de la muestra.

El equipo utilizado para obtener la isoterma de adsorción – desorción es *Micromeritics ASAP 2020*, y la superficie específica se determinó mediante el método BET (Brunauer-Emmett-Teller), indicado para tal fin por la IUPAC (International Union of Pure and Applied Chemistry).

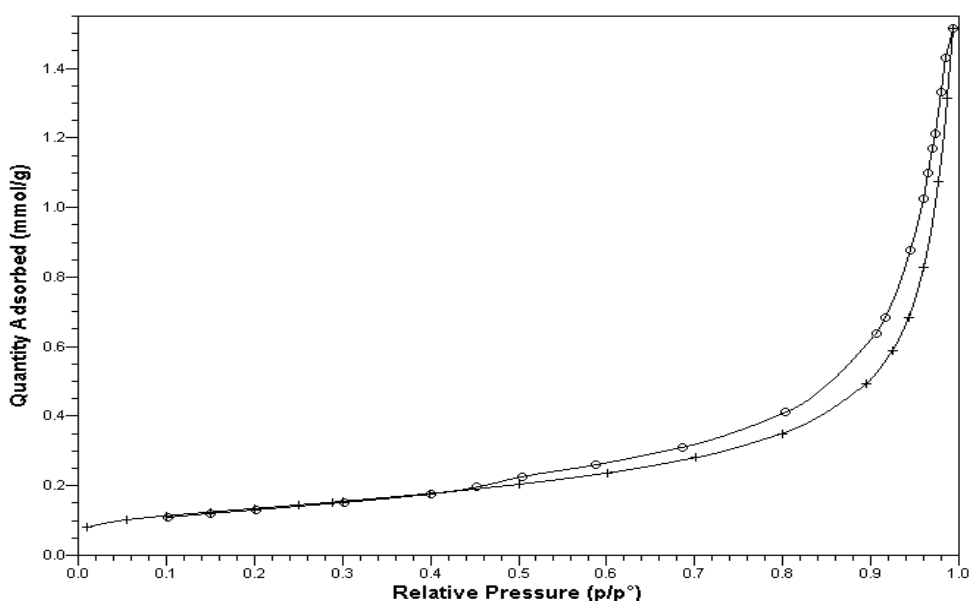


Figura 9: Isoterma de adsorción–desorción de N_2 a 77K de la escoria.

La baja adsorción de N_2 a presiones relativas inferiores a 0,2 se traduce en ausencia de microporosidad en el material. La isoterma presenta un bucle de

histéresis tipo H3, que generalmente se asocia a una componente de mesoporosidad. La isoterma no presenta un límite de adsorción definido a presiones relativas próximas a la unidad, lo cual pone de manifiesto la presencia de macroporos en el material.

En la tabla 4 se detallan los parámetros texturales obtenidos a partir de la isoterma.

Muestra	S_{BET} (m² g⁻¹)	D_P max (nm)	V_P (cc/g STP)
E	10.8	18.2	0.056

Tabla 4: Parámetros texturales obtenidos a partir de la isoterma de adsorción – desorción de N₂ a 77K.

Se analizó la mesoporosidad con el método de Barret, Joyner y Halenda (20), aplicado a la rama de adsorción de la isoterma. D_P max y V_P representan los valores de diámetro de mesoporo más frecuente y el volumen total de mesoporos respectivamente.

La microtopografía de la escoria se muestra en la figura 10. Confirma los resultados obtenidos en la caracterización de la escoria. La imagen del SEM revela la heterogeneidad de este material, constituido por partículas de diferente naturaleza y tamaño, macroporos y cavidades interparticulares.

El equipo utilizado es *un microscopio JEOL modelo 6100* con cañón electrónico de filamento de wolfrangio, con detector de electrones secundarios y retrodispersados, cámara fotográfica y fotoimpresora térmica. Lleva incorporada una unidad de *microanálisis INCA Energy 2000* con detector de

silicio que permite la detección y el análisis de elementos ultraligeros como el carbono, el nitrógeno y el oxígeno. La muestra se recubrió con oro.

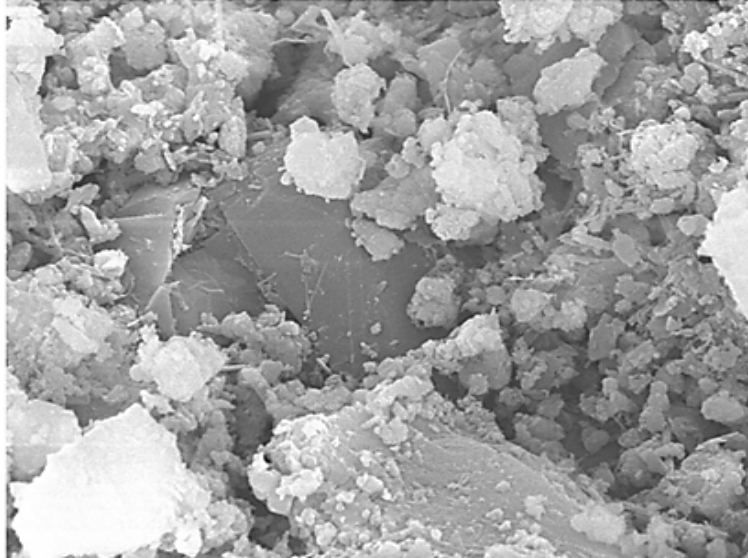


Figura 10: Imagen SEM de la escoria (5500x).

3.2 Ensayo 1:

Se pesan 20 g de la escoria molida y tamizada, y se mete en vaso de 800 ml de capacidad. Se añaden en el vaso, 250 ml de ácido clorhídrico 5 molar (5M), de forma intermitente pues la reacción es muy exotérmica.

Procedimiento: bajo agitación, se vierten 50 ml de HCl 5M en intervalos de 30 minutos.

Se deja agitando 24 horas.

Tras ese tiempo, se añaden 25 ml de ácido nítrico 5 molar (5M). Se deja agitando 24 horas.

Se observa una capa fina de hierro coloidal sobre la disolución, como un sol.
Se añade agua destilada en el vaso que contiene la mezcla, hasta enrasar a 550 ml. La capa coloidal persiste.

Se distribuye la disolución en 4 botes y se lleva a centrifugar, teniendo especial cuidado con el peso de los mismos para que no se desequilibre el equipo.

La balanza utilizada es *CB Complet COBOS*, de características tal como se muestra en la siguiente imagen:



Max 1200 g

Min 0,5 g

e = 0,1 g

d = 0,01 g

El equipo de centrifugación utilizado es *Jouan CR312*, tal como muestra la siguiente imagen:



Programa de centrifugación aplicado:

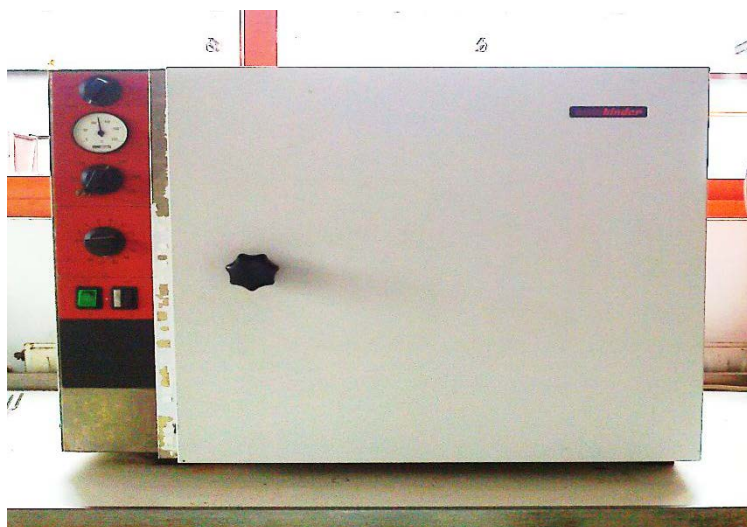
3.480 rpm, 20 minutos, 20°C.

Aparece un precipitado gris oscuro con aspecto de gel en todos los botes, y disolución amarillenta, la cual se vierte en un vaso y se comprueba su pH superácido, como es lógico, dado que se trata de agua regia con ciertos componentes de la escoria disueltos.

Todo el gel precipitado se lava con agua destilada varias veces para rebajar algo el pH. Las aguas de lavado se vierten en el vaso donde estaba la disolución recuperada de los botes.

El volumen de disolución ha aumentado considerablemente, por lo que se procede a concentrarla bajo agitación para que se evapore parte del agua que contiene. Posteriormente se filtra a vacío en kitasato con vástago y embudo de rama larga con placa filtrante marca PYREX, de porosidad 3. Lo retenido en el filtro se pone junto al gel precipitado anterior, dado que se trata del mismo material, y se meten en estufa a 120°C. **Es la muestra que llamo A1.**

La estufa utilizada es *WTC Binder*, de características tal como se muestra en la siguiente imagen:



Typ E53

UP TO 250°C

La disolución, tras ser concentrada y filtrada, a pH superácido, se vierte en un vaso y se comienza a añadir disolución amoniaca (*Ammonia solution 28-30 %*) para llevarla a pH = 6, aproximadamente. Se añade poco a poco, midiendo constantemente con papel indicador de pH, y bajo agitación, en campana extractora.

Se observa que al acercarse a valores de pH próximos a 5, la disolución vira de color amarillo a color marrón intenso. Se forma un precipitado del mismo color que va cayendo por gravedad al fondo del vaso.

Al alcanzar un pH ~ 6, se deja reposar 24 horas y se comprueba de nuevo el valor del pH para verificar la estabilidad de la disolución. A simple vista, la proporción precipitado-disolución es 50-50 %. Posteriormente se filtra a vacío en kitasato con vástago y embudo de rama larga con placa filtrante marca PYREX, de porosidad 3.

Lo retenido en el filtro lo coloco en vaso de 100 ml de capacidad y lo meto en estufa a 120°C, donde también está el gel (A1). **Es la muestra que llamo B1**, cuya imagen aparece bajo estas líneas:



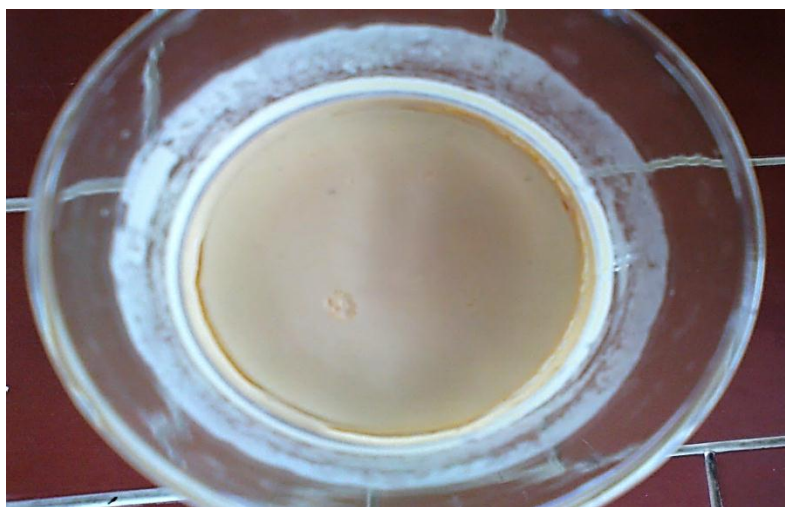
Muestra B1

La disolución filtrada presenta un tono amarillo claro y un aspecto nítido. Se vierte en vaso de 600 ml de capacidad. Bajo agitación y calentamiento,

comienza a añadirse oxalato potásico ($C_2K_2O_4 \cdot H_2O$, $Pm = 184,23$) disuelto a saturación, con el fin de precipitar el ión Ca^{2+} presente en forma de oxalato de calcio monohidratado ($CaC_2O_4 \cdot H_2O$), que es prácticamente insoluble ($K_{ps} = 2,32 \times 10^{-9}$). Se observa que al añadirlo gota a gota, aparece un precipitado blanco que se deshace al cabo de unos pocos segundos.

Se añade oxalato potásico hasta que deja de formarse precipitado al entrar en contacto con la disolución. Se detiene entonces la agitación y el calefactor, y se deja reposar mientras enfría. Tras un tiempo prudencial, se añaden unos pocos mililitros de oxalato potásico en exceso para comprobar que no se forma precipitado. Se concentra la disolución y se filtra de la misma manera que en anteriores ocasiones.

Retenida en el filtro queda una torta blanquecina, que tras colocarla en un vaso, meto en estufa a $120^\circ C$. **Es la muestra que llamo C1**, cuya imagen aparece bajo estas líneas:



Muestra C1

Nota: todas las muestras, A1, B1, y C1, tras unas horas dentro de la estufa a $120^\circ C$, redujeron su volumen y en el caso de la C1, además cambió el color blanquecino a melocotón, tal como se aprecia en la siguiente imagen:



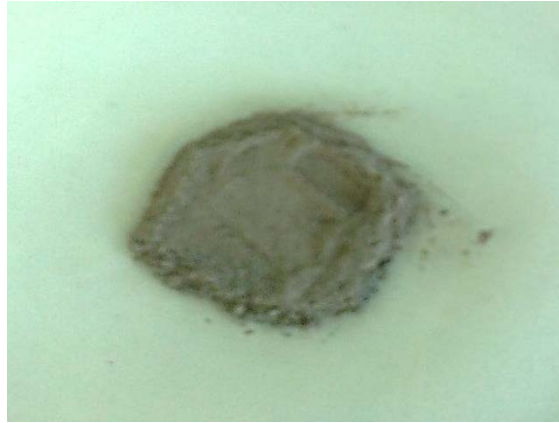
Muestra C1 (secada en estufa a 120°C y machacada).

Las tres muestras, A1, B1 y C1, se sacan de la estufa y se machacan con mortero de ágata lo más homogéneamente posible.



Muestra B1 (secada en estufa a 120°C y machacada).

Se han obtenido 3,70 gramos de A1.



Muestra A1 (secada en estufa a 120°C y machacada).

Se llevan a analizar por IR, difracción de rayos X, fluorescencia de rayos X, SEM, y térmicamente en los casos que proceda.

Se pesan 1,5 gramos de la muestra A1 y se coloca en crisol cerámico. Se mete en horno a 300°C durante 24 horas. **Es la muestra que llamo A1-300.**

El horno utilizado es *Heraeus Instruments*, de características tal como se muestra en la imagen siguiente:



Horno de cámara de laboratorio

HERAEUS K114

Max. 1100°C, 3.5 L

230 V – 8.5 A

1.75 Kw

Made in Germany

La temperatura del horno se estabilizó en 302°C, lo cual se comprobó con un termómetro universal Testo de las siguientes características:



Testo 925

Instrumento de medición de temperatura de 1 canal T/P tipo K

Rango -50...+1000 °C

Resolución 0,1°C

La muestra C1 se sometió a tratamiento térmico bajo aire en horno *Heraeus*, a 700°C durante 24 horas.

3.3 Ensayo 2:

Se pesan 60 g de la escoria molida y tamizada, y se mete en vaso de 1000 ml de capacidad. Se añaden en el vaso, 400 ml de ácido clorhídrico 5 molar (5M), de forma intermitente pues la reacción es muy exotérmica.

Procedimiento: bajo agitación, se vierten 20 ml de HCl 5M en intervalos de 30 minutos. Cuando ya se han añadido 200 ml, se deja agitando suavemente 24 horas. Los 200 ml restantes se añaden del mismo modo al día siguiente.

Se deja agitando 48 horas.

Tras ese tiempo, se añaden 140 ml de agua oxigenada estabilizada. La reacción también resulta muy exotérmica, por lo que se añade despacio y de forma intermitente, con ayuda de una pipeta volumétrica.

Se deja agitando 24 horas.

Se observa una capa fina de hierro coloidal sobre la disolución, como ocurría en el ensayo 1, pero en este caso en menor cantidad. El aspecto de este sol se aprecia en la imagen siguiente:



Figura 11: Capa coloidal.

Tal como se ve en esta imagen, algunas de las partículas se han agregado formando gotas de mayor tamaño distribuidas aleatoriamente sobre la superficie de la disolución.

Se distribuye la disolución en 4 botes y se lleva a centrifugar, teniendo especial cuidado con el peso de los mismos para que no se desequilibre el equipo.

La balanza utilizada es *CB Complet COBOS*, la misma que en el ensayo 1.

El equipo de centrifugación utilizado en este ensayo es *KUBOTA High Speed*, de características tal como se muestra en la siguiente imagen:



KUBOTA Centrifuge 6500

High Speed Refrigerated

Max. Speed 22.000 rpm

Max. RCF 48.700 xg

Max. Capacity 3.000 ml

T Setting -20 to +40°C

Dimensions 50 x 74 x 94 cm

Weight 201kg

Power Requirements:

220~230V10%, 30A, 50/60Hz



ROTOR AG 2506



Programa de centrifugación aplicado:

10.000 xg (~9.000 rpm), 10 minutos, 14°C.

Aparece un gel precipitado gris oscuro en todos los botes, y disolución amarillenta, la cual se vierte en un vaso y se comprueba su pH superácido con papel indicador.

Todo el gel precipitado se lava con agua destilada varias veces para rebajar algo el pH. Las aguas de lavado, cada vez menos amarillentas, se vierten en el vaso donde estaba la disolución recuperada de los botes. Tras el último lavado, se mide el pH con papel indicador y el gel ha alcanzado un valor pH = 5.

El gel lavado se mete en estufa a 120 °C. **Es la muestra que llamo A2.**

La estufa utilizada es *WTC Binder*, la misma que en el ensayo 1.

El volumen de disolución ha aumentado considerablemente, por lo que se procede a concentrarla bajo agitación para que se evapore parte del agua que contiene. Durante este proceso, el color de la disolución ha virado de amarillo a un marrón parecido al color del té. El viraje se puede observar en las siguientes imágenes:



Imagen A



Imagen B

En la *Imagen A* la disolución ha cambiado de color al calentar por efecto de la estufa. En la *Imagen B* a la izquierda se encuentra la misma disolución que en la *Imagen A* pero una vez concentrada, por ello el tono es más oscuro, y a la

derecha de la imagen se encuentra parte de la disolución antes de ser calentada, para poder comparar los diferentes colores.

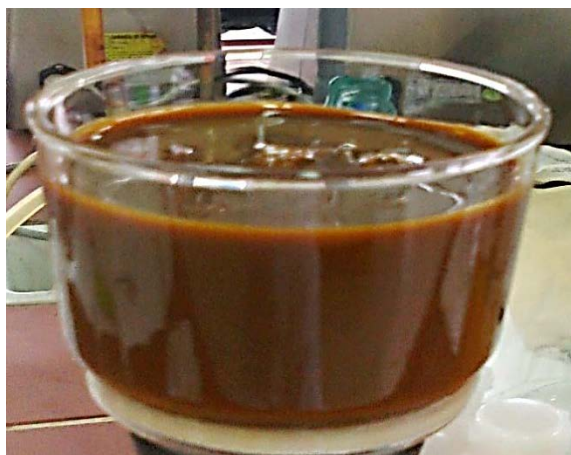
Una vez concentrada toda la disolución, se filtra a vacío en kitasato con vástago y embudo de rama larga con placa filtrante marca PYREX, de porosidad 3.

La disolución filtrada tiene pH ácido. Se vierte en vaso de 1000 ml de capacidad y se comienza a añadir disolución amoniacal (*Ammonia solution 28-30 %*) para llevarla a pH = 5, aproximadamente. Se añade poco a poco, midiendo constantemente con papel indicador de pH, y bajo agitación, en campana extractora. Se observa cómo se forma precipitado bastante denso conforme se va añadiendo la disolución amoniacal.

Al alcanzar un pH ~ 5, se deja reposar 24 horas y se comprueba de nuevo el valor del pH para verificar la estabilidad de la disolución.

A simple vista, la proporción precipitado-disolución es 80-20 %. Posteriormente se filtra a vacío en kitasato con vástago y embudo de rama larga con placa filtrante marca PYREX, de porosidad 3.

La filtración es muy lenta. Lo que queda retenido en el filtro lo coloco en un vaso de 300 ml de capacidad y lo meto en estufa a 120°C. **Es la muestra que llamo B2**, cuya imagen aparece bajo estas líneas:



Muestra B2

La disolución filtrada, de aspecto nítido y color amarillento, la vierto en vaso de precipitados de 500 ml de capacidad. Se añade ácido cítrico monohidratado ($C_6H_8O_7 \cdot H_2O$, $Pm = 210,14$) disuelto bajo agitación y calefacción moderada, con el fin de lograr la total precipitación de los citratos insolubles. Estos citratos son el citrato cálcico y el ferricitrato cálcico, que precipitaron formando una masa gelatinosa amarillenta. El sólido obtenido **es la muestra C2**.

Nota: las muestras A2 y B2, tras unas horas dentro de la estufa a $120^\circ C$, redujeron su volumen y en el caso de la B2, además adquirió una gran dureza.

Las muestras A2 y B2 se sacan de la estufa y se machacan con mortero de ágata lo más homogéneamente posible.



Muestra B2 (secada en estufa a $120^\circ C$ y machacada).

Se han obtenido 8,75 gramos de A2.



Muestra A2 (secada en estufa a $120^\circ C$ y machacada).

Se llevan a analizar por IR, difracción de rayos X, fluorescencia de rayos X, SEM, y térmicamente en los casos que proceda.

Se pesan 1,5 gramos de la muestra A2 y se coloca en crisol cerámico. Se mete en horno a 300°C durante 24 horas. **Es la muestra que llamo A2-300.**

El horno utilizado es *Heraeus Instruments*, el mismo que en ensayo 1.

La muestra C2 se sometió a tratamiento térmico bajo aire, en horno *Heraeus*, a 700°C durante 24 horas.

4.1 Caracterización - Resultados y discusión:

El objetivo de este trabajo, como se ha indicado en anteriores apartados, es tratar de separar de forma selectiva los componentes de la escoria de acería LD para luego reutilizarlos como precursores en la síntesis de nuevos materiales. El primer paso ha sido caracterizar la escoria. Los resultados reflejaron que en su composición química los componentes mayoritarios son calcio, hierro, silicio, magnesio, manganeso y aluminio.

En virtud de estos resultados, se ha optado por abordar la síntesis de dos tipos diferentes de composites a partir de la escoria de acería:

- A. Composites de óxido férrico dispersado en matrices de sílice / alúmina.
- B. Ferritas de calcio.

Ambos compuestos son de gran importancia tecnológica, muy vinculadas sus aplicaciones al campo de la grabación magnética, aparatos magneto-ópticos, electrónicos, ferrofluidos, catalizadores, e incluso en biología. Además se ha

demostrado una mejora de sus propiedades cuanto más se aproxima el tamaño de partícula a la nano escala.

4.2 Ensayo 1 – Resultados y discusión:

Muestra A1

Mediante espectrometría de fluorescencia de rayos X (FRX) se hizo un análisis químico elemental tanto cualitativo como cuantitativo, de los elementos mayoritarios presentes en las muestras y de los elementos traza. Para ello fue necesario preparar las muestras compactando en una prensa.

El equipo utilizado en esta técnica es un espectrofotómetro *Philips PW2404* con *cargador automático PW2504*, el mismo que para la caracterización de la escoria de partida.

La composición química de los componentes mayoritarios correspondiente a la muestra A1 determinada por la técnica FRX, se detalla en la tabla 5. Aparecen también en esta tabla los resultados de la muestra E de la escoria de partida, ya incluidos en el apartado “4.1 caracterización” de este trabajo, con el fin de facilitar su comparación. Todos los valores se han calculado eliminando del total, el porcentaje debido a los componentes traza (ppm).

Muestra	CaO (%)	Fe₂O₃ (%)	SiO₂ (%)	MgO (%)	MnO (%)	Al₂O₃ (%)	P₂O₅ (%)	TiO₂ (%)	K₂O (%)	Na₂O (%)	L.O.I^a (%)
E	44,31	26,30	14,03	3,89	4,04	3,50	1,25	0,57	0,10	0,03	31,88
A1	3,35	2,55	63,24	0,73	0,66	3,45	0,13	0,38	0,14	0,63	24,73

L.O.I^a = pérdida por ignición

Tabla 5: Composición química de los componentes mayoritarios.

El tratamiento con ácido clorhídrico 5 M, y posteriormente con ácido nítrico 5M, provoca una lixiviación de los componentes solubles en ambos ácidos, modificando la composición química de la escoria. Así, cationes como el Ca^{+2} , el Mg^{+2} , y el Fe^{+3} , entre otros presentes en la escoria, pasan a la disolución formando sales solubles con los aniones Cl^- y NO_3^- procedentes de los ácidos.

La disminución en la proporción de óxido hierro (Fe_2O_3) se explica por la oxidación del Fe^{+2} a Fe^{+3} , que pasa a la disolución como ya se había indicado en el párrafo anterior.

El componente mayoritario encontrado en la muestra A1 ha sido la sílice (SiO_2). La baja solubilidad de la alúmina (Al_2O_3) a $\text{pH} < 1$ hace que parte de ésta también quede retenida en la fase sólida. Por el contrario, la mayor parte del calcio, del hierro y de los demás cationes presentes en la escoria pasan a la disolución.

El color amarillo de la disolución obtenida, una vez separado el sólido por filtración, es indicativo de la presencia de iones hierro. No obstante, debido a la capacidad adsorbente del gel de sílice, parte de los iones presentes en la escoria, especialmente hierro y calcio, quedan retenidos sobre la matriz silícea.

Se hizo una caracterización estructural de la muestra A1, y del difractograma obtenido (figura 12) se deduce que el componente mayoritario en esta muestra es $\alpha\text{-SiO}_2$. Junto a los picos característicos de la sílice, se observan líneas de difracción bastante anchas que indican la presencia de más fases cristalinas de bajo grado de cristalinidad. Pero, a causa de la baja intensidad de las mismas, no resulta fácil identificar un patrón claro de difracción de otras fases además del de la sílice $\alpha\text{-SiO}_2$.

El equipo utilizado para llevar a cabo esta técnica es un difractómetro *Philips modelo X'PERT PRO*, el mismo que para la caracterización de la escoria de partida.

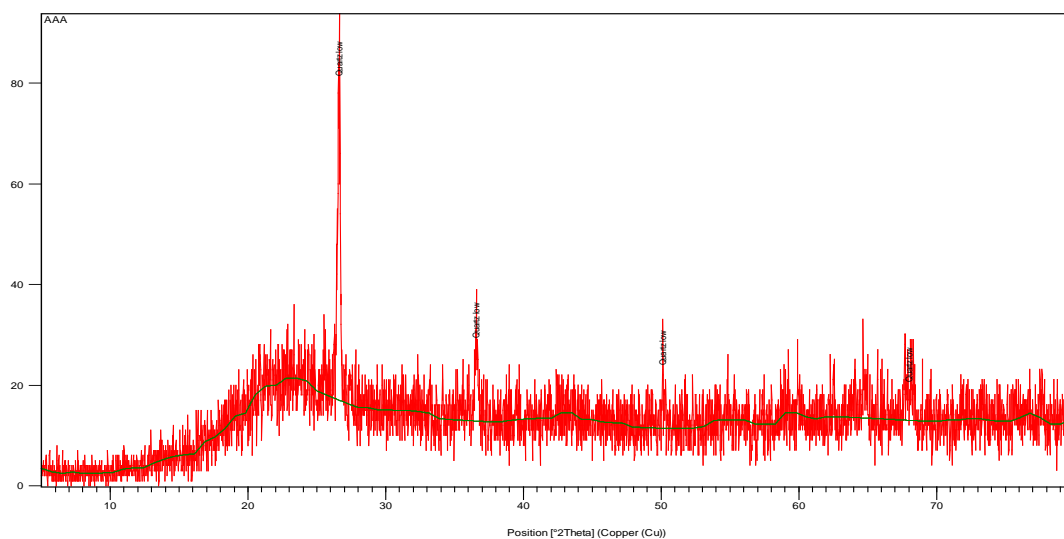


Figura 12: Difractograma RX de la muestra A1.

La presencia de bandas anchas y de poca intensidad, podría indicar, en una deducción a priori, una gran dispersión de la fase de hierro (óxido de hierro) en la matriz de sílice.

Dada la complejidad de la interpretación del difractograma anterior, se decide completar el análisis con la técnica de espectroscopia infrarroja.

El equipo utilizado es un espectrofotómetro *Perkin Elmer modelo Paragon 1000* que opera con Transformada de Fourier, el mismo que en el caso de la escoria de partida. La preparación de la muestra fue por pastilla de bromuro potásico.

El espectro FTIR obtenido es el siguiente:

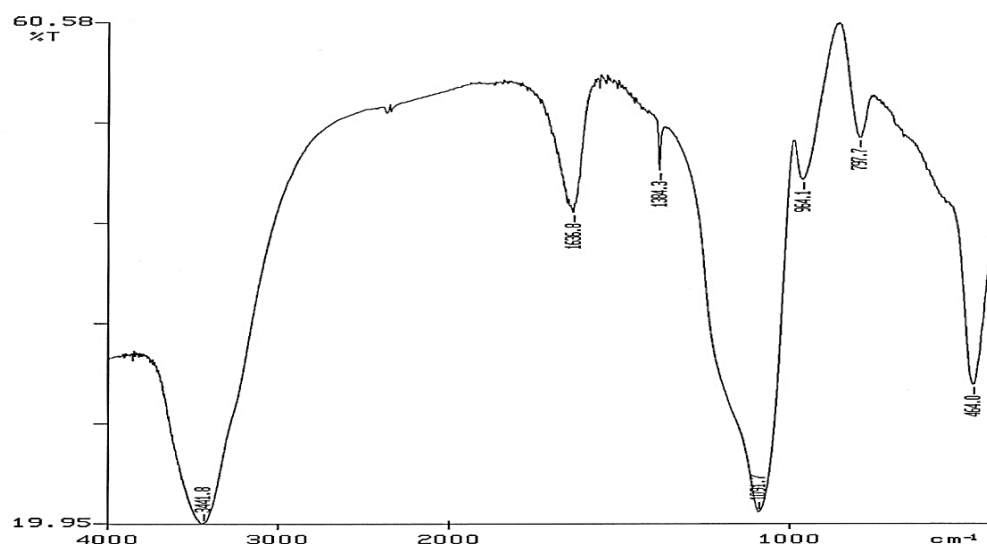


Figura13: Espectro IR de la muestra A1.

Las bandas de absorción a $3441,8 \text{ cm}^{-1}$ y a $1636,8 \text{ cm}^{-1}$ corresponden a las vibraciones de tensión y deformación, respectivamente, de los grupos hidroxilo del agua fisisorbida o coordinada.

La banda ancha e intensa que aparece a $1091,7 \text{ cm}^{-1}$ y el hombro a 1100 cm^{-1} , son característicos de las vibraciones de tensión Si-O de la sílice. En esta zona también aparecen bandas de absorción debidas a vibraciones de los grupos hidroxilo presentes en los oxihidróxidos de aluminio (24) y en los oxihidróxidos de hierro (25).

La banda a $797,7 \text{ cm}^{-1}$ es característica del α -cuarzo (21). La banda a $964,1 \text{ cm}^{-1}$ puede atribuirse a la vibración de tensión Al-O del gel de alúmina, fase que también presenta bandas anchas en las siguientes regiones del espectro:

- entre $3500\text{-}3300 \text{ cm}^{-1}$, correspondientes a las vibraciones de tensión de los grupos hidroxilo de la alúmina (13);
- a 1640 cm^{-1} , debida al modo de flexión H-OH;
- y en la región $1100\text{-}900 \text{ cm}^{-1}$ asignables a los modos de deformación de los grupos hidroxilo de la alúmina.

Por último, las bandas a $1384,3\text{ cm}^{-1}$ y 464 cm^{-1} son características de la ferrihidrita, que es un oxihidróxido de Fe (III) metaestable que en presencia de concentraciones elevadas de Si presenta una baja cristalinidad. La ferrihidrita sintética adquiere forma de nano partículas, con un tamaño de nano cristales comprendido entre 2 y 10 nm (22). La formación de este oxihidróxido metaestable, tanto en la naturaleza como resultante de métodos sintéticos llevados a cabo en el laboratorio, tiene lugar en presencia de compuestos de silicio. La formación de enlaces Si-O-Fe en las condiciones de síntesis favorece la aparición y la estabilidad de los nano cristales de ferrihidrita (23). Dichas condiciones, implican ambientes muy oxidantes fuertemente dependientes del pH, variando gradualmente la estructura cristalina entre los dos extremos.

Respecto al comportamiento térmico de la muestra A1, las curvas de análisis térmico (gravimétrico y diferencial) obtenidas (Figura 14), muestran las distintas etapas en las que tiene lugar la descomposición térmica.

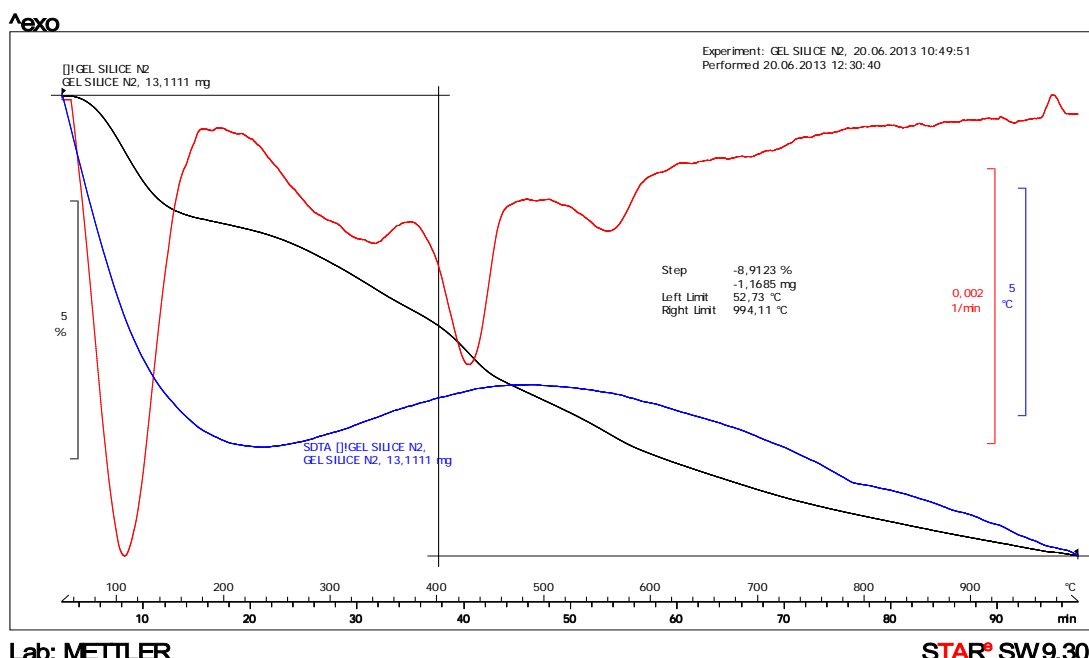


Figura 14: Curvas DTA y TG de la muestra A1.

Los equipos de análisis térmico utilizados son *Mettler SDTA851e* y *DSC822e*, los mismos que para la caracterización de la escoria de partida. El programa de calentamiento al que se sometió la muestra fue de 10°C/min hasta alcanzar los 1000°C en atmósfera de nitrógeno.

La muestra A1 comienza a descomponerse en torno a los 60°C. En el intervalo comprendido entre 90 y 120°C, la muestra pierde el agua físicamente adsorbida, dando lugar a un pico endotérmico muy pronunciado al que le corresponde una reducción de peso del 2,2%.

A 300°C una ligera curvatura exotérmica con su pico máximo a 305°C, sugiere un cambio de fase seguramente de la ferrihidrita. Inmediatamente después, entre 305 y 600°C, se producen 3 efectos endotérmicos acompañados de una pérdida de peso del 4,6%. Pueden ser atribuidos a la pérdida del H₂O estructural de los distintos oxihidróxidos presentes en la muestra A1. Finalmente, entre 600° y 900°C se produce la deshidratación total, a esta etapa le corresponde una pérdida de peso del 1,7%.

La microtopografía de este material, tal como se ve en las figuras 15 y 16 (imágenes obtenidas con el SEM), es irregular y muy porosa.

El equipo utilizado es *un microscopio JEOL* con detector de electrones secundarios, el mismo que para la caracterización de la escoria de partida. La muestra se ha recubierto con oro para su análisis.

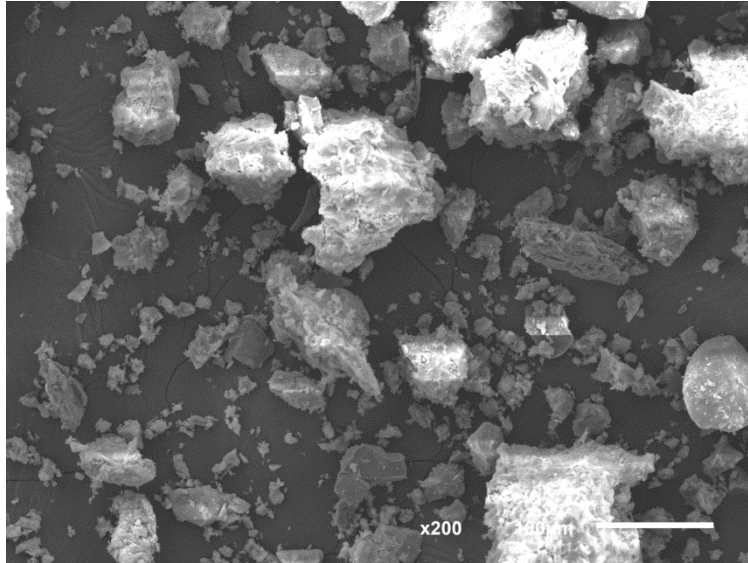


Figura 15: Imagen SEM muestra A1 (200x).

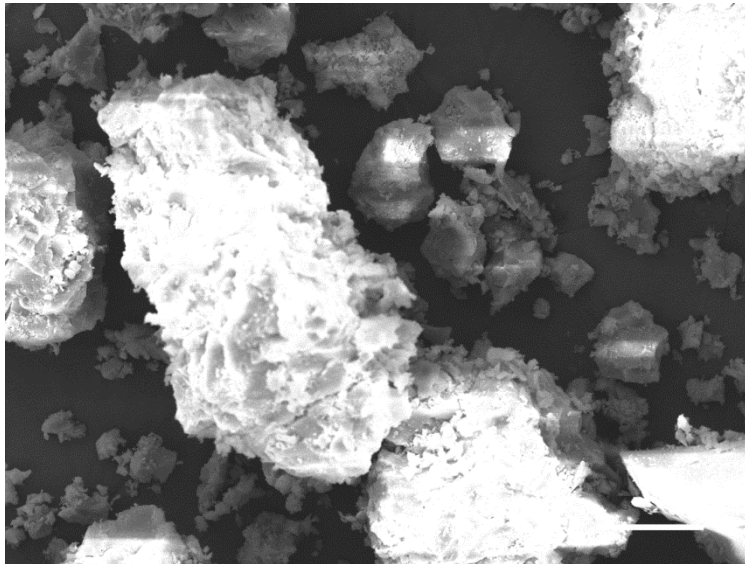


Figura16 : Imagen SEM muestra A1 (370x).

La conclusión es que la muestra A1, con aspecto de gel, obtenida tras la filtración de una disolución resultado del tratamiento de la escoria con ácido clorhídrico y nítrico, ambos 5M, es un precipitado de gel de sílice que ha retenido alúmina y oxihidróxidos de hierro. El oxihidróxido presente en A1 es la ferrihidrita en forma de nanopartículas.

Es el composite de óxido férrico dispersado en matrices de sílice / alúmina.

Como última prueba de la composición de esta muestra, se incluye a continuación el resultado del microanálisis por rayos X, más conocido por sus siglas en inglés (EDS), hecho en el SEM, que identifica los elementos mayoritarios en un punto determinado de la muestra. Los dos puntos escogidos vienen señalados en la imagen SEM.

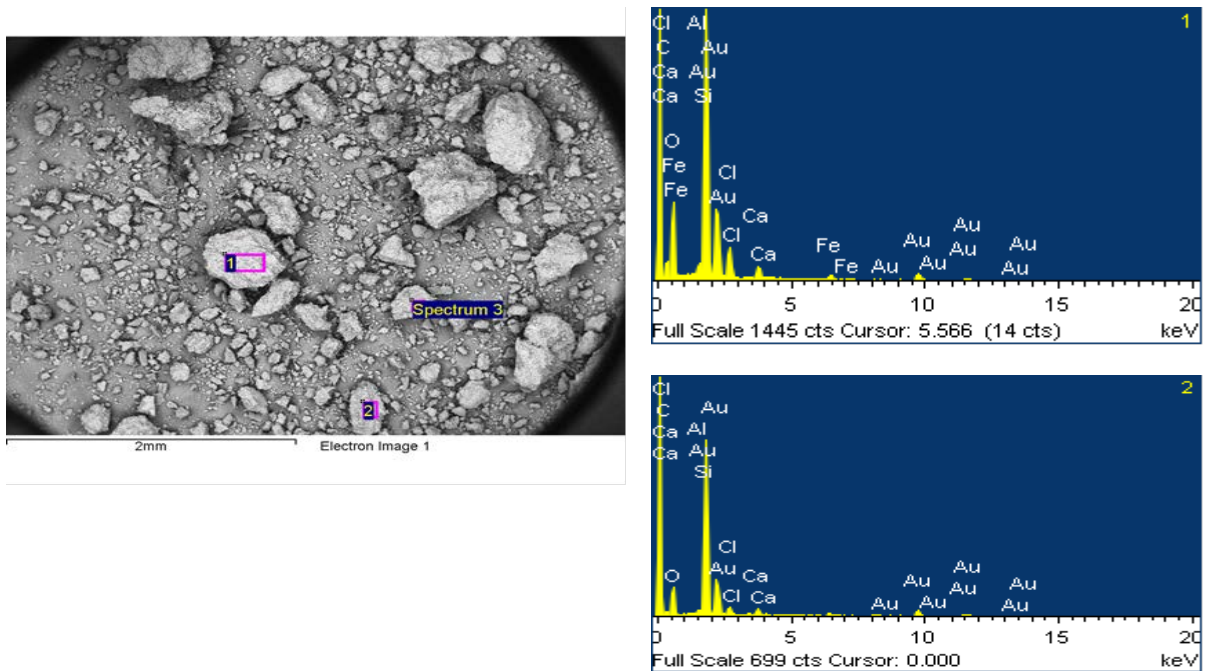


Figura 17: EDS muestra A1.

Aparecen el hierro (Fe), el calcio (Ca), el aluminio (Al), el silicio (Si), el oxígeno (O), y algo de cloro (Cl) como elementos mayoritarios. El oro forma parte del recubrimiento de la muestra necesario para ser analizada por esta técnica. Todos los elementos identificados son coherentes con los resultados de las técnicas anteriores.

Muestra A1-300

La muestra A1-300 se ha analizado por difracción de rayos X, y el difractograma obtenido es el siguiente:

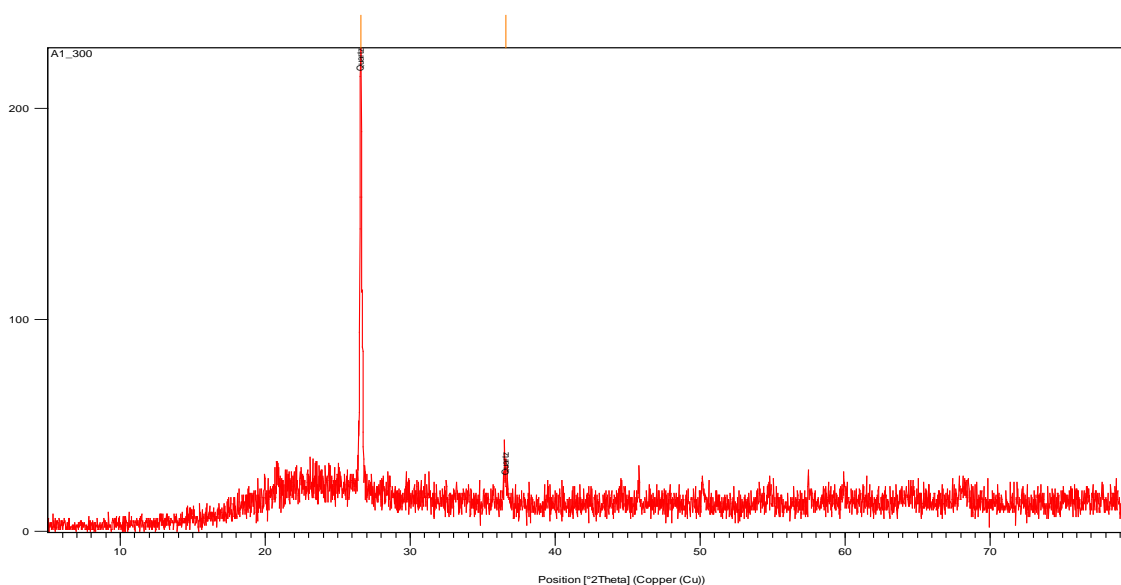


Figura 18: Difractograma RX de la muestra A1-300.

El componente mayoritario según el difractograma es el α -cuarzo, como es lógico, pues ya lo era en la muestra A1 (previa al tratamiento térmico). Sin embargo, el resto de los picos de difracción obtenidos no son lo suficientemente intensos como para deducir ninguna otra fase cristalina de forma precisa en la composición de esta muestra.

Para completar entonces la caracterización estructural de la muestra A1-300, se analizó con espectroscopía infrarroja mediante Transformada de Fourier (FTIR). El espectro obtenido (figura 19), presenta las bandas de absorción características de la fase α -cuarzo, así como las correspondientes a las

vibraciones del enlace Al-O, ya explicadas en el espectro de la muestra A1 (figura 13).

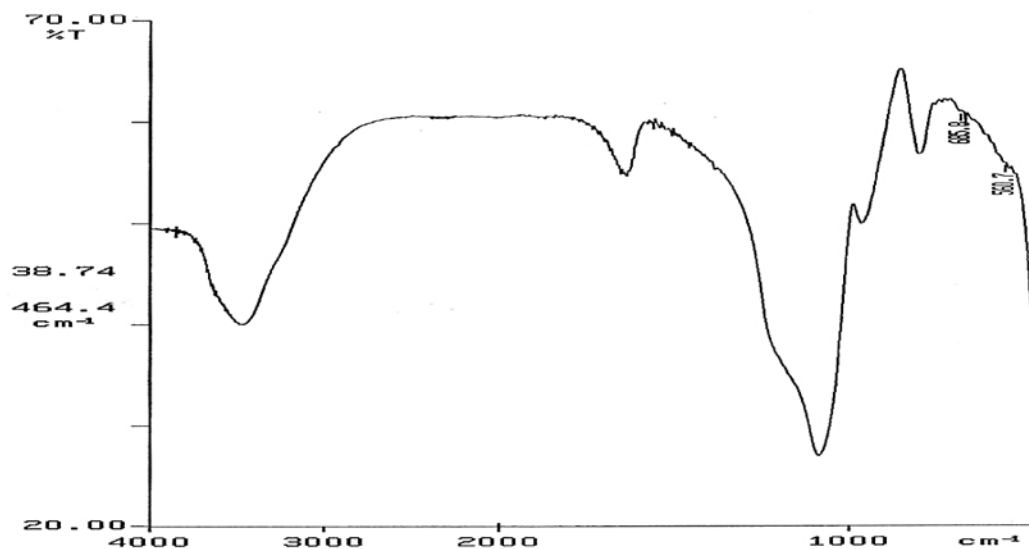


Figura19: Espectro IR de la muestra A1-300.

La diferencia más importante respecto al espectro IR de la muestra A1, es la desaparición de la banda muy fina a $1384,3 \text{ cm}^{-1}$ junto a la banda a 464 cm^{-1} correspondientes a la ferrihidrita. Tras el tratamiento térmico a 300°C , este oxihidróxido de hierro (III) metaestable ya no forma parte de la composición. En su lugar, aparecen bandas, relativamente débiles, en la región comprendida entre 700 y 450 cm^{-1} , en concreto se ven picos a 686 cm^{-1} y a $560,7 \text{ cm}^{-1}$, típicos de la maghemita ($\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$) (9). En el termograma (figura 14), ya se había señalado la posibilidad de un cambio de fase a 300°C de la ferrihidrita. Queda confirmada con este espectro de infrarrojo dicha posibilidad.

Muestra B1

La muestra B1, sólido precipitado tras la neutralización con disolución amoniacal, se analizó con la técnica de fluorescencia FRX, y la composición química de los componentes mayoritarios fue la siguiente:

Muestra	CaO (%)	Fe₂O₃ (%)	SiO₂ (%)	MgO (%)	MnO (%)	Al₂O₃ (%)	P₂O₅ (%)	TiO₂ (%)	K₂O (%)	Na₂O (%)	L.O.I^a (%)
E	44,31	26,30	14,03	3,89	4,04	3,50	1,25	0,57	0,10	0,03	31,88
B1	6,45	20,61	1,17	0,63	0,59	3,55	1,29	0,46	0,01	0,07	65,17

L.O.I^a = pérdida por ignición

Tabla 6: Composición química de los componentes mayoritarios.

Destaca el elevado porcentaje de volátiles y entre los óxidos presentes, el de hierro (Fe₂O₃) es el más abundante. Le sigue en porcentaje el calcio (CaO) y luego el aluminio (Al₂O₃). La minoritaria presencia de sílice (SiO₂) se explica simplemente por una pequeñísima cantidad de la misma que no gelificó en el paso anterior del ensayo, y que pasó entonces a la disolución filtrada.

Todos los valores se han calculado eliminando del total, el porcentaje debido a los componentes traza (ppm), de forma que el sumatorio de los porcentajes incluidos en esta tabla es el 100%.

También se hizo una caracterización estructural de la muestra B1 mediante difracción de RX y espectroscopía IR. En las figuras 20 y 21, se muestran el difractograma y el espectro obtenido, por ambas técnicas respectivamente.

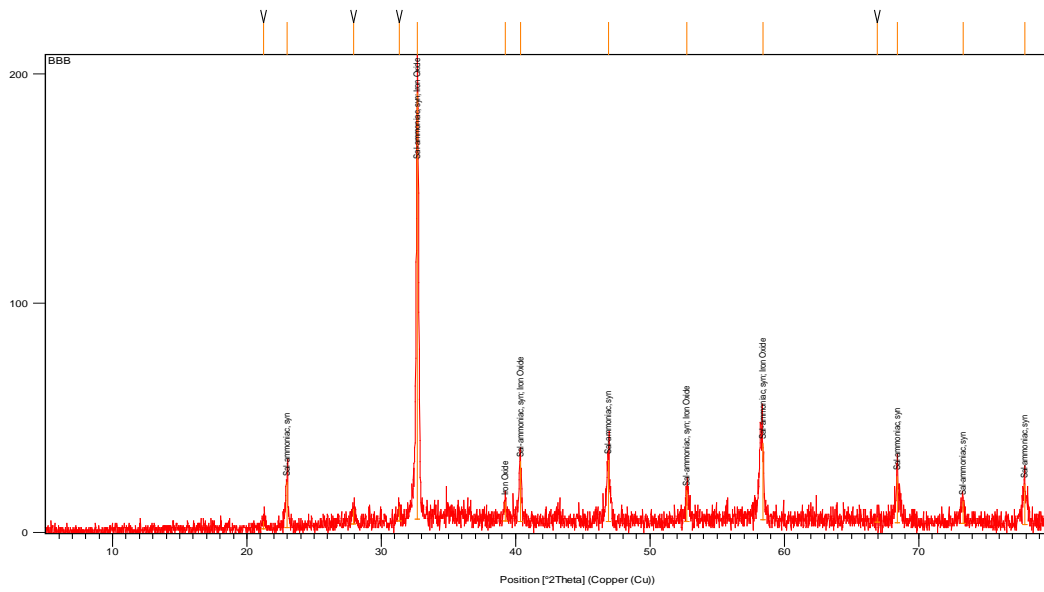


Figura 20: Difractograma RX de la muestra B1.

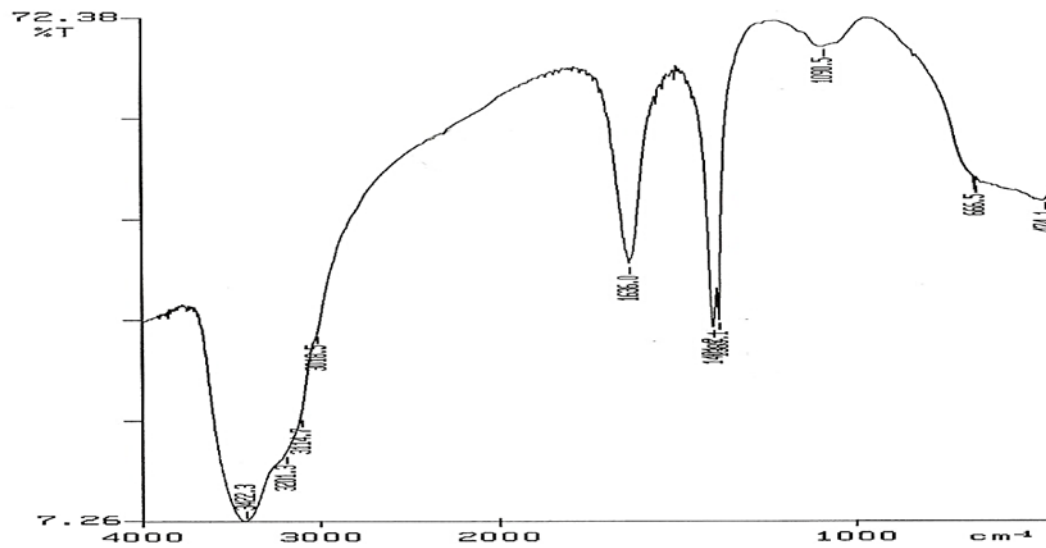


Figura 21: Espectro IR de la muestra B1.

Del difractograma se deduce la presencia en esta muestra B1 de dos fases cristalinas mayoritarias. Una es el óxido de hierro (III) y otra, el cloruro amónico. Este cloruro tiene un punto de sublimación de 340°C, motivo por el cual no se pudo ver en los resultados de fluorescencia FRX, técnica que aplica temperaturas superiores. Sin embargo, sí explica el alto porcentaje de volátiles que aparecieron durante la medida de fluorescencia. El cloruro amónico se formó al añadir el amoníaco para neutralizar la disolución que contenía cloruros del paso anterior (HCl, 5M), y que no todos se evaporaron cuando se calentó para concentrar el volumen de aguas de lavado.

Esta muestra B1, debería lavarse hasta eliminar completamente el NH₄Cl soluble, para poder ser utilizada como precursora de compuestos de calcio o hierro.

En el espectro de infrarrojo se ve una banda de absorción muy ancha e intensa en la zona comprendida entre 3600 y 3000 cm⁻¹, con un pico 3422,3 cm⁻¹ y hombros difíciles de precisar a ~ 3201,3 cm⁻¹, ~ 3114,7 cm⁻¹, y ~ 3018,5 cm⁻¹. El pico a 3441,8 cm⁻¹ junto a la banda en 1636,8 cm⁻¹ corresponden a las vibraciones de tensión y deformación, respectivamente, de los grupos hidroxilo del agua fisisorbida o coordinada.

Los hombros a 3114,7 cm⁻¹, 3018,5 cm⁻¹ y la banda a 1400 cm⁻¹ son característicos del NH₄Cl (29).

La banda intensa a 1385 cm⁻¹ y una banda mucho más débil a 464 cm⁻¹ pertenecen a la ferrihydrita.

Respecto al comportamiento térmico de la muestra B1, las curvas de análisis térmico (gravimétrico y diferencial) obtenidas (Figura 22), muestran las distintas etapas en las que tiene lugar la descomposición térmica.

El equipo y el programa de calentamiento aplicado, el mismo que en anteriores muestras.

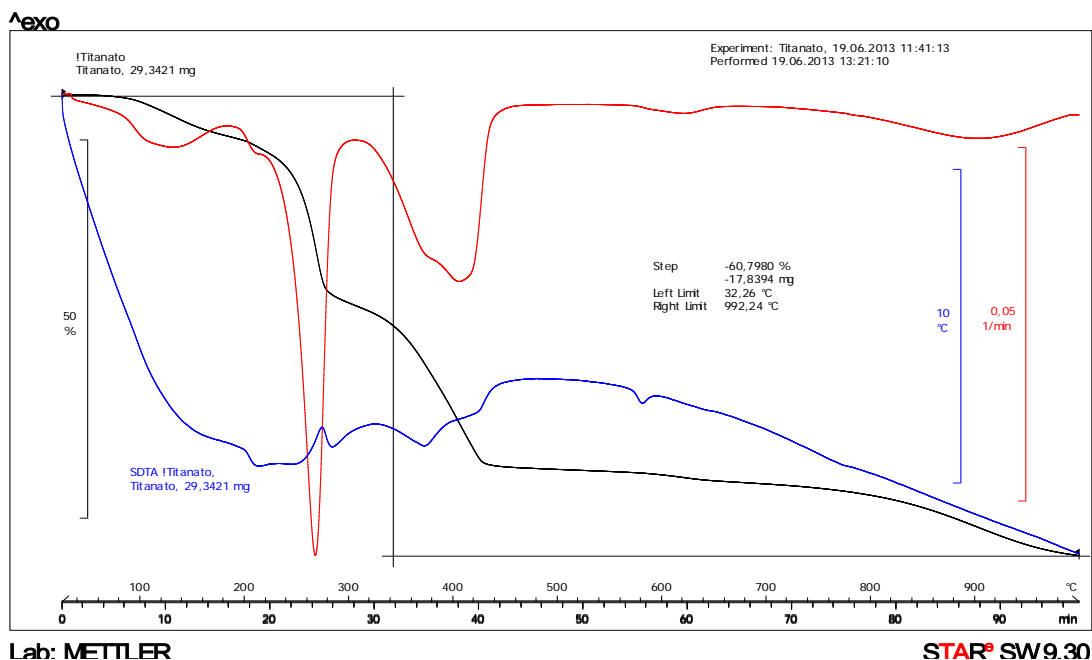


Figura 22: Curvas DTA y TG de la muestra B1.

La descomposición térmica se inicia a 80°C. La curva TG muestra cuatro zonas claramente definidas.

En el intervalo entre 80 y 200°C aparece un pequeño efecto endotérmico con un máximo a 110°C.

A partir de 240°C se inicia la descomposición térmica del NH_4Cl dando lugar a NH_3 y HCl . Finaliza en torno a ~ 330°C y se observa un efecto endotérmico intenso con un máximo a 270°C.

Entre 320 y 420°C tiene lugar una pérdida de peso de la muestra que puede deberse a la pérdida del H_2O estructural de los distintos hidróxidos hidratados presentes en la muestra. Finalmente, por encima de 420°C se produce la deshidratación total del material.

La microtopografía de este material, se puede ver en las imágenes obtenidas con el SEM, figuras 23 y 24. Llama la atención las formas poligonales de algunas zonas en la muestra, con un aspecto en general menos abrupto que en el caso de la muestra A1.

El equipo utilizado es *un microscopio JEOL* con detector de electrones secundarios, el mismo que para la caracterización de la escoria de partida. La muestra se ha recubierto con oro para su análisis.

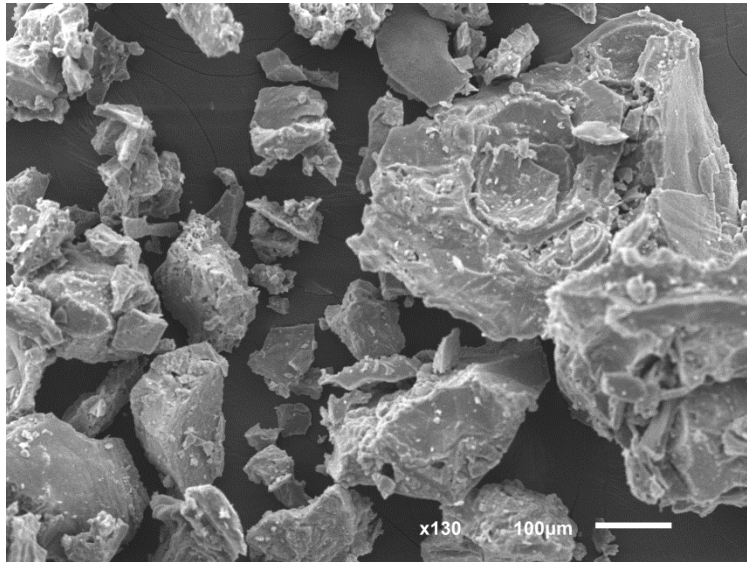


Figura 23: Imagen SEM muestra B1 (130x).

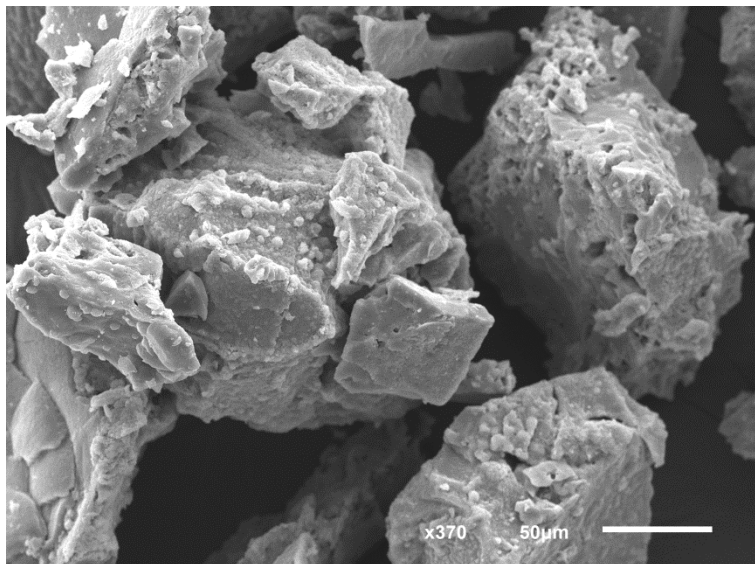


Figura 24: Imagen SEM muestra B1 (370x).

Como última prueba de la composición de esta muestra, se incluye a continuación el resultado del microanálisis por rayos X, más conocido por sus siglas en inglés (EDS), hecho en el SEM, que identifica los elementos mayoritarios en un punto determinado de la muestra. Los tres puntos escogidos vienen señalados en la imagen SEM.

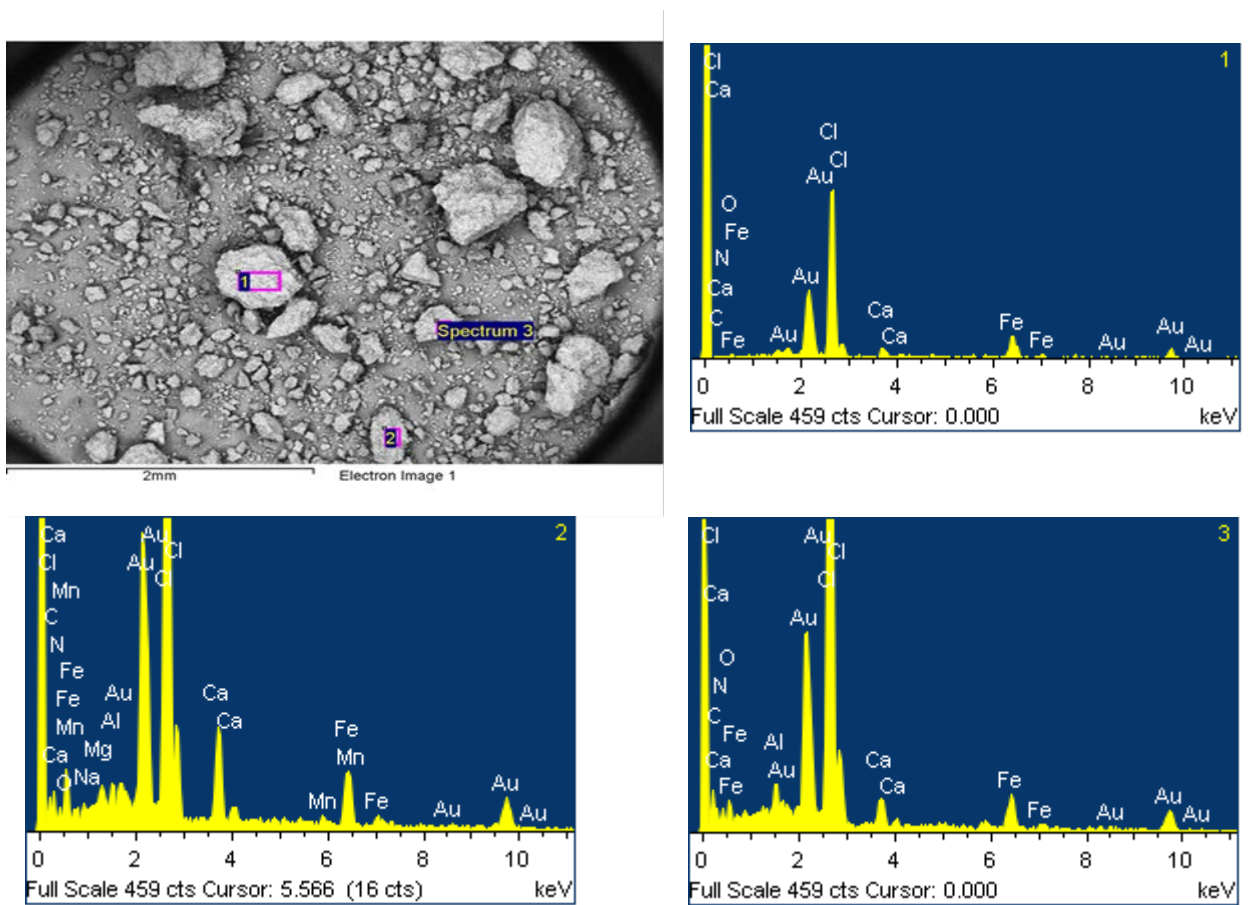


Figura 25: EDS muestra B1.

Aparecen en el EDS el hierro (Fe), el calcio (Ca), el aluminio (Al), el nítrógeno (Ni), el oxígeno (O), y el cloro (Cl) como elementos mayoritarios. Identifica incluso en el análisis del punto 2, elementos como el magnesio (Mg), el

manganeso (Mn), y el sodio (Na). El oro forma parte del recubrimiento de la muestra necesario para ser analizada por esta técnica.

Todos los elementos detectados en esta técnica, son coherentes con los resultados de las técnicas anteriores.

Muestra C1

La muestra C1 estaba compuesta por oxalatos de calcio y hierro (III), que tras el tratamiento térmico a 700°C, dio lugar a ferritas de calcio con alguna impureza. Esta temperatura es muy inferior a la requerida (1000°C) en el tratamiento cerámico, que es el más común a la hora de obtener este compuesto.

Con el fin de mejorar la pureza de las ferritas obtenidas, sería necesario diseñar nuevas condiciones de síntesis que permitieran obtener materiales magnéticos más puros.

4.3 Ensayo 2 – Resultados y discusión:

Muestra A2

Mediante espectrometría de fluorescencia de rayos X (FRX) se hizo un análisis químico elemental tanto cualitativo como cuantitativo, de los elementos mayoritarios presentes en las muestras y de los elementos traza. Para ello fue necesario preparar las muestras compactando en una prensa.

El equipo utilizado en esta técnica es un espectrofotómetro *Philips PW2404* con *cargador automático PW2504*, el mismo que para la caracterización de la escoria de partida.

La composición química de los componentes mayoritarios correspondiente a la muestra A2 determinada por la técnica FRX, se detalla en la tabla 7. Aparecen

también en esta tabla los resultados de la muestra E de la escoria de partida, ya incluidos en el apartado “4.1 caracterización” de este trabajo, y la composición de la muestra A1 (apartado 5.4), con el fin de facilitar su comparación. Todos los valores se han calculado eliminando del total, el porcentaje debido a los componentes traza (ppm).

Muestra	CaO (%)	Fe₂O₃ (%)	SiO₂ (%)	MgO (%)	MnO (%)	Al₂O₃ (%)	P₂O₅ (%)	TiO₂ (%)	K₂O (%)	Na₂O (%)	L.O.I^a (%)
E	44,31	26,30	14,03	3,89	4,04	3,50	1,25	0,57	0,10	0,03	31,88
A1	3,35	2,55	63,24	0,73	0,66	3,45	0,13	0,38	0,14	0,63	24,73
A2	0,77	3,08	78,76	0,68	0,59	3,75	0,34	0,92	0,09	0,08	10,94

L.O.I^a = pérdida por ignición

Tabla 7: Composición química de los componentes mayoritarios.

El tratamiento con ácido clorhídrico 5 M, y posteriormente con agua oxigenada estabilizada, en el ensayo 2, provoca una lixiviación de los componentes solubles en ambos reactivos, modificando la composición química de la escoria. Así, cationes como el Ca⁺², el Mg⁺², y el Fe⁺³, entre otros presentes en la escoria, pasan a la disolución formando sales solubles con el anión Cl⁻ procedente del ácido.

La disminución en la proporción de óxido hierro (Fe₂O₃) se explica por la oxidación del Fe⁺² a Fe⁺³, que pasa a la disolución como ya se había indicado en el párrafo anterior.

El componente mayoritario encontrado en la muestra A2 ha sido la sílice (SiO₂).

La baja solubilidad de la alúmina (Al₂O₃) a pH < 1 hace que parte de ésta también quede retenida en la fase sólida. Por el contrario, la mayor parte del calcio, del hierro y de los demás cationes presentes en la escoria pasan a la disolución.

El color amarillo de la disolución obtenida, una vez separado el sólido por filtración, es indicativo de la presencia de iones hierro. No obstante, debido a la capacidad adsorbente del gel precipitado, parte de los iones presentes en la escoria, especialmente el hierro, quedan retenidos en el gel que constituye la muestra A2.

Una diferencia notable en este ensayo respecto al ensayo 1, atribuible a la reacción con el agua oxigenada o peróxido de hidrógeno, es la mayor reducción del contenido de óxido de calcio en A2. De hecho, casi se disuelve la totalidad del calcio presente en la escoria de partida, pasando a la disolución. Supera el carácter oxidante de la mezcla al carácter adsorbente del gel formado (A2) a la hora de quedarse con este metal alcalinotérreo.

Otra diferencia también relacionada con el peróxido de hidrógeno, es la completa desaparición de la capa coloidal tras la filtración. Ya se había notado que dicha capa coloidal (figura 11) apareció en menor proporción en el ensayo 2, pero además el poder oxidante de la mezcla en este ensayo resultó ser más eficaz disolviendo el hierro coloidal. En el ensayo 1, tras el centrifugado y el filtrado, reapareció la capa coloidal sobre la disolución, aunque sí es cierto que en menor cantidad. En el ensayo 2, no sucedió lo mismo. Bastó con el centrifugado y el filtrado para terminar de disolverla.

Por último, otra diferencia destacable en el gel A2, es el mayor porcentaje de sílice (SiO_2) que en A1, en concreto, un 15,52%.

Se hizo una caracterización estructural de la muestra A2, y del difractograma obtenido (figura 26) se deduce que el componente mayoritario en esta muestra es $\alpha\text{-SiO}_2$, al igual que en la muestra A1. Dado que los difractogramas son casi idénticos, no se ha obtenido ninguna conclusión distinta a las ya señaladas en el apartado 5.2 de este trabajo.

El equipo utilizado en esta técnica de difracción de rayos X, un difractómetro *Philips modelo X'PERT PRO*, el mismo que para la caracterización de la escoria de partida.

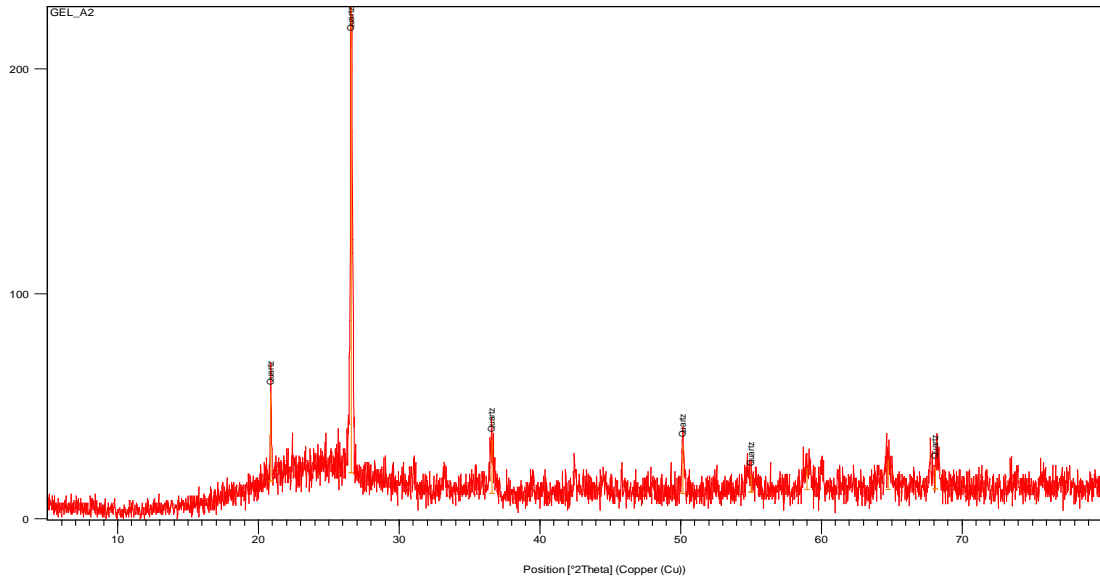


Figura 26: Difractograma RX de la muestra A2.

Se completa la caracterización estructural de la muestra A2, con la técnica de espectroscopia infrarroja. El espectro FTIR obtenido es similar al de la muestra A1 (figura 13). Se adjunta a continuación:

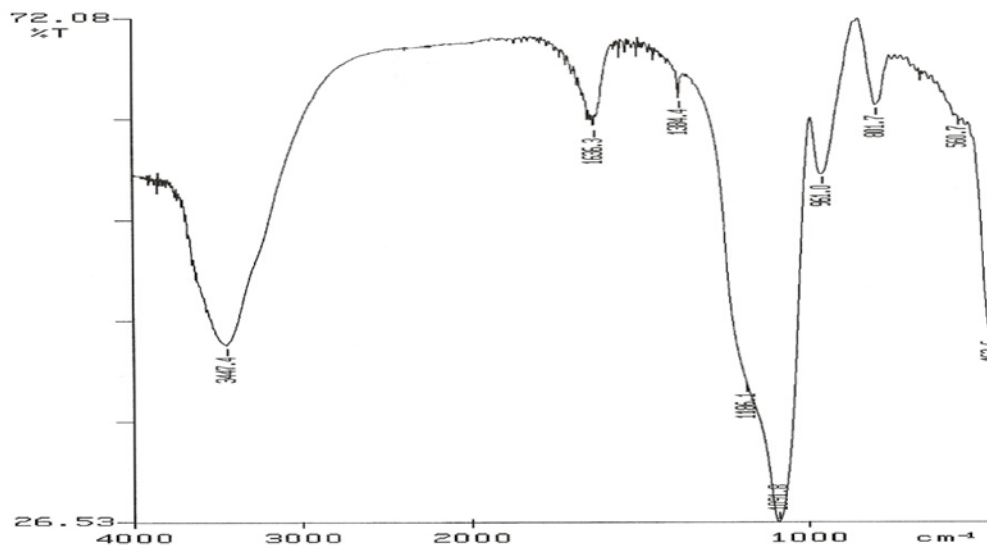


Figura 27: Espectro IR de la muestra A2.

De nuevo, aparecen las bandas de absorción características del α -cuarzo, de la alúmina y de un oxihidróxido metaestable, la ferrihidrita. (Descripción más detallada del espectro en el apartado 4.2 de este trabajo).

El equipo de espectroscopía infrarroja que se ha utilizado es un espectrofotómetro *Perkin Elmer modelo Paragon 1000* que opera con Transformada de Fourier, el mismo que en el caso de la escoria de partida (muestra E). La preparación de la muestra fue por pastilla de bromuro potásico.

Respecto al comportamiento térmico de la muestra A2, es idéntico al de la muestra A1, por lo que no se va a incluir en este apartado. El termograma (análisis gravimétrico y diferencial) corresponde al de la figura 14.

La conclusión es que la muestra A2, con aspecto de gel, obtenida tras la filtración de una disolución resultado del tratamiento de la escoria con ácido clorhídrico 5M y peróxido de hidrógeno, es un precipitado de gel de sílice que ha retenido alúmina y oxihidróxidos de hierro. El oxihidróxido presente en A2, al igual que en A1, es la ferrihidrita en forma de nanopartículas.

Es el composite de óxido férrico dispersado en matrices de sílice / alúmina.

Muestra A2-300

La muestra A2-300 se ha analizado por difracción de rayos X, y el difractograma obtenido es el siguiente:

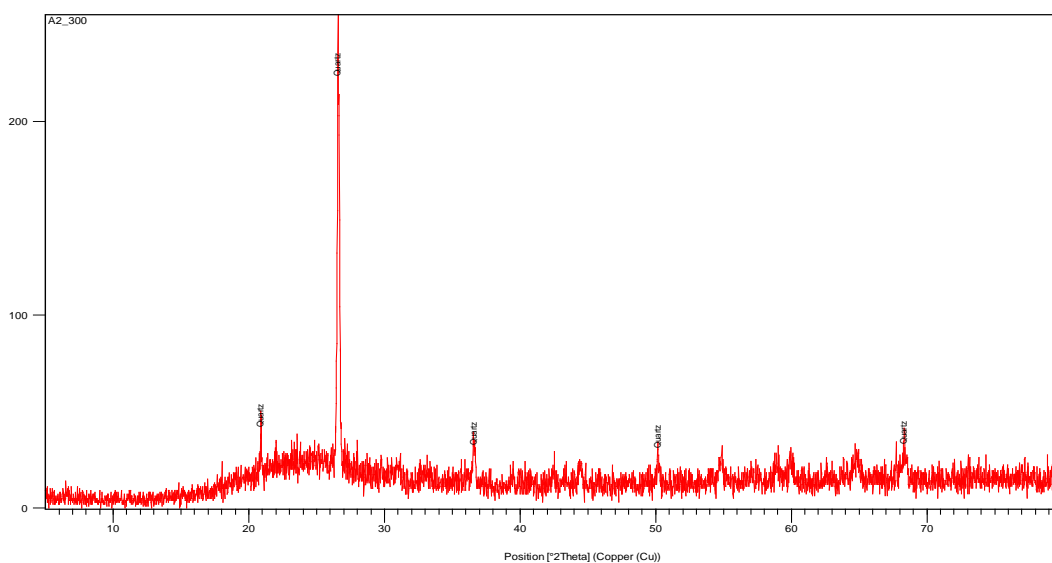


Figura 28: Difractograma RX de la muestra A2-300.

El componente mayoritario según el difractograma es el α -cuarzo, lógicamente, pues ya lo era en la muestra A2 (previa al tratamiento térmico). Sin embargo, el resto de los picos de difracción obtenidos no son lo suficientemente intensos como para deducir ninguna otra fase cristalina de forma precisa en la composición de esta muestra.

Para completar entonces la caracterización estructural de la muestra A2-300, se analizó con espectroscopía infrarroja mediante Transformada de Fourier (FTIR). El espectro obtenido (figura 29), presenta las bandas de absorción características de la fase α -cuarzo, así como las correspondientes a las vibraciones del enlace Al-O, ya explicadas en el espectro de la muestra A2 (figura 27).

Al igual que ocurría en la muestra A1-300, desaparece tras el tratamiento térmico la fase ferrihidrita, y aparece la fase maghemita (γ - Fe_2O_3).

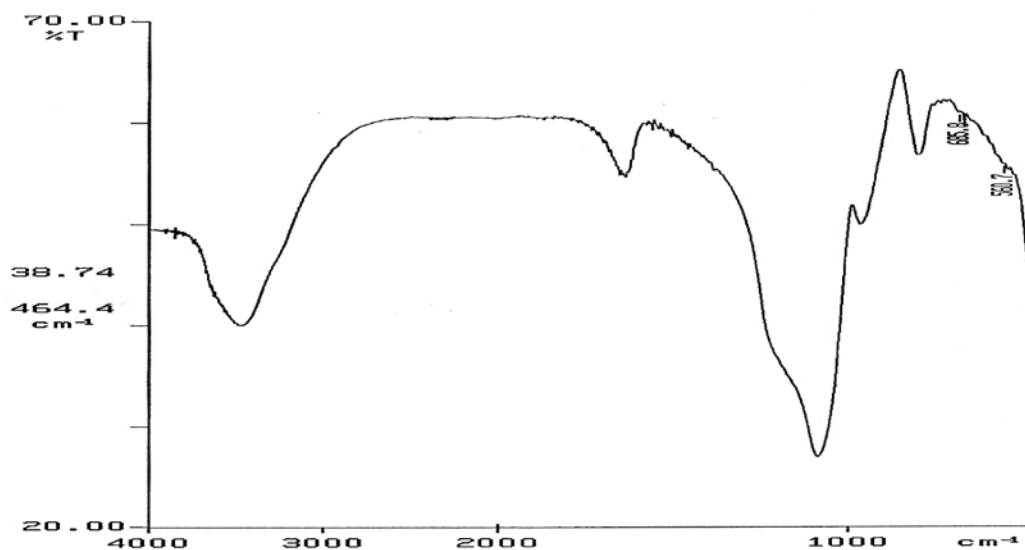


Figura 29: Espectro IR de la muestra A2-300.

Muestra B2

La muestra B2, sólido precipitado tras la neutralización con disolución amoniacal, se analizó con la técnica de fluorescencia FRX, y la composición química de los componentes mayoritarios fue la siguiente:

Muestra	CaO (%)	Fe₂O₃ (%)	SiO₂ (%)	MgO (%)	MnO (%)	Al₂O₃ (%)	P₂O₅ (%)	TiO₂ (%)	K₂O (%)	Na₂O (%)	L.O.I^a (%)
E	44,31	26,30	14,03	3,89	4,04	3,50	1,25	0,57	0,10	0,03	31,88
B1	6,45	20,61	1,17	0,63	0,59	3,55	1,29	0,46	0,01	0,07	65,17
B2	14,33	20,27	2,25	1,48	1,28	2,66	1,07	0,30	0,03	0,16	56,17

L.O.I^a = pérdida por ignición

Tabla 8: Composición química de los componentes mayoritarios.

Todos los valores se han calculado eliminando del total, el porcentaje debido a los componentes traza (ppm), de forma que el sumatorio de los porcentajes incluidos en esta tabla es el 100%. Se han incluido además los valores referentes a la muestra B1 para poder compararlos más fácilmente.

Las conclusiones del análisis de la muestra B1 son válidas para la muestra B2, de manera que se comentarán en este apartado exclusivamente las posibles diferencias entre ambas. Una de ellas es la mayor cantidad de óxido de calcio contenido en B2 y la menor de alúmina (Al_2O_3). Se debe recordar en este punto, que el tratamiento en el ensayo 2 incluía peróxido de hidrógeno, más oxidante y reactivo que el ácido nítrico empleado en el ensayo 1. Quedaron menos compuestos retenidos en el gel (muestra A2), apareciendo en mayor proporción en este sólido B2. La alúmina, sin embargo, con mayor tendencia en las condiciones del ensayo a gelificarse, formó matriz cerámica con la sílice en la muestra A2.

Se hizo una caracterización estructural de la muestra B2 mediante difracción de RX y espectroscopía IR. El difractograma y el espectro resultaron idénticos a los obtenidos con la muestra B1, por lo que no se incluirán en este apartado. Las conclusiones y su análisis, lógicamente, son válidos para ambas (figuras 20 y 21).

Sucede lo mismo con el termograma resultante del análisis térmico. El obtenido en la muestra B1 (figura 22) es válido para la muestra B2. Las conclusiones también son aplicables a esta muestra.

Muestra C2

La muestra C2 estaba compuesta por ferricitrato de calcio, $\text{Ca}_3[\text{Fe}(\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7)_2]_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$, que tras el tratamiento térmico a 700°C , dio lugar a ferritas de calcio con alguna impureza. Esta temperatura es muy inferior a la requerida (1000°C) en el tratamiento cerámico, que es el más común a la hora de obtener este compuesto.

El patrón de difracción obtenido se muestra en la figura 30 a continuación:

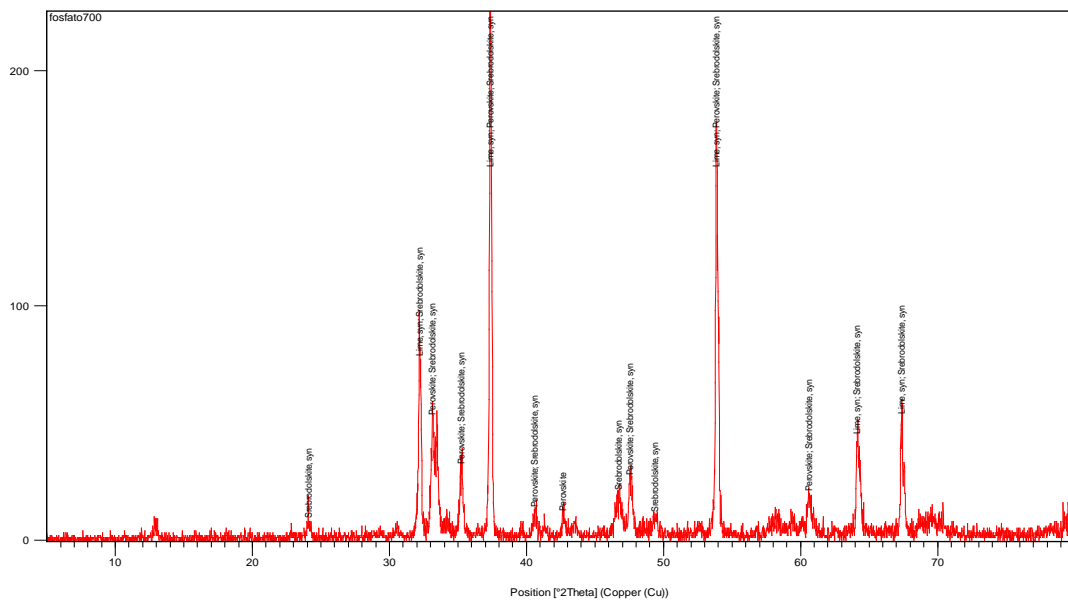


Figura 30: Difractograma RX de la muestra C2.

El difractograma indica la presencia de varias fases cristalinas, entre los que destacan la ferrita de calcio y el óxido de calcio.

Con el fin de mejorar la pureza de las ferritas obtenidas, sería necesario diseñar nuevas condiciones de síntesis que permitieran obtener materiales magnéticos más puros.

5. Conclusiones:

Al analizar muestras de escoria de acería proveniente de la tecnología LD de la empresa Arcelor Mittal con sede en Asturias, se tentó la posibilidad de obtener dos tipos distintos de composites/compuestos, convirtiendo la supuesta desventaja de la gran heterogeneidad de la escoria, en una ventaja del proceso.

El resultado de la experimentación fue positivo, al obtener por métodos químicos muy sencillos, compuestos de óxido férrico sobre matriz cerámica de sílice/alúmina y compuestos de ferritas de calcio, ambos de gran valor en el mercado, mayor cuanto más se aproxime el rango de tamaño cristalino a la nano escala, como ha sido el caso.

Los procesos de química húmeda, que incluyen la química coloidal, los métodos hidrotérmicos, los de sol-gel y otros procesos de precipitación, controlando parámetros como el pH y la temperatura, dieron un gran resultado.

Si además, se añade el coste prácticamente cero de la materia prima utilizada en este trabajo (escoria de acería), este resultado se convierte en éxito dada la potencialidad a futuro que tiene, de ser objeto de un estudio más amplio (no posible en las horas correspondientes a un TFM).

Una nueva tecnología que dé salida a las toneladas de escoria almacenada en los vertederos, supondría una importante reducción de costes de gestión, y grandes beneficios en pro de una industria más sostenible.

BIBLIOGRAFÍA Y REFERENCIAS:

- (1) QUÍMICA ANALÍTICA. Ed: McGraw-Hill Interamericana. [Séamus P. J. Higson, Profesor de Bio- y Electroanálisis].
- (2) Tecnología de Materiales. Ed: SINTESIS. [José Antonio Puértolas, Ricardo Ríos, Miguel Castro, José Manuel Casals].
- (3) Catálogo de residuos utilizables en la construcción. Ministerio de Medio Ambiente – Dirección General de Calidad y Evaluación Ambiental. [Germán Glaría Galcerán – Director General de Calidad y Evaluación Ambiental]. Fecha de publicación: Julio del año 2001.
- (4) Catálogo de residuos utilizables en la construcción. Ministerio de Medio Ambiente – Dirección General de Calidad y Evaluación Ambiental. [Germán Glaría Galcerán – Director General de Calidad y Evaluación Ambiental]. Fecha de publicación: Diciembre del año 2007.
- (5) Ponencia de Doña Amparo del Olmo Roales “Desarrollo Sostenible en la utilización de materias primas”, directora de Medioambiente de Arcelor Mittal, durante la V Edición de las Jornadas Quinta La Vega, organizada por la Autoridad Portuaria de Gijón a través del Instituto Portuario (IPG), el 6 de Noviembre del año 2008.
- (6) EUROSLAG Website (<http://www.euroslag.com/home/>).
- (7) PRTR España Website (<http://www.prtr-es.es/>).
- (8) B. S. Randhawa, Kaur Manpreet. “Preparation of magnesium and calcium ferrites from the thermolysis of $M_3[Fe(cit)_2]_2 \cdot H_2O$ precursors.” *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*, Vol. 261, No. 3 (2004) 569-576.
- (9) M. D. Alcalá, C. Real. “Synthesis based on the wet impregnation method and characterization of iron oxide-silica nanocomposites.” *Science Direct, Solid State Ionics*, 177 (2006), 955-960.
- (10) M^a Ángeles Villa G^a. “Apuntes asignatura *Técnicas de Caracterización II* del master Ciencia y Tecnología de Materiales”. Universidad de Oviedo (2012 – 2013).

- (11) Frost R. L., Kristóf J., Paroz N., the Kloprogge J.T. "Role of water in intercalation of kaolinite with Hydrazine." *J. Colloid Interface Sci*, 208 (1998), 216-225.
- (12) Frost R. L., Horváth E., Makó E., Kristóf J. "Modification of low-and high- defect kaolinite surfaces: implications for kaolinite mineral processing." *J. Colloid Interface Sci*, 270 (2004), 337-346.
- (13) Frost R. L., Kloprogge J., Rusell S. C., Szetu J. L. "Dehydroxylation and structure of alumina gels prepared from trisecebutoxyaluminium." *Thermochimica, Acta* 329 (1999), 47-56.
- (14) Queralt I., Julia R., Plana F. Bischoff J. L. "A hydrous Ca-bearing magnesium carbonate from playa lake sediments, Salines Lake, Spain." *American Mineralogist*, 82 (1997), 812-819.
- (15) Mayo D. W., Foil A. M., Hannah R. W. *Course Notes on the Interpretation of Infrared and Raman Spectra*. Wiley-Interscience (2004).
- (16) Kolesova V. A., Ryskin Y. I. "Infrared absorption spectra of diaspore (α -AlOOH), Boehmite (γ -AlOOH) and GaOOH." *J. Structural Chemistry*, 3 (1962), 656-659.
- (17) Sowmya T., Sankaranarayanan S. R. *VII International Conference on Molten Slags Fluyes and Salts*, The South African Institute of Mining and Meetallurgy (2004), 693-697.
- (18) Setién J., Hernández D., González J. "Characterization of ladle furnace basic slag for use as a construction material." *Construction and Building Materials*, 23 (2009), 1788-1794.
- (19) Brunauer S., Deming L. S., Deming W. S., Teller E. "On a theory of the Van der Waals adsorption of gases." *J. Am. Chem. Soc.*, 62 (1940), 1723-1732.
- (20) Barret E. P., Joyner L. G., Halenda P. P. "The determination of pore volume and area distributions in porous substances. I. Computations from Nitrogen isotherms." *J. Am. Chem. Soc.*, 73 (1) (1951), 373-380.
- (21) K. Nakamoto. "Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounnds. Part A." *Theory and Application in Inorganic Chemistry*, 6th Edition (2009).

- (22) F. Marc Michel, Lars Ehm, Sytle M. Antao, Peter L. Lee, Peter J. Chupas, Gang Liu, Daniel R. Strongin, Martin A. A. Schoonen, Brian L. Phillips, and John B. “Parise The Structure of Ferrihydrite, a Nanocrystalline Material.” *Science*, 316 (2007), 1726-1729.
- (23) Zahurul Karim. “Characteristics of Ferrihydrites Formed by Oxidation of FeCl₂ Solutions Containing Different Amounts of Silica Clays and Clay Minerals.” 32 (1984), 181-184.
- (24) Van der Marel H. W., Beutelspacher H. *Atlas of Infrared Spectroscopy of Clay Minerals and their Admixtures*, Elsevier, Amsterdam (1976), 224-229.
- (25) Namduri H., Narsrazadani S. “Quantative analisys of iron oxides using Fourier Transform infrared spectrophotometry.” *Corrosion Science*, 50 (2008), 2493-2497.
- (26) C. Navarro H. “Escorias de acería, caracterización y estudio de su comportamiento bajo condiciones simuladas”. *M. Investigación* (2010).
- (27) Gopal C., Manorama V, Rao J. “Preparation and characterization of ferrites as gas sensor materials”. *J. of Mater. Sci. Lett.*, 19 (2000), p. 775-778.
- (28) Orna M. “Chemistry and artist colors, Part III. Preparation and properties of artist pigments”. *J. Chem. Educ.*, 57 (1980), p. 267-268.
- (29) M. Mookherjee, S. A. T. Redfern, M. Zhang and D. E. Harlov. “Orientational order-disorder of ND₄⁺/NH₄⁺ in synthetic ND₄/NH₄-phlogopite: a low-temperature infrared study”. *Eur. J. Mineral.*, 14 (2002), 1033–1039.