

Síntesis de un pigmento anticorrosivo mediante el tratamiento térmico de los óxidos de hierro procedentes de residuos siderúrgicos

María Angélica Colpas-Ruiz¹

Camilo Gnecco-Molina²

Gabriel Antonio Jiménez-Rodríguez³

José Andrés Pérez-Mendoza⁴

Óscar Fabián Higuera-Cobos⁵

Fecha de recepción: 6 de enero de 2019

Fecha de aceptación: 23 de mayo de 2019

Resumen

Este trabajo reporta la obtención de un pigmento anticorrosivo compuesto principalmente por hematita ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$) a partir de un residuo siderúrgico en polvo proveniente de la cascarilla de óxido superficial de varillas de acero para refuerzo de concreto. Este residuo está compuesto principalmente por Fe_2O_3 (87.97 %), SiO_2 (6.13 %), CaO (1.88 %), Al_2O_3 (1.30%) y MnO (0.77 %). El óxido de hierro total del residuo está constituido por las siguientes fases cristalinas: magnetita, wustita, lepidocrocita y hematita. La producción de un pigmento con alto contenido de hematita fue posible gracias al alto contenido de óxidos de hierro precursores, los cuales fueron calcinados a diferentes temperaturas (750-850 °C) y tiempos de sostenimiento (0.5-1.50 h). Para caracterizar químicamente el contenido de hierro e identificar sus fases en óxidos de hierro, se utilizaron las técnicas de fluorescencia de rayos X (XRF) y difracción de rayos X (XRD). Los resultados

¹ Universidad del Atlántico (Barranquilla-Atlántico, Colombia). macolpas@mail.uniatlantico.edu.co. ORCID: [0000-0002-5806-2533](https://orcid.org/0000-0002-5806-2533).

² Universidad del Atlántico (Barranquilla-Atlántico, Colombia). cgnecco@mail.uniatlantico.edu.co. ORCID: [0000-0001-7858-7524](https://orcid.org/0000-0001-7858-7524).

³ M. Sc. Universidad del Atlántico (Barranquilla-Atlántico, Colombia). ORCID: [0000-0002-4771-2959](https://orcid.org/0000-0002-4771-2959).

⁴ M. Sc. Universidad del Atlántico (Barranquilla-Atlántico, Colombia). joseperez@mail.uniatlantico.edu.co. ORCID: [0000-0002-3889-3495](https://orcid.org/0000-0002-3889-3495).

⁵ Ph. D. Universidad del Atlántico (Barranquilla-Atlántico, Colombia). oscarhiguera@mail.uniatlantico.edu.co. ORCID: [0000-0002-4836-5215](https://orcid.org/0000-0002-4836-5215).

mostraron que el pigmento con mayor cantidad de hematita ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$) se obtuvo a una temperatura de calcinación de 850 °C y un tiempo de sostenimiento de 1.00 h.

Palabras clave: difracción de rayos X; hematita; óxidos de hierro; pigmento anticorrosivo; residuo siderúrgico; tratamiento térmico.

Synthesis of an Anticorrosive Pigment by Thermal Treatment of Iron Oxides from Steel Industry Wastes

Abstract

This work reports the obtaining of an anticorrosive pigment composed mainly of hematite ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$) from a powder steel industry waste from rust scale of rebar steel. This residue is mainly composed of Fe_2O_3 (87.97 %), SiO_2 (6.13 %), CaO (1.88 %), Al_2O_3 (1.30%) and MnO (0.77 %). The total iron oxide of the residue is constituted by the following crystalline phases: magnetite, maghemita, lepidocrocita, wüstite, goethite and hematite. The production of a pigment with a high content of hematite was possible thanks to the high content of precursor iron oxides, which were calcined at different temperatures (750-850 °C) and holding times (0.5-1.50 h). For characterizing the iron content chemically and to identify their iron oxides phases, it was used X-ray fluorescence (XRF) and X-ray diffraction (XRD). The results showed that the pigment with the highest amount of hematite ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$) was obtained at a calcination temperature of 850 °C and a holding time of 1.00 h.

Keywords: anticorrosive pigment; hematite; iron oxides; steel industry waste; thermal treatment; X ray diffraction.

Síntese de um pigmento anticorrosivo mediante o tratamento térmico dos óxidos de ferro procedentes de resíduos siderúrgicos

Resumo

Este trabalho reporta a obtenção de um pigmento anticorrosivo composto principalmente por hematita ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$) a partir de um resíduo siderúrgico em pó proveniente do farelo de óxido superficial de varetas de aço para reforço de concreto. Este resíduo está composto principalmente por Fe_2O_3 (87.97%), SiO_2

(6.13%), CaO (1.88%), Al₂O₃ (1.30%) e MnO (0.77%). O óxido de ferro total do resíduo está constituído pelas seguintes fases cristalinas: magnetita, wustita, lepidocrocita e hematita. A produção de um pigmento com alto conteúdo de hematita foi possível graças ao alto conteúdo de óxidos de ferro precursores, os quais foram calcinados a diferentes temperaturas (750-850 °C) e tempos de sustentação (0.5-1.50 h). Para caracterizar quimicamente o conteúdo de ferro e identificar suas fases em óxidos de ferro, utilizaram-se as técnicas de fluorescência de raios X (XRF) e difração de raios X (XRD). Os resultados mostraram que o pigmento com maior quantidade de hematita (α -Fe₂O₃) se obteve a uma temperatura de calcinação de 850 °C e um tempo de sustentação de 1.00 h. **Palavras chave:** difração de raios X; hematita; óxidos de ferro; pigmento anticorrosivo; resíduo siderúrgico; tratamento térmico.

Para citar este artículo:

M. A. Colpas-Ruiz, C. Gnecco-Molina, G. A. Jiménez-Rodríguez, J. A. Pérez-Mendoza, and Ó. F. Higuera-Cobos, "Synthesis of an Anticorrosive Pigment by Thermal Treatment of Iron Oxides from Steel Industry Wastes," *Revista Facultad de Ingeniería*, vol. 28 (52), pp. 43-58, Jul. 2019. <https://doi.org/10.19053/01211129.v28.n52.2019.9653>.

Esta obra está bajo licencia internacional Creative Commons Reconocimiento 4.0



I. INTRODUCCIÓN

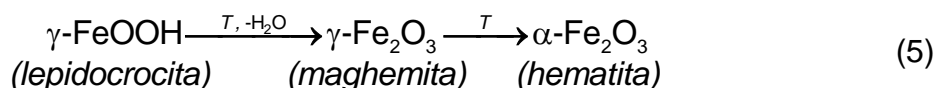
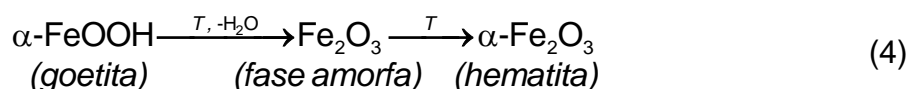
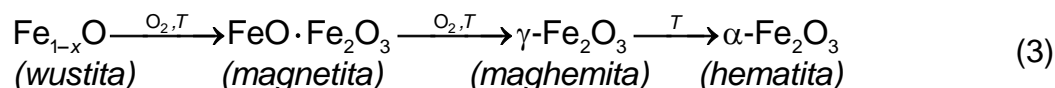
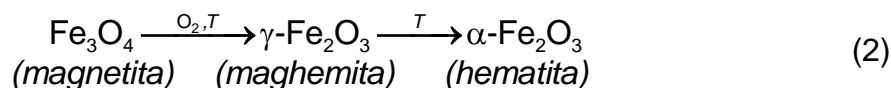
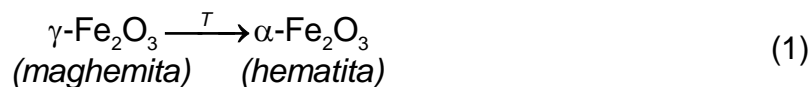
En los últimos años, el reciclaje de residuos sólidos ricos en hierro para la obtención de óxidos de hierro se ha convertido en un gran tema de investigación. Por ejemplo, residuos como la cascarilla de laminación que se consideran un desecho en la industria de la laminación del acero, se pueden utilizar como materia prima para sintetizar pigmentos de óxido de hierro rojo (hematita), debido a su composición química estable, alto contenido de hierro y bajo nivel de impurezas [1]. Esto es posible debido a las interconversiones que sufren las diferentes fases de óxidos de hierro precursoras luego de ser sometidas a un tratamiento térmico bajo condiciones oxidantes (calcinación). Las transformaciones que implican modificación fisicoquímica son: i) la deshidratación (pérdida de H₂O), (ii) la deshidroxilación (pérdida de OH), y (iii) procesos de transformación estructural (topotácticos) [2]. La etapa final en la mayoría de los métodos de preparación de los óxidos de hierro (III) incluye una transformación térmica del material que contiene hierro. En algunos casos, los procesos térmicos se pueden utilizar como rutas directas de síntesis de partículas de óxido de hierro, como la hematita, que tiene una buena estabilidad fisicoquímica. La principal ventaja de los métodos térmicos directos es la simplicidad de la preparación, pero su aplicación depende en gran medida de la naturaleza del compuesto inicial de hierro [3].

Se han empleado residuos diversos de tipo siderúrgico (principalmente cascarilla de laminación) y otros residuos similares (como los provenientes de la minería), ya que contienen óxidos de hierro precursores que permiten obtener una conversión total a hematita, luego del tratamiento térmico directo (a distintas temperaturas y tiempos de calcinación) de estos residuos, los cuales generalmente están constituidos principalmente por hierro en una proporción no muy superior al 60 % (expresado como Fe₂O₃) y compuestos de Si, Ca, Al, Mn, etc. [4-8]. Por ejemplo, Sikalidis *et al.* [9] obtuvieron hematita al calcinar a varias temperaturas (275, 500, 700 y 850 °C) durante 1 h, un residuo en polvo derivado de las líneas de decapado químico de acero, el cual estaba compuesto principalmente por hierro (48 %

Fe_2O_3) correspondiente a varios oxihidróxidos de hierro, principalmente lepidocrocita ($\gamma\text{-FeOOH}$) y goetita ($\alpha\text{-FeOOH}$).

De acuerdo con lo anteriormente expuesto, es importante saber que los residuos generados durante la fabricación del acero, como la cascarilla de laminación, pueden ser de varios tipos y, por lo tanto, exhibir distintas propiedades, ya que según lo señalado por Ovčačíková *et al.* [10], se puede dar la creación y reducción de óxidos de hierro con valencias más altas de acuerdo con la composición inicial de los distintos óxidos de hierro. Además, como lo explican Legodi y de Waal [11], esta cascarilla de laminación también puede ir acompañada por la precipitación de una mezcla de otros productos de corrosión, tales como el FeOOH [12]. Por lo tanto, según Zitrou *et al.*, puede decirse que las capas de óxidos de hierro formadas sobre superficies de acero al carbono, como las varillas para refuerzo de concreto, inicialmente contienen wustita (FeO), magnetita (Fe_3O_4) y hematita (Fe_2O_3), como productos del laminado en caliente, y después de su exposición a la atmósfera, el producto principal formado es la lepidocrocita ($\gamma\text{-FeOOH}$), además de la akaganeita ($\beta\text{-Fe}_2\text{O}_3$) y la goetita ($\alpha\text{-FeOOH}$). Casualmente, algunos de estos óxidos de hierro ocupan un lugar preferencial como pigmentos anticorrosivos; en especial las hematites u óxidos de hierro rojos ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$), como lo señala Cuesta [13], son los pigmentos más empleados para elaborar pinturas anticorrosivas.

Ahora bien, Emira *et al.* [14] demostraron la efectividad del uso de un residuo generado en la fabricación del acero, después de lavarlo con agua caliente y molerlo, para finalmente utilizarlo como pigmento de una pintura anticorrosiva, lo cual fue exitoso gracias a la acción anticorrosiva que ofreció principalmente el contenido de zinc ferrita (ZnFe_2O_4) y ZnO del residuo procesado. Por todo lo anterior, es preciso señalar que ciertos productos específicos de corrosión del acero, como la maghemita, la magnetita, la lepidocrocita, la wustita y la goetita, se transforman en hematita según las ecuaciones (1) a (5), luego de ser sometidos a tratamiento térmico [15-18], debido a las relaciones estructurales bien definidas que guardan entre sí estos óxidos y oxihidróxidos de hierro [19].



Por lo tanto, el objetivo de este trabajo de investigación es obtener un pigmento anticorrosivo con alto contenido de hematita y bajo contenido de impurezas, mediante la calcinación de fases precursoras presentes en un residuo proveniente de la cascarilla de óxido superficial de varillas de acero corrugado.

II. METODOLOGÍA

Como residuo industrial se recolectaron 3.77 kg provenientes del proceso de limpieza manual de varillas de acero corrugado, luego del tamizado a malla 200 (con abertura de tamiz de 74 micras). Posterior a esto, el residuo se secó a 60 °C durante 24 horas en un horno de convección y se pulverizó en un molino de barras con un llenado del 40 %, a una velocidad de 32 rpm por un periodo de siete horas por kilo. Finalmente, este residuo procesado fue rotulado como RP. Para la transformación térmica del RP se usó un horno tipo mufla marca Nabertherm (tipo LE 14/11), para calcinar dos muestras de 5 g de residuo en crisoles de porcelana. Las condiciones específicas del tratamiento térmico implicaron una temperatura de calcinación con sus respectivos tiempos de sostenimiento, las cuales pueden

apreciarse en la Tabla 1 [4-9]. La velocidad de calentamiento utilizada fue de aproximadamente 24 °C/min. Al finalizar la etapa de calentamiento, las muestras primero se enfriaron lentamente hasta 300 °C (horno cerrado) y después de manera rápida hasta 100 °C (horno abierto) [15-19]. Por último, se sacaron las muestras y se rotularon teniendo en cuenta el número de muestra (M) y la respectiva condición de calcinación donde se obtuvo el pigmento (P).

En cuanto a la identificación y cuantificación de los elementos que constituyen el residuo en polvo (RP), se utilizó la técnica de fluorescencia de rayos X (XRF), mediante un espectrómetro de fluorescencia de rayos X de dispersión de longitud de onda (WDXRF) marca MagixPro PW-2440 Philips, con energía de rodio y potencia máxima de 4 KW. Por otro lado, para determinar las fases cristalinas del residuo y de los pigmentos obtenidos a diferentes condiciones de calcinación, se utilizó la técnica de difracción de rayos X en polvo (PXRD) mediante un difractómetro EMPYREAN modelo 2012 con radiación Co-K α ($\lambda=1.7890100$ Å), operado a 40 kV, 40 mA, en un rango angular de $2\theta=5-80^\circ$ con un paso de 0.026° [20, 21].

La identificación cualitativa de las principales fases cristalinas del residuo fue restringida al asociar la composición elemental obtenida por XRF a las posibles fases teóricas que pueden estar en el material residual, descartándose los componentes con una concentración mayor al 0.9 %. Finalmente, la identificación de las fases cristalinas principales del residuo se analizó en el rango angular de $2\theta=20-80^\circ$ [20, 22], mediante el uso del programa X'Pert HighScore Plus® v3.0 de PANalytical® y la base de datos del International Centre Structural Database (ICSD 2012), luego de que se escogieran los patrones teóricos sugeridos que tuvieran mayor coincidencia con el difractograma del RP (patrón experimental generado con los datos adquiridos por PXRD) [23].

Tabla 1. Condiciones específicas de calcinación del RP.

Temperatura de calcinación (°C)	Tiempo de sostenimiento (h)
750	1.00
765	0.65
	1.35
800	0.50

Temperatura de calcinación (°C)	Tiempo de sostenimiento (h)
	1.00
	1.50
835	0.65
	1.35
850	1.00

III. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Los resultados de análisis semicuantitativo de XRF determinaron que el residuo procesado (RP) está compuesto principalmente de hierro (87.92 % de Fe_2O_3), silicio (6.13 % de SiO_2), calcio (1.88 % de CaO) y aluminio (1.30 % de Al_2O_3). También se observaron pequeñas cantidades de otros elementos: Mn, S, Na, P, Mg, K, Cr, Ti y Zn. Los elementos identificados en este residuo coinciden con los componentes reportados en residuos similares con alto contenido de hierro [4, 22]. Por lo anterior, solo se tuvo en cuenta la posible identificación de fases cristalinas de los elementos principales obtenidos (Fe, Si, Ca y Al), los cuales también podían estar asociados con otros elementos que no pudieron ser detectados por XRF (como O y H), según lo que describe Jaramillo [23] en su protocolo de identificación de fases cristalinas. Luego de la ejecución del programa X'Pert HighScore Plus®, las fases cristalinas escogidas de la lista de candidatos (patrones teóricos sugeridos y ordenados por el programa de acuerdo con su coincidencia con el patrón experimental) quedaron asociadas al difractograma del RP. De lo anterior se tuvo una buena correspondencia que relacionó principalmente fases de óxidos de hierros (magnetita, maghemita, lepidocrocita, wustita, goetita y hematita) al patrón experimental del RP, las cuales claramente concuerdan con el alto contenido de hierro reportado por los resultados de XRF y con las fases de óxidos de hierro que generalmente se encuentran en los productos de corrosión del acero [19, 24]. Además, la presencia de cuarzo también fue conforme a los resultados de XRF y a la presencia habitual de esta fase que se reporta como una impureza en residuos industriales similares [5,7]. Por lo anterior, se logró la identificación de las siete fases escogidas (numeradas del 1 al 7 en la Tabla 2), en el difractograma de la Figura 1 obtenido para el RP,

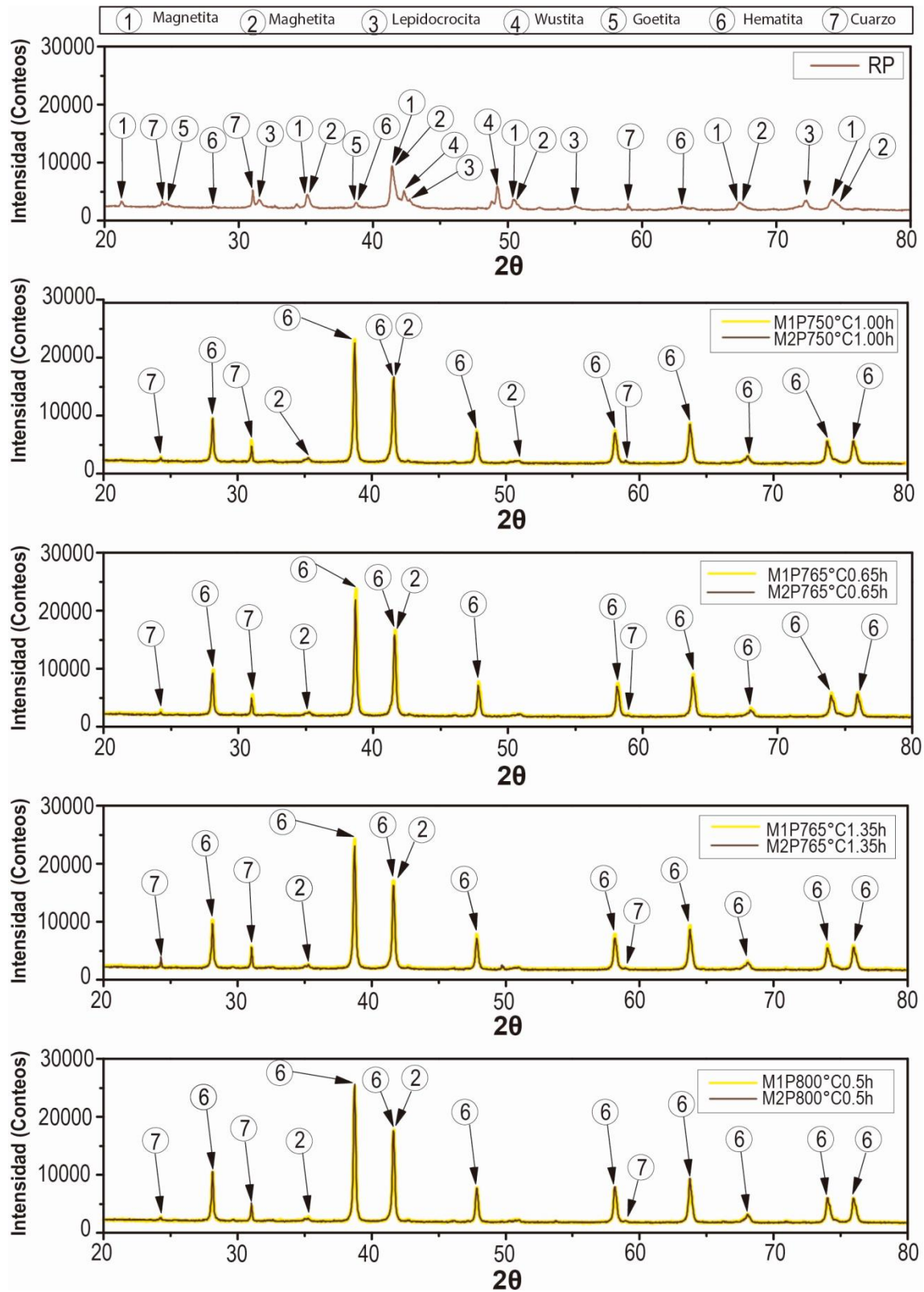
luego de considerar la posición aproximada 2θ de los picos más representativos de sus patrones teóricos asociados, los cuales se resumen en la Tabla 2.

Tabla 2. Picos representativos de las fases referencia del RP.

Notación	Fase	Picos representativos (2θ)
1	Magnetita	21.4, 35.2, 41.5, 50.4, 67.3, 74.1
2	Maghemita	35.3, 41.7, 50.7, 67.7, 74.7
3	Lepidocrocita	31.5, 42.5, 55,0
4	Wustita	41.8, 48.8
5	Goetita	24.6, 38.5, 71.8
6	Hematita	28.1, 38.7, 41.5, 47.8, 58.1, 63.7, 74.1, 75.9
7	Cuarzo	24.3, 31.2, 58.9

A pesar de que la mayoría de los óxidos de hierro del residuo coinciden también con todas las fases que componen la cascarilla de óxido de varillas de acero al carbono reportadas por Zitrou *et al.* [12], e identificados por XRD con fuente de cobre, la maghemita no aparece en su lista de óxidos de hierro, ya que ellos solo identificaron magnetita, descartando así la existencia de maghemita, que también es común encontrarla como producto de corrosión atmosférica del acero, según lo señala Alcántara *et al.* [25]. Esta situación es explicada por Mos *et al.* [20], quienes además demuestran que una adecuada diferenciación de estas fases por XRD es posible mediante el uso de radiación Co- K_{α} ($\lambda=1.7890100 \text{ \AA}$) en vez de Cu- K_{α} ($\lambda=1.540552 \text{ \AA}$), ya que la fuente de cobalto ofrece la resolución necesaria para diferenciar estas fases o una mezcla de ellas ($\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3/\text{Fe}_3\text{O}_4$ debido a su mayor capacidad de penetración en muestras ricas en hierro, tal como lo señala Whitfield [21]. Según lo anterior, sería incompleta la identificación de estas fases en residuos de origen siderúrgico que han sido ampliamente descritos con difractogramas obtenidos con fuente de cobre [1, 4, 5-6,8-11].

Síntesis de un pigmento anticorrosivo mediante el tratamiento térmico de los óxidos de hierro procedentes de residuos siderúrgicos



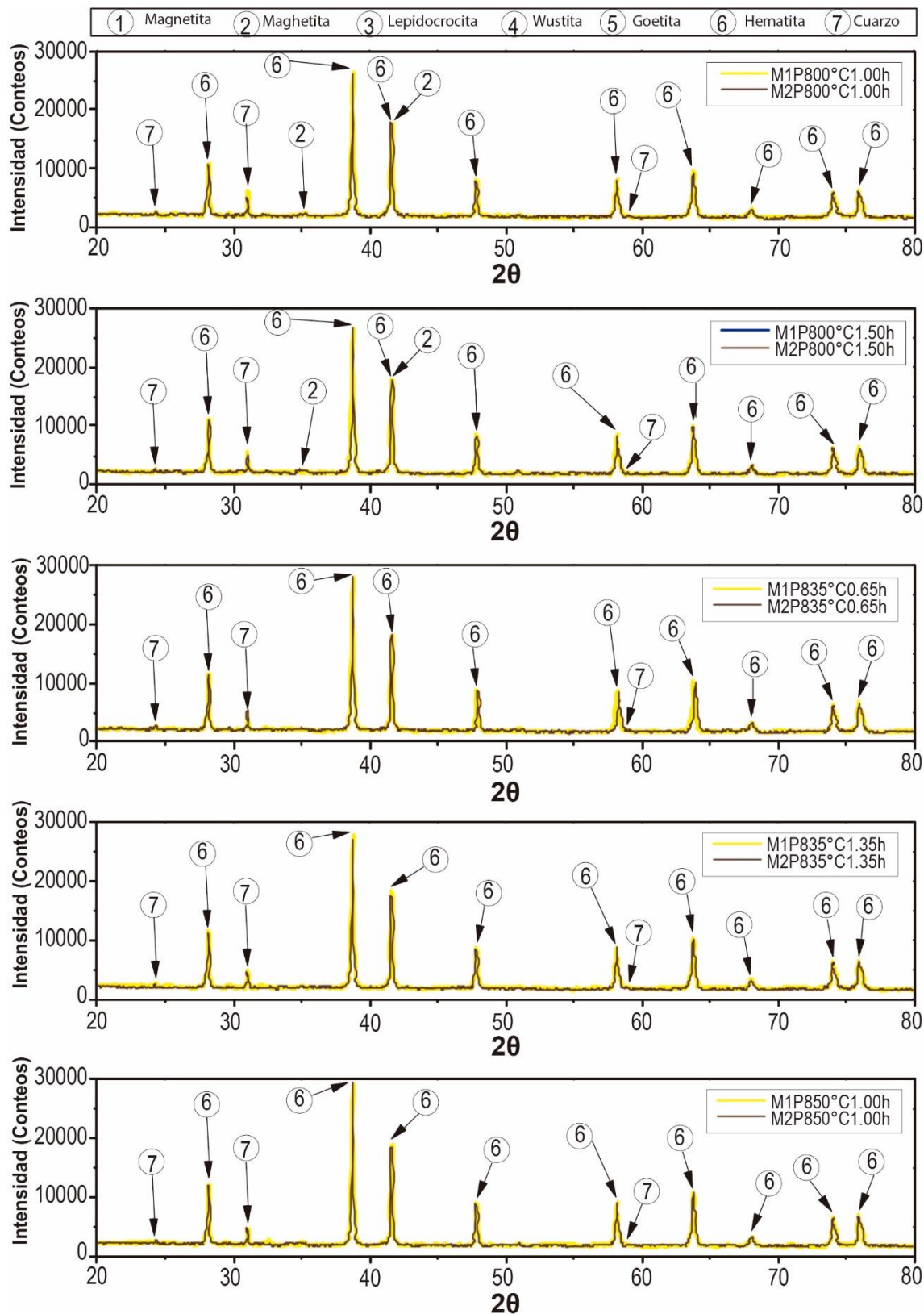


Fig. 1. Difractogramas del RP antes y después de calcar.

De la Figura 1 es considerable la variación de las fases precursoras (1, 2, 3, 4 y 5) en hematita (6), antes y después del tratamiento térmico de RP. Los difractogramas de las dos réplicas de los pigmentos obtenidos muestran un comportamiento muy similar en los distintos tratamientos que permitieron observar un claro enriquecimiento de la hematita desde una temperatura de calcinación de 750 °C. La comparación de los difractogramas del residuo procesado y de los pigmentos obtenidos, evidencia que el aumento de la temperatura de calcinación disminuye drásticamente el contenido de maghemita original mediante su transformación a hematita, ya que esta empieza a transformarse desde aproximadamente 370 °C, según lo explican Cornell y Swchertmann [2]. Por ejemplo, los difractogramas de M1P800°C1.00h y M2P800°C1.00h, muestran una reducción del aporte de la maghemita y un claro aumento de los picos representativos de la hematita.

También se puede observar que la maghemita prácticamente desaparece desde una condición de calcinación de 835 °C y 0.65 h. Después de calcinar el residuo (RP) a 850 °C durante 1 h, se obtuvo el pico más alto de hematita, en concordancia con lo obtenido por Sikalidis *et al.* [9]. Cabe resaltar que otras fases mayoritarias como la magnetita, wustita y lepidocrocita, desaparecen por completo en todas las muestras calcinadas, ya que estas fases están transformadas completamente a temperaturas de calcinación entre los 600-800 °C [8,9]. Aparte de las fases precursoras, se puede apreciar que el tratamiento térmico usado no afectó la contribución de cuarzo del difractograma del residuo (RP), lo cual se puede comprobar al hacer seguimiento a la altura de los picos representativos de esta fase cristalina. Este comportamiento sigue la misma tendencia del residuo de origen minero utilizado por Aguaiza y Aldás [7].

En último término, al enfrentar todos los difractogramas entre sí se observó que a medida que se aumentó la temperatura de calcinación (por ejemplo, al comparar los P750°C1.00h y P850°C1.00h), se distingue un crecimiento considerable del pico más representativo de hematita, mientras que cuando se aumentó el tiempo de sostenimiento (por ejemplo, al comparar los P765°C0.65h y P765°C1.35h), no es tan evidente el crecimiento de hematita.

IV. CONCLUSIONES

Los resultados del análisis cualitativo de los difractogramas confirmaron la síntesis directa de hematita mediante el tratamiento térmico de un residuo compuesto por productos de corrosión provenientes de varillas de acero al carbono para refuerzo de concreto. Así mismo, se evidenció que la mejor condición de calcinación para sintetizar hematita fue a una temperatura de 850 °C y un tiempo de sostenimiento de 1.00 h, ya que se obtuvo un pigmento con alto contenido de hematita, que prácticamente solo tuvo impurezas de cuarzo, siendo así idóneo para su aplicación en pinturas anticorrosivas [25].

Además, según los difractogramas adquiridos mediante PXRD con radiación de cobalto a distintos tratamientos térmicos, se apreció la formación de hematita a temperaturas mayores que 750 °C, lo que indica que la calcinación promovió la conversión de óxidos precursores en hematita. Por lo que se demostró que la temperatura de calcinación ejerce una fuerte influencia en las interconversiones de estas fases cristalinas, ya que, como lo esquematiza Olmedo [19], estas transformaciones estructurales entre los óxidos y oxihidróxidos de hierro suceden a temperaturas altas bajo condiciones oxidantes.

CONTRIBUCIÓN DE LOS AUTORES

La contribución en el trabajo por parte de los autores se realizó de la siguiente manera: José A. Pérez propuso el pretratamiento del residuo recuperado, Camilo Gnecco y María A. Colpas identificaron las fases cristalinas de los difractogramas obtenidos, Óscar F. Higuera analizó la influencia del tratamiento térmico en el residuo y Gabriel A. Jiménez sugirió que los pigmentos obtenidos pueden implementarse en una pintura anticorrosiva.

AGRADECIMIENTOS

A la Universidad del Atlántico, por aportar los recursos necesarios que permitieron la experimentación, y en especial al grupo Bioprocesos por apadrinar este proyecto en la “Primera Convocatoria Interna para apoyo al desarrollo de trabajos

de grado en investigación formativa - nivel pregrado y posgrado 2018” ofrecida por la institución. Agradecimiento especial a las ingenieras Sandra Zapata, del grupo Catalizadores y Adsorbentes de la Universidad de Antioquia, y Daniela Jaramillo, de la Universidad EAFIT, por sus sugerencias para la correcta identificación cualitativa de las fases.

REFERENCIAS

- [1] Md. S. Quddus et al., “Synthesis and Characterization of Pigment Grade Red Iron Oxide from Mill Scale,” *International Research Journal of Pure and Applied Chemistry*, vol. 16 (4), pp. 1-9, Aug. 2018. <https://doi.org/10.9734/IRJPAC/2018/42935>.
- [2] R. M. Cornell, and U. Shewertmann, “Transformations,” in *The Iron Oxides*, 2nd ed. Weinheim, Germany: Wiley-VCH, Jul. 2003, pp. 365-409. <https://doi.org/10.1002/3527602097.ch14>.
- [3] R. Zboril, M. Mashlan, and D. Petridis, “Iron (III) Oxides from Thermal Processes Synthesis, Structural and Magnetic Properties, Mössbauer Spectroscopy Characterization, and Applications,” *Chem. Mater.*, vol. 14 (3), pp. 969-982, Mar. 2002. <https://doi.org/10.1021/cm0111074>.
- [4] O. R. K. Montedo, F. M. Bertan, R. Piccoli, D. Hotza, and A. P. N. de Oliveira, “Obtenção de Pigmentos de Óxido de Ferro a partir de Resíduos Siderúrgicos,” in *Proc. 48th Annu. Meeting. of the Brazilian Ceramic Society, Curitiba, Brazil*, 2004. Available at: <https://www.ipen.br/biblioteca/cd/cbc/2004/artigos/48cbc-4-23.pdf>.
- [5] J. Balbuena, L. Sánchez, and M. Yusta-Cruz, “Use of Steel Industry Wastes for the Preparation of Self-Cleaning Mortars,” *Materials*, vol. 12 (4), pp. 1-13, Feb. 2019. <https://doi.org/10.3390/ma12040621>.
- [6] R. Sugrañez, M. Yusta-Cruz, I. Marmol, J. Morales, and L. Sánchez, “Preparation of Sustainable Photocatalytic Materials through the Valorization of Industrial Wastes,” *ChemSusChem*, vol. 6 (12), pp. 2340-2347, Dec. 2013. <https://doi.org/10.1002/cssc.201300449>.
- [7] S. Aguaiza, and O. Aldás, “Formación de hematita a partir de desechos sólidos producidos en la extracción de oro, mediante tratamientos térmicos,” *Revista EPN*, vol. 33 (2), 157-160, 2014.
- [8] V. Della, J. A. Junkes, O. R. K. Montedo, A. P. N. Oliviera, C. R. Rambo, and D. Hotza, “Synthesis of Hematite from Steel Scrap to Produce Ceramic Pigments,” *Am. Ceram. Soc. Bull.*, 86(5), 9101-1108, May. 2017.
- [9] C. Sikalidis, T. Zorba, K. Chrissafis, and K. M. Paraskevopoulos, “Iron Oxide Pigmenting Powders Produced by Thermal Treatment of Iron Solid Wastes from Steel Mill Pickling Lines,” *J. Therm. Anal. Calorim.* vol. 86 (2), pp. 411-415, Nov. 2006. <https://doi.org/10.1007/s10973-005-7168-8>.
- [10] H. Ovčáčíková, “Possibilities of Recycling of Oiled Scale for Preparation of Pigments,” *Acta Metall. Slovaca-Conf.*, vol. 14, pp. 90-97, Sep. 2014. <https://doi.org/10.12776/amsc.v4i0.217>.
- [11] M. A. Legodi, and D. De Waal, “The Preparation of Magnetite, Goethite, Hematite and Maghemite of Pigment Quality from Mill Scale Iron Waste,” *Dyes and Pigments*. vol. 74 (1), pp. 161-168, Apr. 2007. <https://doi.org/10.1016/j.dyepig.2006.01.038>.

- [12] E. Zitrou, J. Nikolaou, P. E. Tsakiridis, and G. D. Papadimitriou, "Atmospheric Corrosion of Steel Reinforcing Bars Produced by Various Manufacturing Processes," *Construction and Building Materials*, vol. 21 (6), pp. 1161-1169, Jun. 2007. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2006.06.004>.
- [13] L. Cuesta, "Óxidos de hierro en pinturas anticorrosivas," *Inpra Latina*, 19(1), pp. 26-30, Feb. 2014.
- [14] H. S. A. Emira, N. A. Abdel-Khalek, and F. F. Abdel-Mohsen, "Protective Byproducts. Steelmaking Waste can be Converted to Anticorrosive Pigments," *Europ. Coatings Jnl.*, no. 10, pp. 40-46, Oct. 2007.
- [15] E. Darezereshki, "Nano-Particles by Direct Thermal-Decomposition of Maghemita," *Materials Letters*, vol. 65 (4), pp. 642-645, Feb. 2011. <https://doi.org/10.1016/j.matlet.2010.11.030>.
- [16] K. Przepiera, and A. Przepiera, "Kinetics of Thermal Transformations of Precipitated Magnetite and Goethite," *J. Therm. Anal. Calorim.*, vol. 65 (2), pp. 497-503, Aug. 2001. <https://doi.org/10.1023/A:1012441421955>.
- [17] Y. Cudennec, and A. Lecerf, "Topotactic Transformations of Goethite and Lepidocrocite into Hematite and Maghemita," *Solid State Sciences*, vol. 7 (5), pp. 520-529, May. 2005. <https://doi.org/10.1016/j.solidstatesciences.2005.02.002>.
- [18] K. Mori, T. Okada, Y. Takagi, Y. Takada, and T. Mizoguchi, "Oxidation and Disproportionation of Wüstite Studied by Mössbauer Spectroscopy," *Jpn. J. Appl. Phys.*, vol. 38 (2B), Feb.1999. <https://doi.org/10.1143/JJAP.38.L189>.
- [19] A. M. Olmedo, "Estudio de películas de óxidos de hierro crecidas y depositadas en diversos ambientes," Ph. D Disertation, Univ. Buenos Aires, Buenos Aires, Argentina, 1990. Available at: http://hdl.handle.net/20.500.12110/tesis_n2320_Olmedo.
- [20] Y. M. Mos, A. C. Vermeulen, C. J. N. Buisman, and J. Weijma, "X-Ray Diffraction of Iron Containing Samples: The Importance of a Suitable Configuration," *Geomicrobiology Journal*, vol. 35 (6), pp. 511-517, Jul. 2018. <https://doi.org/10.1080/01490451.2017.1401183>.
- [21] P. Whitfield, "Laboratory X-Ray Powder Diffraction," in U. Kolb, K. Shankland, L. Meshi, A. Avilov y W. David, Eds., *Uniting Electron Crystallography and Powder Diffraction*, Dordrecht, Países Bajos: Springer, 2012, pp. 53-65.
- [22] A. C. Da Silva et al., "Converting Fe-rich Magnetic Wastes into Active Photocatalysts for Environmental Remediation Processes," *Journal of Photochemistry and Photobiology A Chemistry*, vol. 335, pp. 259-267, Feb. 2017. <https://doi.org/10.1016/j.jphotochem.2016.11.025.g>.
- [23] D. Jaramillo, "Desarrollo de un protocolo para la aplicación del método de Rietveld y del estándar interno en la caracterización de materiales cerámicos con contenido de amorfos," Thesis, Univ. EAFIT, Medellín, Colombia, 2015. Available at: <http://hdl.handle.net/10784/8531>.
- [24] M. Morcillo, and B. Chico, Eds. *La corrosión atmosférica del acero al carbono en ambientes costeros*, España: Editorial CSIC, 2018.
- [25] J. Alcántara, D. De La Fuente, B. Chico, J. Simancas, I. Díaz, and M. Morcillo, "Marine Atmospheric Corrosion of Carbon Steel: A Review," *Materials*, vol. 10 (4), pp. 1-67, Apr. 2017. <https://doi.org/10.3390/ma10040406>.
- [26] S. Díaz, A. Forero, and O. J. Restrepo, "Hematita especular como pigmento natural en pinturas industriales," *Prospectiva*, vol. 8 (1), pp. 71-76, Jun. 2010.