

**ESTUDIO DE LOS ÓXIDOS DE HIERRO EN LA  
CERÁMICA NEGRA Y DE CORAZÓN NEGRO**

PRESENTA:  
**I. Q. EVER PERALTA REYES**

TESIS PARA OBTENER EL GRADO DE:  
**MAESTRO EN CIENCIAS (INGENIERÍA QUÍMICA)**

**UNIVERSIDAD AUTONOMA METROPOLITANA - IZTAPALAPA**

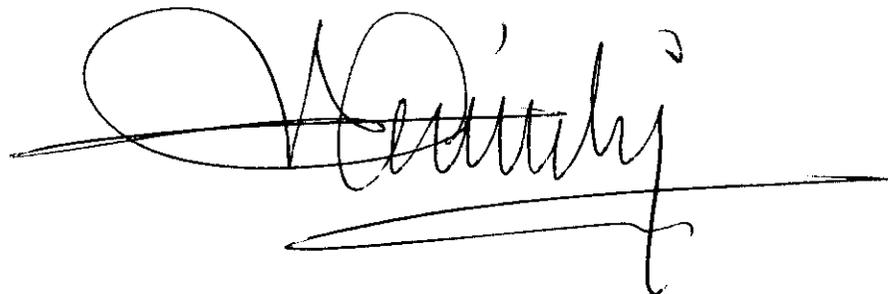
**Estudio de los óxidos de hierro en la cerámica negra y de corazón negro**

**PRESENTA:**

**Ever Peralta Reyes**

**ASESOR:**

**Ing. Uriel Aréchiga Viramontes**

A handwritten signature in black ink, appearing to read 'Uriel Aréchiga', with a long horizontal flourish extending to the right.

**UNIVERSIDAD AUTONOMA METROPOLITANA – IZTAPALAPA**

**Estudio de los óxidos de hierro en la cerámica negra y de corazón negro**

**PRESENTA:**

**Ever Peralta Reyes**

**ASESOR:**

**Ing. Uriel Arechiga Viramontes**

## **DEDICATORIA**

A mi madre, por darme su confianza y apoyo en todo momento.

## **AGRADECIMIENTOS.**

Al Ing. Uriel Aréchiga por darme la oportunidad y confianza para la realización del presente trabajo, y por la dirección del mismo, así como sus comentarios, recomendaciones y sugerencias.

Al MC Noel Nava Entzana del IMP por el tiempo invertido en la caracterización y discusión de los resultados encontrados mediante Espectroscopía Mössbauer.

Al MC Gustavo Pérez por el tiempo dedicado a la discusión y sugerencias realizadas al presente trabajo.

A los miembros del jurado: Dr. Felipe López, Dra. Gretchen Lapidus y MC Noel Nava, por haber aceptado revisar el presente trabajo, así como a los comentarios y observaciones realizadas al mismo.

A Sara, César, Hugo, Hector (Shaq), Adrián, Epifanio, Mario, Miguel, Omar y Heladio, grandes amigos y compañeros, con quienes comparti momentos difíciles y también momentos agradables, al brindarme su amistad incondicional y desinteresada. Quienes de alguna manera forman parte de este trabajo, ya que gracias a discusiones, comentarios y sugerencias realizadas, contribuyeron a la mejora y terminación del mismo.

## INDICE

1.- Introducción	1
2.- Antecedentes	4
2.1.- La caracterización de los óxidos	4
2.2.- Mecanismos de reacción	5
2.3.- Cinética de reducción	6
3.- Objetivos	8
4.- Desarrollo Teórico	9
4.1.- Óxidos de hierro	9
4.2.- Arcillas	9
4.3.- Termodinámica de reducción	12
a) Termodinámica	12
b) Óxidos en masa	13
4.4.- Óxidos soportados	13
5.- Desarrollo experimental	16
5.1.- Oxidación del barro	16
5.2.- Caracterización del barro	18
5.2.1.- Absorción atómica	18
5.2.2.- Difracción de rayos-X	18
5.2.3.- Análisis térmicos	18
5.2.4.- Microscopía electrónica de barrido	19
5.2.5.- Fisisorción de N <sub>2</sub>	19
5.3.- Reacciones de reducción	20
5.4.- Reducción a Temperatura Programada	21
5.5.- Espectroscopía Mössbauer	22
6.- Resultados	23
6.1.- Absorción atómica	25
6.2.- Difracción de rayos-X	25
6.3.- Análisis térmicos	29
6.3.1.- Barro no tratado	29
6.3.2.- Barro oxidado	30
6.4.- Microscopía electrónica de barrido	32
6.5.- Fisisorción de N <sub>2</sub>	32
6.6.- Reducción	36
6.7.- reducción a Temperatura Programada	40
6.8.- Espectroscopía Mössbauer	40
7.- Discusión de resultados	46
7.1.- Caracterización	46
7.1.1.- Difracción de rayos-X	46
7.1.2.- Análisis térmicos	47
7.1.3.- Microscopía electrónica de barrido	49
7.1.4.- Propiedades texturales	49
7.2.- Reducción	51

7.3.- TPR	54
7.4.- Espectroscopía Mössbauer	54
8.- Conclusiones	58
9.- Bibliografía	60
Apéndice A	62
Apéndice B	67

# 1. INTRODUCCION

En este trabajo se presenta el estudio y la caracterización de las reacciones de reducción de los óxidos de hierro en la cerámica negra y de corazón negro. La obtención de objetos de barro negro, mediante la transformación del óxido de hierro rojo (hematita) contenido en el barro calcinado en óxidos mas reducidos en un ambiente reductor, es un hecho muy conocido entre los alfareros tradicionales, quienes llevan a cabo la reducción introduciendo las piezas de barro al rojo (600-800 °C) en un montón de aserrín, en donde, en ausencia de aire, la combustión de la madera se produce a partir del oxígeno que aporta el  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  que se encuentra en el barro.

Un corte en los especímenes de prueba, muestran la conformación de espacios concéntricos claramente definidos por el color. En ellos se puede observar que el centro es la primera porción que alcanza la reducción hasta  $\text{FeO}$ , en tanto que en el área periférica, no obstante ser el sitio donde se produce la reacción, la reducción se lleva a cabo al final, cuando todo el material ha sido reducido.

Las reacciones de reducción de óxidos con gases o con sólidos mediante intermediarios gaseosos constituyen una clase importante de reacciones en pirometalurgia. Bajo estos términos, la reacción más importante es la reducción de los óxidos de hierro con monóxido de carbono, una de las dos reacciones principales en el proceso de alto horno de hierro.

La reacción que ocurre cuando el barro oxidado entra en contacto con una corriente de gas reductor, y transforma a la hematita en magnetita y wustita es

una reacción de reducción endotérmica

La reducción de los óxidos de hierro involucran las siguientes etapas: 1) el  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  que se encuentra en la superficie reacciona con el gas reductor y pierde un oxígeno, el cual provoca una vacancia. Esta vacancia es llenada por el desplazamiento de un oxígeno de una capa interior, y por lo tanto la formación de un nuevo óxido, hasta que el oxígeno del centro se agote, la secuencia de la reacción es:  $\text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{gas reductor} \rightarrow \text{Fe}_3\text{O}_4 \rightarrow \text{FeO}$ . 2) Posteriormente el oxígeno que se encuentra en la capa próxima al centro se desplaza hacia las capas externas, dando como resultado la formación de diferentes óxidos de hierro:  $\text{FeO}$ ,  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ , y  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , los cuales también dependen de las condiciones de operación, donde el grado de reducción de los óxidos es  $\text{FeO} > \text{Fe}_3\text{O}_4 > \text{Fe}_2\text{O}_3$ .

Un fenómeno semejante ocurre en la cerámica de corazón negro, la cual muestra un núcleo oscuro debido a la calcinación en condiciones reductoras.

Este mecanismo parece ser exclusivo de la reducción del  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  diluido en el barro, ya que la reducción del óxido en un mineral de hierro con un gas reductor ( $\text{H}_2$  o  $\text{CO}$ ) también procede en forma esférica pero inversa: en la superficie  $\text{Fe}^0$  y en el núcleo  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  (Miller J. R, 1976).

El proceso de oxido-reducción aunque ampliamente conocido por los alfareros ha sido muy poco estudiado. En el caso del presente trabajo se consideró la posibilidad de investigar más de cerca los fenómenos para la obtención del barro negro por reducción, a partir del barro oxidado, ya que, dichos fenómenos están en función del tipo de reductor que se emplea, así como de la temperatura de trabajo y la composición del barro.

Dado que el proceso tradicional ofrece muchas dificultades para llevar a

cabo las reducciones en condiciones controladas, en el presente trabajo se pretende un estudio de la reacción de reducción sólido-gas del barro oxidado rojo mediante el empleo de flujos de gas de Hidrógeno y Butano en un proceso isotérmico.

Con relación al contenido de este trabajo, se presenta una descripción de los antecedentes con respecto a la caracterización de los distintos óxidos de hierro, así como los estudios concernientes a la cinética de reducción de los mismos. A continuación se presenta los objetivos del presente trabajo. Posteriormente se presentan una serie de conceptos, los cuales están relacionados con los tipos de óxidos de hierro, arcillas y con óxidos soportados.

En la sección 5 se presenta la metodología seguida para el desarrollo experimental (caracterización del material y reacciones de reducción), así como los materiales utilizados. En la siguiente sección se presentan los resultados obtenidos en cada uno de los experimentos realizados.

En el capítulo 7 del trabajo se presenta la discusión de los resultados obtenidos en cada estudio realizado.

En el siguiente apartado se presentan las conclusiones.

## 2. ANTECEDENTES

### 2.1 La caracterización de los óxidos.

Ya desde la época clásica se conocen los procedimientos para la fabricación de cerámica negra y de corazón negro. Estos materiales se obtienen, principalmente, por la reducción del óxido férrico rojo(hematita), a óxido ferroso negro, a partir de una atmósfera reductora en el horno. La reacción a una temperatura de 600-950 °C, procede por cesión de los oxígenos de la estructura.

N. S. McIntyre y D. G. Zetaruk (1977) mediante estudios de espectroscopía fotoelectrónica de rayos-X determinaron la existencia de diferentes óxidos de hierro en una superficie de hierro metálico y en aleaciones de hierro en el proceso de corrosión. Los óxidos encontrados fueron:  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>,  $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> y FeO. En otro estudio realizado mediante espectros XP se determinó la existencia de los siguientes óxidos:  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> y FeO.

McIntyre y Zetaruk obtuvieron el Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> de alta pureza en un horno de tubo de cuarzo al hacer reaccionar  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> con una corriente de gas, la cual contenía una mezcla de CO y CO<sub>2</sub> a temperatura de 700-1000 °C, la mezcla fue calculada para dar Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> estequiométrico con la temperatura. El producto sinterizado se enfrió rápidamente a temperatura ambiente e inmediatamente la muestra fue transferida a la cámara del espectrómetro, bajo una atmósfera de nitrógeno. El óxido ferroso (wustita), lo obtuvieron mediante la reducción de Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> en una mezcla de gases de CO y CO<sub>2</sub> a 600 °C. La relación de la mezcla fue ajustada para obtener FeO<sub>0.95</sub>. Esta muestra también fue manejada en atmósfera de nitrógeno para evitar la reoxidación

R. K. Singh, B. Gleeson, y D. J. Young (1998) obtuvieron una capa gruesa

de óxido mediante el tratamiento de acero bajo en carbón, a 1200 °C durante 40 minutos, en una atmósfera rica en oxígeno. Las distintas capas de los diferentes óxidos fueron: hematita, magnetita y wustita. Los óxidos de hierro en las diferentes capas se caracterización por Espectroscopía Laser Raman (LRS).

## 2.2 Mecanismo de reacción

Spitzer y col. (1966) presentaron una extensión del modelo de núcleo decreciente, en el que plantean la existencia de tres interfaces de reacción dentro de una partícula de  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  que se reduce a Fe.

Miller, J. R (1976) determinó que la obtención de hierro y acero se realiza a partir del mineral de hierro, el cual es un óxido, las formas comunes del mineral son hematita ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ) y magnetita ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ). En el mineral de hierro los átomos de oxígeno se separan de los átomos de hierro por el proceso conocido como reducción. La separación se realiza debido a que el oxígeno reacciona con carbón, hidrógeno o monóxido de carbono o con carbón sólido. El proceso es llamado reducción gaseosa directa o reducción sólida directa dependiendo del reductor.

El autor señala que los mecanismos de reducción gaseosa se pueden describir en términos de una pequeña masa esférica con un núcleo de  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , una capa externa de  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ , una capa posterior de FeO y por último una de Fe en forma concéntricas. Los últimos pasos de la reacción ocurren en las tres interfaces, en una cadena directa de desplazamiento de oxígeno hacia afuera que abandona como vapor de agua o dióxido de carbono y deja como producto final el hierro reducido. Los cambios químicos en cada capa son similares: para la wustita que reacciona con monóxido de carbono se tiene:  $\text{FeO} + \text{CO} \rightarrow \text{Fe} + \text{CO}_2$ .

Mientras que la reducción de óxido de hierro con carbón sólido involucra dos reacciones que usualmente proceden simultáneamente:  $\text{Fe}_2\text{O}_3+3\text{C}\rightarrow 2\text{Fe}+3\text{CO}$  y  $\text{Fe}_2\text{O}_3+1.5\text{C}\rightarrow 2\text{Fe}+1.5\text{CO}_2$ . Ambas reacciones son endotérmicas.

### **2.3 Cinética de reducción**

Quets y col (1960) proponen que la reacción química es la etapa que controla el proceso de reducción de una placa de  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  (magnetita) a Fe (hierro) en hidrógeno. La reacción muestra una elevada energía de activación y a una presión de 0.86 atm se tiene una constante cinética de primer orden.

Lu y Bitsianas (1968) utilizaron un método similar, para estudiar la reducción de cilindros de hematitas ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ) naturales y sintéticas con hidrógeno y monóxido de carbono.

G. Nabi y W. K. Lu (1974) estudiaron la cinética de reducción de Hematita ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ) a Magnetita ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ), tanto en Hidrógeno-Agua como en Hidrógeno-Agua-Nitrógeno. Utilizaron especímenes esféricos hechos de reactivos químicos, debido a su alta pureza en lugar de los hechos mediante minerales naturales. Las esferas se calentaron a tres temperaturas 750, 900 y 1000 °C en aire por 1 hr en cada caso.

Se observó que la reactividad de los especímenes, en términos de pérdida de masa bajo condiciones experimentales idénticas, fue influenciado por las condiciones del proceso de sinterización. El decremento en reactividad de la hematita cuando la temperatura de sinterización fue elevada desde 1100 a 1200 °C fue debido a la sinterización y crecimiento de la esfera. Ellos obtuvieron una buena reproducibilidad en cuanto a la reactividad con una temperatura final de

sinterización de 1200 °C y a un tiempo de 5 hrs, los gases reactantes y los especímenes fueron calentados hasta la temperatura de reacción en un horno.

Su expresión de velocidad se basó en los mecanismos de reacción propuestos y su validez fue confirmada con datos experimentales. Los autores realizaron sus experimentos cinéticos en un intervalo de temperatura de 650-800 °C, y con una composición de la mezcla gaseosa adecuada para obtener Magnetita ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ) como único producto. El límite inferior de temperatura fue elegido para evitar tener nucleación de magnetita y no perturbar la uniformidad de la reacción en la superficie del espécimen. El límite superior de temperatura se debe a que la reacción rápida reduce la exactitud de la medición de la velocidad inicial. En su expresión de velocidad se deben considerar tres fenómenos, adsorción, reacción y desorción, donde el paso más lento es el que gobierna la reacción general. Se propusieron cuatro mecanismos, los cuales difieren en el tipo de especie adsorbida y la forma como se forma agua.

Los primeros dos mecanismos consideran la quimisorción de moléculas de hidrógeno no disociadas.

La diferencia entre esos dos mecanismos es que las especies adsorbidas son hidrógeno y agua en uno, e hidrógeno y oxígeno en el otro. En los otros dos mecanismos, los grupos Hidroxilo, son el resultado de la adsorción disociada de Hidrógeno, y moléculas de agua son las especies adsorbidas. La diferencia entre estos dos mecanismos es que en uno, el agua adsorbida se forma como resultado de una reacción entre grupos hidroxilo adsorbidos, y en el otro, como un resultado de la reacción entre grupos hidroxilo y el hidrógeno gas.

Con sus resultados obtenidos ellos determinaron que el paso que controla la reducción de Hematita a Magnetita es el de reacción.

### 3 OBJETIVOS

El objetivo general de este trabajo es estudiar la reacción de reducción de los óxidos de hierro soportados en arcilla natural (barro) y determinar la influencia de la temperatura en el proceso de reducción.

Los objetivos particulares son:

- Caracterización del barro mediante absorción atómica, difracción de rayos-X, termoanálisis y microscopía electrónica de barrido para saber su composición y mediante fisisorción de nitrógeno sus propiedades texturales.
- Establecer los distintos estados de oxidación del hierro que se presentan al término del proceso de reducción y caracterización de los compuestos formados mediante espectroscopía Mössbauer.

## 4. DESARROLLO TEORICO

### 4.1 Oxidos de hierro.

Los óxidos de hierro más comunes, y que se encuentran en forma más estable son los siguientes:

**WUSTITA** (FeO): Este óxido no se forma debajo de 570 °C. La fase wustita, FeO, es un compuesto no estequiométrico, semi conductor tipo-p con déficit de metal, el cual puede existir en un amplio rango de estequiometría desde Fe<sub>0.95</sub>O a Fe<sub>0.88</sub>O, cuyo contenido de oxígeno varía entre 23 y 25% dependiendo de la temperatura y de la atmósfera con la cual el sólido se encuentra en equilibrio.

**MAGNETITA** (Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>): Este óxido tiene la configuración de una espínela inversa, la cual tiene iones bivalentes: Fe<sup>+2</sup>, ocupando sitios octaédricos y la mitad de los iones trivalentes Fe<sup>+3</sup>, ocupando sitios tetraédricos.

**HEMATITA** (Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>): Este óxido existe en dos formas. α-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, el cual tiene una estructura romboédrica, y γ-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, con una estructura cúbica.

### 4.2 Arcillas.

Las arcillas minerales son silicatos y aluminosilicatos hidratados con estructura laminar.

La estructura general de una arcilla es de la siguiente forma. Los grupos de coordinación son principalmente grupos tetraédricos de O y OH rodeando los cationes pequeños de Si, Al y muy poco común al Fe<sup>+3</sup>, y grupos octaédricos de O

y OH rodeando los cationes de Al, Mg, Fe<sup>+2</sup>, Fe<sup>+3</sup> y en ocasiones otros iones (Brown, 1961).

Las distintas arcillas se formaron, primero a partir de la descomposición de las formaciones rocosas y, por la acción de distintos factores (presión tectónica, movimientos sísmicos, distintos tipos de erosión, etc.), y segundo por la adquisición, durante el viaje hasta su lugar de sedimentación, de diferentes impurezas de origen mineral. Por lo tanto, dependiendo de las características de la roca de origen, existen innumerables tipos de arcillas, cada una de las cuales poseen unas propiedades particulares. Entre sus componentes básicos debemos destacar los materiales plásticos como el caolín y la arcilla y, los no plásticos o antiplásticos, como, el cuarzo, la arena o la pegmatita, que juegan un papel fundamental en el proceso de transformación de los materiales dentro del horno, actuando como fundentes.

Las distintas clases de arcillas se pueden dividir en dos grupos:

- Arcillas de alfarería.
- Arcillas para loza (dentro de este último grupo existen otras variedades que se denominan gres, refractarias y porcelana).

Para tener una idea de las distintas pastas, después de cocidas, se puede decir que:

- a) cuando tienen un color rojo o amarillento y su textura es porosa, recibe el nombre de terracota o de alfarería.
- b) cuando el color tiende al blanco y su textura es porosa recibe el nombre de loza.
- c) cuando presenta un color entre el amarillento y el gris, habiéndose vitrificado algunos elementos de su composición, presentando una textura poco porosa, recibe el nombre de gres.
- d) cuando presenta un color blanco semitransparente, mostrando una

textura impermeable, recibe el nombre de porcelana.

Los tipos de arcilla correspondientes al primer grupo, tienen en común que cuecen a baja temperatura entre 900 y 1000 °C., compuestas por pastas de grano fino de gran plasticidad. A este grupo pertenecen, la arcilla azul (llamada así, por su gran contenido en cal, aunque una vez cocida adquiera un color amarillento) y la arcilla roja (denominada así, por su color rojo debido a su alto contenido en hierro) ésta última es buena para cocer a 1100 °C. Al grupo b) pertenecen las pastas para loza que tienen como característica el ser muy plásticas, de color blanco o marfil que pueden cocer hasta 1200 °C. Al grupo c) pertenecen todas las pastas que se les añaden materias no plásticas. Como por ejemplo la chamota, la arena y tienen como característica común, ser muy resistentes a las altas temperaturas, siendo variable su plasticidad, dependiendo de la composición de la arcilla original y, disminuir la reducción en el tamaño de las piezas en el proceso de secado y cocción. A este grupo pertenecen el "gres" y las "pastas refractarias".

Al grupo d) pertenecen todas las cerámicas a base de caolín, feldespato y cuarzo que tras la cocción aparece un color blanco, un tacto sonoro y un aspecto vitrificado, son las llamadas porcelanas.

Todos los tipos de arcilla, en el tiempo de secado y de cocción, sufren un proceso de encogimiento, de reducción de tamaño. Esta disminución de tamaño es mayor, cuanto menor sea el contenido de materias no plásticas de la arcilla que se trabajan.

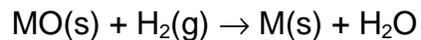
Existen arcillas muy plásticas, de grano finísimo, que sufren un encogimiento muy grande, hasta el 20%, en el proceso de secado. Es el caso de la arcilla de bola o de "ball clay" que, por la razón anteriormente mencionada, no es de gran utilidad, pero es extraordinaria para mezclar con otros tipos de arcillas

que carecen de plasticidad. La bentonita se usa con este mismo fin, es decir aportar plasticidad a otros tipos de pastas no grasas. Por el contrario, cuando se tiene unas arcillas excesivamente plásticas, muy grasas, deben modificarse y para eliminar la grasa se añade chamota. Cuando una arcilla es muy plástica se dice que es una arcilla grasa y, por el contrario, si le falta plasticidad, se dice que es poco grasa.

### 4.3 Termodinámica de reducción.

#### a) Termodinámica.

La reacción entre un óxido metálico e hidrógeno para formar metal y vapor de agua se representa por la ecuación general



El cambio de energía libre estandar para la reducción  $G^0$  es negativo para un número de óxidos y así para esos óxidos las reducciones son termodinámicamente posibles.

Dado que

$$\Delta G = \Delta G^0 + RT \ln \left( \frac{P_{\text{H}_2\text{O}}}{P_{\text{H}_2}} \right)$$

La reducción puede ser posible aun cuando  $G^0$  es positiva. En el método tpr (reducción a temperatura programada) el vapor de agua es constantemente removido de la zona de reacción en cuanto es formada. Así si  $P_{\text{H}_2\text{O}}$  es suficientemente baja a temperatura elevada, es posible que el término  $RT \ln(P_{\text{H}_2\text{O}} / P_{\text{H}_2})$  sea suficientemente negativo para anular un  $G^0$  positivo

## **b) Oxidos en masa.**

Se considera el proceso a través del cual una esfera de óxido metálico es reducida, directamente a metal, por una corriente de hidrógeno que fluye. Se puede observar el grado de reducción,  $\alpha$ , como una función del tiempo,  $t$ , para varias temperaturas y presiones de hidrógeno. Esos datos constituyen la cinética de la reducción, los cuales son interpretados en términos del mecanismo mediante el cual la reducción ocurre.

### **4.4 Oxidos soportados.**

Los óxidos metálicos soportados en materiales inertes tales como  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  y  $\text{SiO}_2$  pueden presentar diferente comportamiento de reducción comparado con los óxidos no soportados. La reducción puede ser inhibida o promovida, dependiendo de la naturaleza de la interacción óxido/soporte. Esta interacción da como resultado la formación de un aluminato o silicato metálico identificable (Holm y Clark, 1968).

Los óxidos metálicos soportados pueden distribuirse homogéneamente a lo largo de la superficie del soporte o existir en forma de islas de óxido separadas por espacios de soportes descubiertos. Como es fácil suponer las islas de los óxidos metálicos deberán ser reducidas en forma similar a los óxidos no soportados, en tal caso el soporte puede actuar puramente como un agente dispersante y promueve la reducción.

Bajo esas condiciones la cinética de reducción observada para los óxidos soportados es en general de la misma forma que las encontradas para el óxido en masa. Por ejemplo, tanto el  $\text{CuO}$  reducido en masa (Pease y Taylor, 1921) como el soportado (Voge y Atkins, 1962) presentan una gráfica sigmoideal característica,  $\alpha$  VS  $t$ , de una nucleación o reducción autocatalítica, en tanto que el  $\text{CuO}$

soportado es reducido más fácilmente.

El NiO en masa (Hasegawa, 1978 y Bandrowski y col., 1962) muestra también una isoterma de reducción sigmoideal, mientras que el NiO soportado, el cual es más difícil de reducir que el óxido en masa, muestra una isoterma de reducción caracterizada por la disminución constante de la velocidad de reacción (Charcosset y Delmon, 1971 y Roman y Delmon, 1971) tal como se muestra por el modelo esfera decreciente. El concepto de esfera decreciente parece ser inapropiado para el caso de un óxido soportado homogéneamente distribuido, así que la reducción puede incluir nucleación instantánea sobre el área total del óxido soportado.

Se conoce que los átomos metálicos se mueven en la superficie de óxidos metálicos soportados (Ruchenstein y Pulvermacher, 1973). Bajo condiciones adecuadas la reducción de un óxido metálico homogéneamente soportado puede proceder a partir de la reducción de iones metálicos individuales, o grupos de iones metálicos, seguido por la difusión de éstos en la superficie para formar cúmulos de metales cristalinos los cuales al conformarse pueden difundirse y combinarse para formar partículas de una fase reducida. Tal fase reducida puede tener un efecto autocatalítico en la reducción.

El proceso de nucleación puede, no obstante, ser impedido por interacción metal/soporte reduciendo la movilidad de los átomos metálicos. Además, algún efecto autocatalítico de la fase reducida se puede impedir si las especies de hidrógeno no se mueven a través de la superficie del soporte a la temperatura de reducción. Se sabe que los átomos de hidrógeno se difunden hacia el Pt soportado en  $\text{Al}_2\text{O}_3$  solamente arriba de  $600\text{ }^\circ\text{K}$  (Kramer y Andre, 1979). En estudios de varios sistemas metal-soporte (Tauster y Fung, 1978 y Tauster y cols., 1978) observaron que la reducción a temperaturas elevadas causa cambios significativos en la capacidad de absorción de hidrógeno y monóxido de carbono de los metales. den Otter y Dautzenberg 1978 y Kunimori y cols. 1980 observaron en sus experimentos procesos semejantes.

Estudios cinéticos demostraron que el soporte puede cambiar la selectividad y/o actividad específica de un metal por varios ordenes de magnitud (Taylor y cols., 1964 y Vanice, 1975)

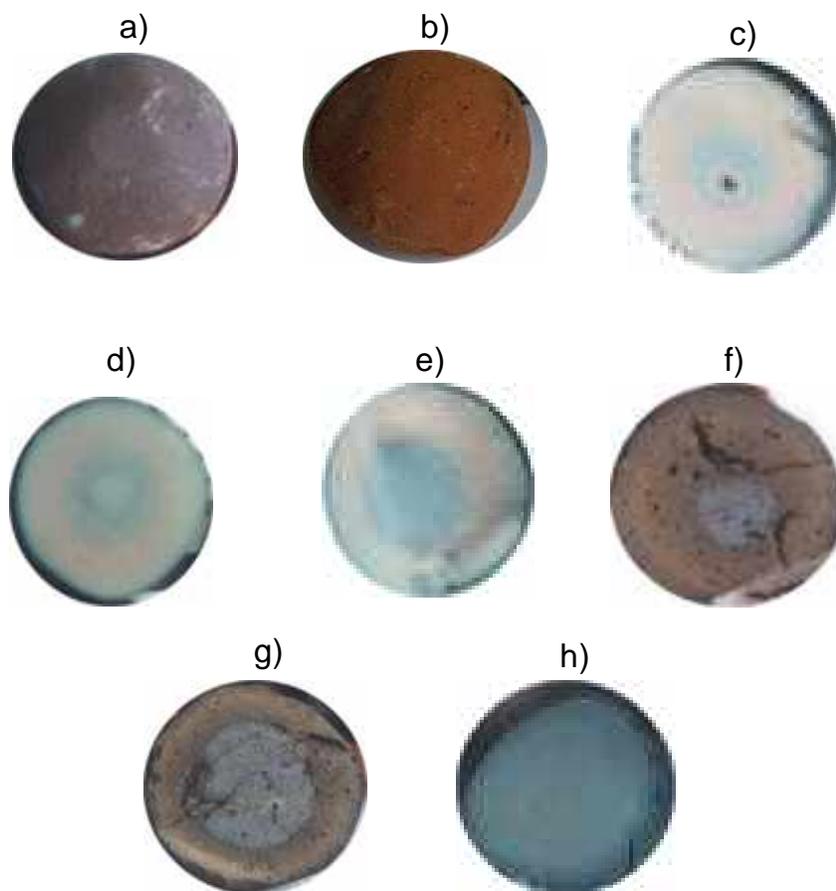
Debido a las cantidades de oxido de hierro que se encuentran presentes en el barro, se puede considerer como un oxido el cual se encuentra soportado. Es por este motivo que se presenta la parte de óxidos soportados.

## 5. DESARROLLO EXPERIMENTAL

La reducción de los óxidos de hierro que se forman en muestras de barro negro de Oaxaca debido al proceso de calcinación, dio origen al desarrollo de este trabajo. Como se puede observar en la Figura 1 las fotografías tomadas a muestras sin ningún tratamiento, calcinada y reducida a diferentes temperaturas, presentan diferentes coloraciones en los especímenes de prueba, las que corresponden a la formación de los óxidos de hierro, los cuales, son el producto del proceso de reducción. Este proceso se realizó metiendo las piezas, previamente calcinadas en aserrín, a temperaturas de 600, 650, 700, 750, 800, 850, 900 y 950 °C. Una vez que las piezas se colocaron, se aisló del medio ambiente, con lo cual la combustión del aserrín se llevó a cabo en ausencia de aire. El oxígeno que participa en la reacción es el que se encuentra ligado al óxido de hierro presente en la muestra calcinada. Esto genera una vacancia en la superficie de la muestra, la cual es llenada por otro oxígeno que se desplaza de la parte interna, y así sucesivamente, hasta que en el centro el oxígeno se agota primero. Este proceso da como resultado la formación de los distintos óxidos de hierro ( $\text{FeO}$ ,  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  y  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ).

### 5.1 Oxidación del barro.

Se realizó la oxidación del barro en una mufla a temperatura de 800 °C, con una rampa de calentamiento de 10 °C/min desde T ambiente hasta alcanzar la temperatura de oxidación.



**Figura 1. fotografías tomadas a las muestras de barro: a) natural, b) calcinada a 800 °C, c) reducida a 600 °C, d) reducida a 650 °C, e) reducida a 700 °C, f) reducida a 750 °C, g) reducida a 800 °C y h) reducida a 850 °C, el tiempo de reducción fue de 24 hrs**

## **5.2 Caracterización del barro.**

### **5.2.1 Absorción Atómica.**

Con el propósito de determinar la cantidad Fe presente en el barro oxidado se realizó un estudio de absorción atómica mediante el siguiente procedimiento: Se digirieron 0.05gr de barro oxidado en 10 ml de una solución de ácido fluorhídrico al 40% en volumen a temperatura ambiente, durante 24hrs, posteriormente se aforo con agua desionizada a 50ml.

Se prepararon soluciones patrón de hierro a diferentes concentraciones 30, 60 y 90 ppm las cuales se aforaron a 50ml con agua desionizada. Se determinó la cantidad de hierro presente en el barro. Para tal análisis se utilizó una flama oxidante de aire y acetileno en un equipo de absorción atómica VARIAN modelo AA-20 con una lámpara de emisión de iones libres de hierro.

### **5.2.2 Difracción de rayos-X.**

Se realizó un estudio de difracción de rayos-X y caracterizar así a los diferentes compuestos que lo constituyen. Este análisis se hizo en muestras de barro antes y después de ser oxidado, así como para uno reducido. La difracción de rayos-X se realizó en un equipo SIEMENS D-5000 para análisis de polvos.

### **5.2.3 Análisis Térmicos (TGA y DTA).**

Se realizaron los análisis térmicos para observar el comportamiento del

barro con respecto a la temperatura, así como los diferentes procesos bajo los cuales ocurren los cambios, los cuales se observan en el TGA como un cambio en el peso de la muestra, mientras que el consumo o desprendimiento de energía se observa en el DTA. Estos análisis se llevaron a cabo en un intervalo de temperatura entre 20 y 1000 °C en flujo de aire estático y con un incremento de temperatura de 10 °C/min. El estudio se realizó en una balanza termogravimétrica modelo STA 409 EP de NETZSCH utilizando muestras de 100 mg, se realizaron análisis para muestras tanto de barro oxidado así como de barro sin ningún tipo de tratamiento.

#### **5.2.4 Microscopía Electrónica de barrido.**

La microscopía Electrónica de Barrido es una técnica que permite la visualización y el análisis de las características microestructurales de muestras sólidas, debido principalmente, a su elevada resolución y a su gran profundidad de campo.

Se realizó un estudio de microscopía Electrónica de barrido, para una muestra oxidada. Con esta técnica se determinó la composición elemental del barro en la superficie de la muestra.

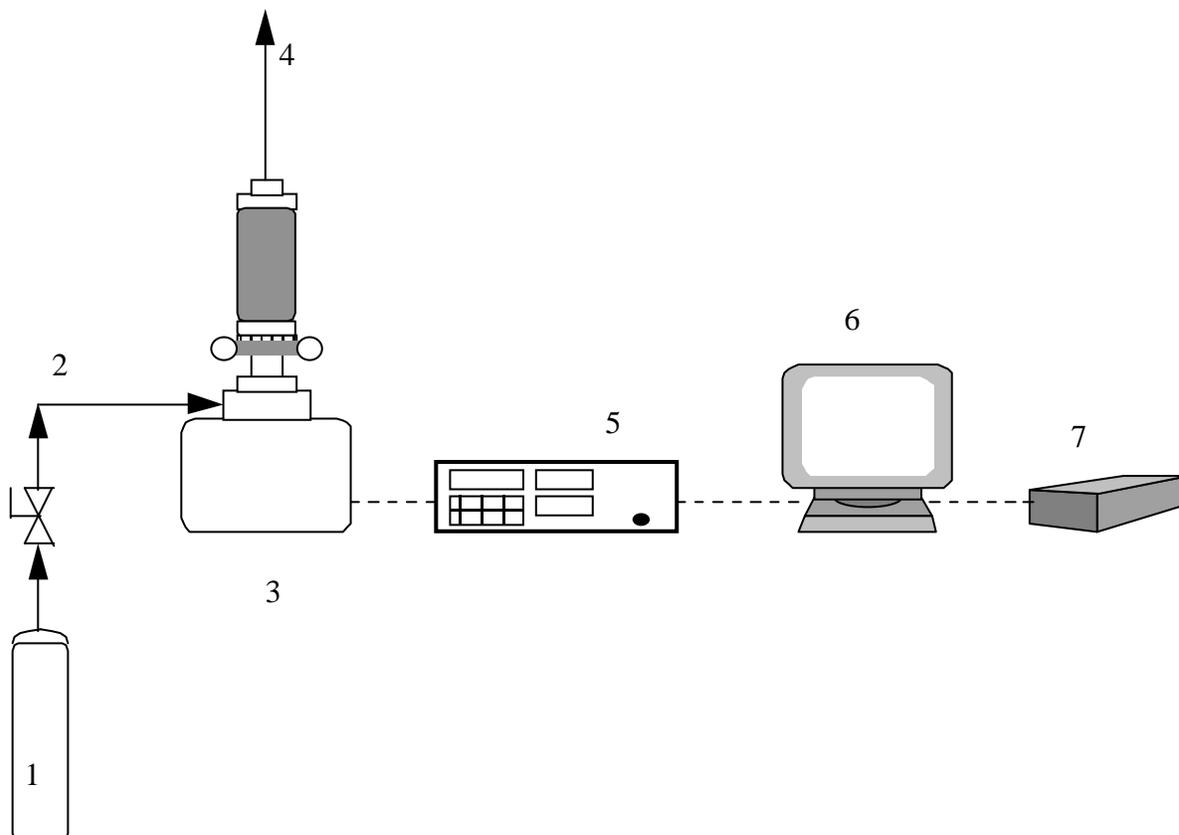
#### **5.2.5 Fisisorción de N<sub>2</sub>.**

Esta técnica permite determinar las propiedades texturales de un sólido. Se realizó un estudio de fisisorción de N<sub>2</sub> tanto para una muestra calcinado y una natural, mediante la adsorción del N<sub>2</sub> se obtienen áreas superficiales y diámetro de poro, las mediciones se realizaron en un equipo Autosorb 1 QUANTACHROME utilizando 0.3025 g de muestra natural y 0.5252 g de muestra oxidada, las áreas

superficiales se calcularon mediante el método BET. Con esto se observan los cambios que se presentan en las propiedades texturales del barro natural y el oxidado.

### **5.3 Reacciones de Reducción.**

Se realizaron experimentos de reducción del barro oxidado en una termobalanza modelo STA 409 EP de NETZSCH utilizando muestras de 100 mg, y como gas reductor al H<sub>2</sub> y butano, esto con el objetivo de observar el comportamiento de la reacción con diferentes reductores. Se trabajó con flujos de gas de 60 cm<sup>3</sup>/min, en este proceso, el oxígeno se remueve con flujo de gas reductor: En los experimentos, la muestra se calentó desde la temperatura ambiente hasta alcanzar la temperatura de 500 y 550 °C y una vez que se alcanzó la temperatura correspondiente, se le hizo pasar un flujo de gas reductor durante dos horas y al finalizar el periodo de reacción se suspendió la alimentación del gas reductor, los resultados que se obtienen debido al proceso de reducción en la señal de la curva TGA son de pérdida de peso, mientras que en el DTA se presenta la generación o consumo de energía como el resultado de la reacción que tiene lugar entre el oxígeno ligado al óxido y el gas reductor. A continuación se presenta el diagrama de flujo del equipo experimental en la Figura 2.



**Figura 2. Diagrama de flujo del equipo experimental: 1) Tanque de H<sub>2</sub>, 2) Línea de gas H<sub>2</sub>, 3) Termobalanza, 4) Salida de gas, 5) Controlador de temperatura, 6) Sistema de adquisición de datos y 7) Impresora**

## 5.4 Reducción a Temperatura Programada

Con el propósito de corroborar el proceso de reducción se realizarán experimentos de reducción a temperatura programada (TPR). Los experimentos se realizaron usando 50 mg de barro calcinado en un microreactor de cuarzo con un flujo de 100 ml/min de hidrógeno al 10% en argón, utilizando una rampa de calentamiento de 10 °C/min hasta alcanzar una temperatura de 800 °C, se obtienen resultados por medio de la señal de una celda de conductividad térmica.

## 5.5 Espectroscopía Mössbauer.

Se realizaron estudios mediante espectroscopía Mössbauer en muestras de barro naturales, oxidadas y reducidas para identificar estados de oxidación del hierro, así como los compuestos que se forman mediante el proceso de reducción. El estudio se llevó a cabo en un equipo de la marca “Austin Science Associates modelo S-600”. Los espectrogramas se obtuvieron a temperatura ambiente. El espectrometro fue operado en el modo aceleración constante, con una fuente radiactiva de 5 mCi de  $^{57}\text{Co}$  en una matriz de Rodio. La detección de los 14.4 KeV se realizo con un detector proporcional de Kr.

El corrimiento isomérico es reportado con respecto al  $\alpha\text{-Fe}$ . El equipo se encuentra instalado en el Instituto Mexicano del Petróleo (IMP).

## 6. RESULTADOS

En las imágenes presentadas en la Figura 1 se observa la secuencia del desarrollo de la reducción que se realiza con aserrín. En la a) se muestra una pieza sin ningún tratamiento, la b) corresponde a una pieza calcinada, la c) se trata de una que ya fue sometida a reducción, en ella se nota la presencia de dos zonas bien marcadas con cierta coloración, la parte central que tiene un color oscuro que corresponde a la parte reducida, y la exterior que corresponde al estado no reducido; en ésta se puede decir que hay presencia de dos tipos de óxidos. En la d) se observan tres zonas marcadas, una más oscura, otra menos oscura y por último la parte que corresponde a la parte que no reacciona. Aquí se puede considerar que cada zona corresponde a la presencia de los tres tipos de óxidos más conocidos y dado que en la parte central es donde se agota primero el oxígeno, la parte más oscura corresponde al  $\text{FeO}$ , la menos oscura a  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  y la última corresponde a la presencia de  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ . En la e) se observa la presencia de la coloración del núcleo bastante amplia, lo cual indica que el avance de la reacción es significativo, en esta solamente hay dos zonas perfectamente marcadas, la parte central que corresponde a la fase reducida y la siguiente que corresponde a la no reducida.

En las siguientes dos Figuras f) y g) se observa que la reducción está bastante avanzada, en ambas se presentan dos zonas; en la primera el núcleo comienza a crecer hacia afuera, éste corresponde a la coloración más oscura y la zona posterior menos oscura que abarca la mayor parte; mientras que en la otra Figura se observa que la parte más oscura ya se extendió hacia la parte exterior, esta parte se puede considerar como reducción total, y la parte menos oscura como una reducción parcial. Por último en la h) se presenta la imagen en la cual

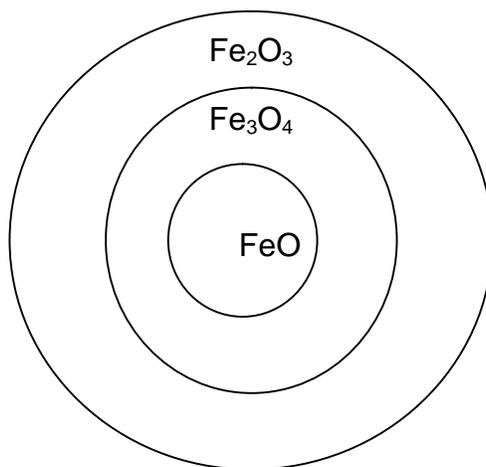
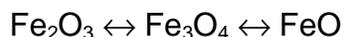
ya se alcanzo la reducción total como resultado del fenómeno de migración del oxígeno.

Dadas las condiciones en las cuales se llevan a cabo las reducciones, se considera una reacción del tipo sólido-gas, el gas es generado por la combustión del aserrín.

La reacción que ocurre en la superficie es la siguiente:



El  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  se forma por el desplazamiento del oxígeno hacia fuera y provoca un déficit del mismo, el cual es cubierto por otro que viaja desde el centro. En la Figura 3 se presenta un esquema de los compuestos que se forman, donde las reacciones que se llevan a cabo en la parte interna de la muestra son:



**Figura 3. Representación de los distintos óxidos de hierro que se forman debido al proceso de reducción**

Estos resultados nos conducen a suponer que las reacciones se realizan por medio de un mecanismo de desplazamiento (difusión) a saltos del oxígeno, desde el núcleo hasta la parte externa.

Dado que en las condiciones de trabajo artesanales, no es posible tener un control del avance de la reacción por lo tanto caracterizar a los compuestos que se forman. Por eso, se procedió a trabajar con muestras del barro en polvo y con otro tipo de reductores, en este caso se utilizan  $H_2$  y gas butano para observar el comportamiento de la reacción bajo la presencia de diferentes agentes reductores en condiciones controladas.

### **6.1 Absorción atómica.**

Se realizarón análisis de absorción atómica para determinar la cantidad de Fe elemental presente en al barro oxidado. Los resultados muestran que el Fe elemental está presente en un 4.1% en peso.

### **6.2 Difracción de rayos-X.**

Los estudios de rayos-X realizados a las muestras de barro natural, barro oxidado y barro reducido, se presentan en las tablas 1, 2 y 3. En ellas se observan las formulas condensadas de las fases cristalinas que forman parte de la composición del barro sometido a los diferentes procesos.

**Tabla 1. Composición del barro natural**

$SiO_2$ (Cuarzo)
$CaCO_3$ (Calcita)

**Tabla 2. Composición del barro oxidado**

SiO <sub>2</sub> (Cuarzo)
CaAlSi <sub>3</sub> O <sub>8</sub> (Albita)

**Tabla 3. Composición del barro reducido**

SiO <sub>2</sub> (Cuarzo)
CaAl <sub>2</sub> Si <sub>2</sub> O <sub>8</sub> 4H <sub>2</sub> O (Gismondina)

Como se puede observar, los patrones de las fases cristalinas en el barro presentan una fase la cual se encuentra presente en las tres muestras de barro analizadas mediante DRX, la cual corresponde al cuarzo. Este compuesto se encuentra presente en el barro oxidado, natural y reducido debido a que a la temperatura de oxidación y reducción, este compuesto no sufre transformación alguna, por tener un alto estado de oxidación.

En el barro natural se encuentra presente la calcita y el cuarzo como únicas formas cristalinas bien definidas, en el difractograma correspondiente Q representa al cuarzo y C a la calcita.

En el barro oxidado se encuentra presente cuarzo y albita como formas cristalinas bien definidas, la albita se obtiene como el resultado de la calcinación del barro a T=800 °C y por la descomposición de la calcita la cual sufre transformación entre 630 y 840 °C obteniéndose como compuesto la albita, como se muestra en los difractogramas de DRX, donde Q es cuarzo y A albita.

En el barro reducido esta presente el cuarzo y gismondina, este último compuesto se obtiene mediante el proceso de reducción con H<sub>2</sub> como fase

crystalina bien definida, la cual se representa en el espectro correspondiente como G, mientras que Q es cuarzo. En las figuras 4 y 5 se muestran los difractogramas correspondientes a cada muestra.

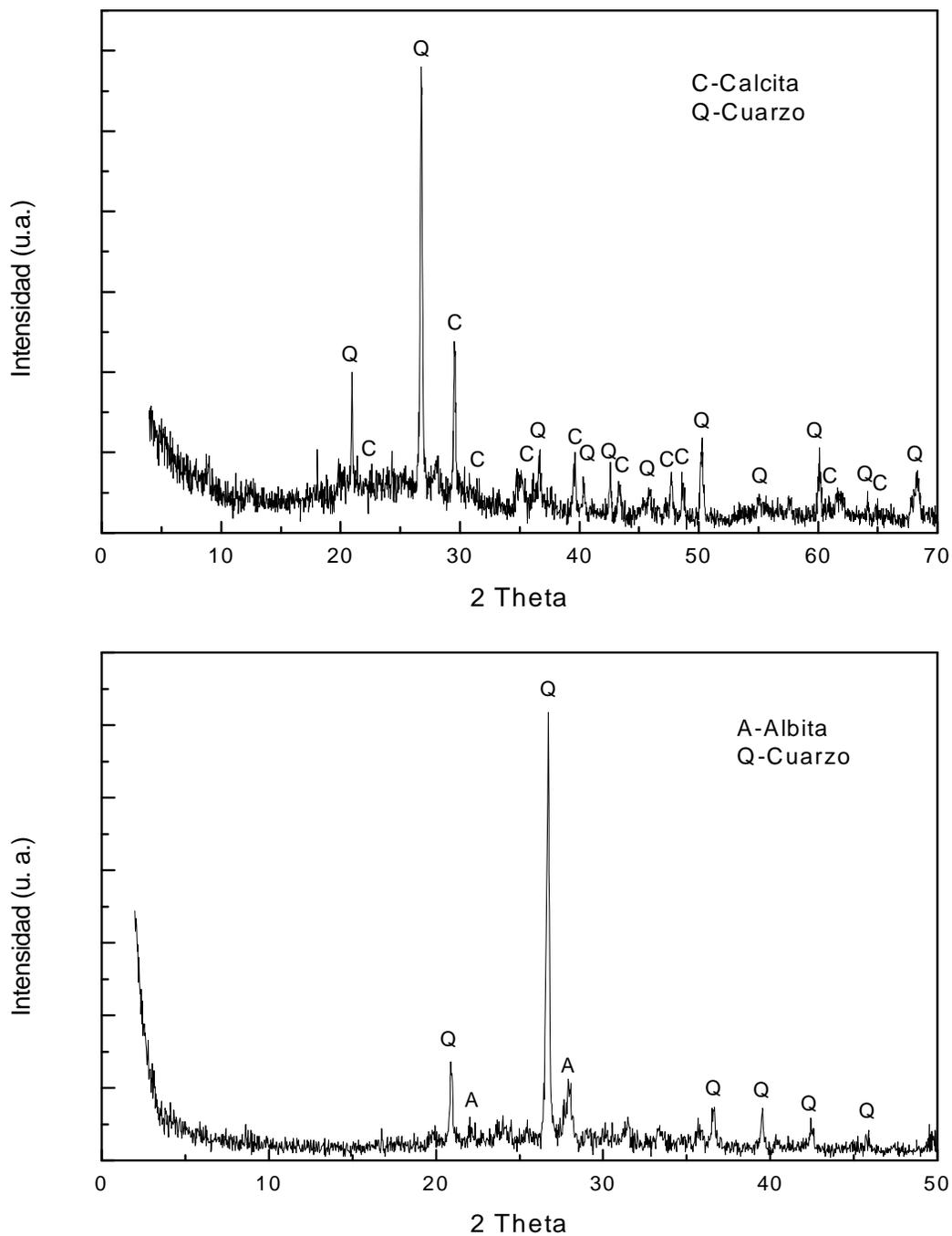


Figura 4. Difracción de rayos X de una muestra natural (arriba) y una oxidada (abajo).

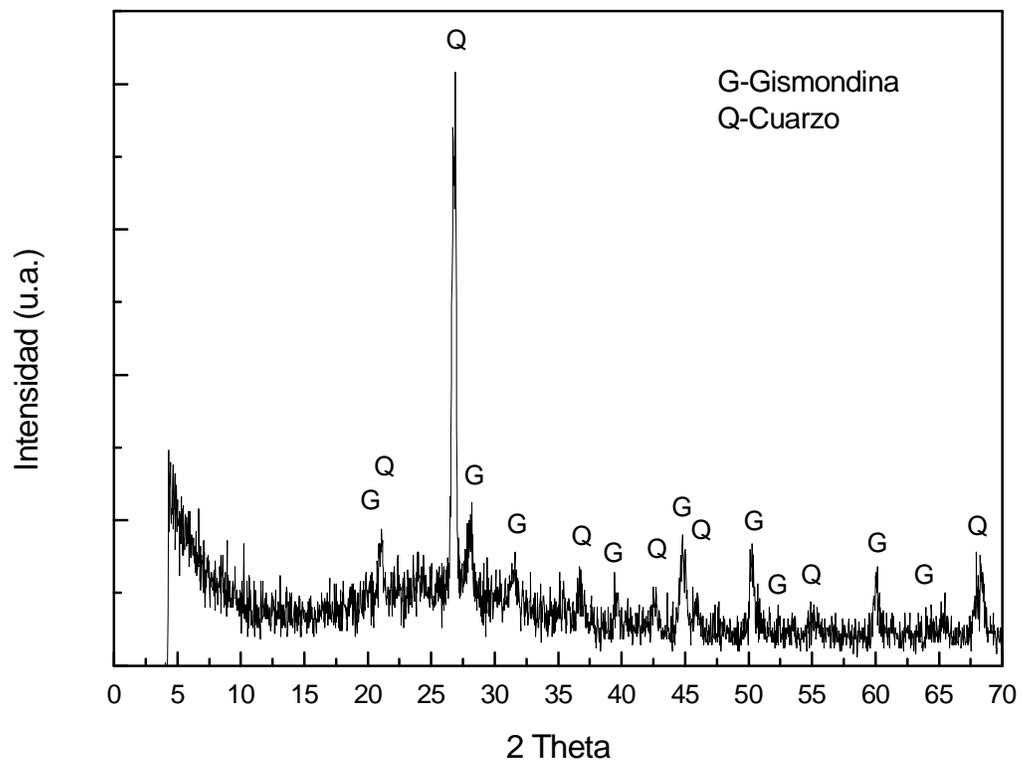


Figura 5. Difracción de rayos X de la muestra de barro reducida.

## 6.3 Análisis térmicos.

### 6.3.1 Barro no tratado.

En la Figura 6 (arriba) se presentan los análisis termogravimétricos y térmicos diferenciales para el barro natural, con una rampa de calentamiento de 10 °C/min sin flujo de aire. Las curvas de TGA y DTA presentan cambios significativos entre el barro oxidado y el natural. Se observa, además, una pérdida del 15% del peso inicial en el natural, y se definen cinco regiones principales en el DTA y cuatro en el TGA.

1. - La pérdida de peso entre 30 y 220 °C que se observa en el TGA se atribuye a la salida de agua absorbida en el barro; y coincide con el pico endotérmico en el DTA, ya que se necesita energía para la eliminación de agua.

2.- La combustión de materia orgánica se observa en la curva TGA entre 220 y 400 °C, este proceso presenta un pico exotérmico debido al fenómeno de combustión.

3.- La pérdida de peso que se observa en la curva TGA en el rango de 400 y 630 °C se debe a la deshidroxilación de las arcillas (Brown, 1961); en este proceso se manifiesta un pico endotérmico en el DTA.

4.- La pérdida de peso que se observa en el TGA entre 630 y 840 °C se debe a la descomposición de la calcita, este proceso se presenta como un pico endotérmico en el DTA.

5.-El último proceso comienza a los 880 y termina a los 940 °C. Este pico

exotérmico no se asocia con una pérdida de masa considerable en el TGA, como los procesos anteriores, y se puede atribuir a un cambio de fase de metacaolín a mullita (Brown, 1961).

### **6.3.2 Barro oxidado.**

Los resultados mostrados en la figura 6 (abajo) indican una pérdida de masa del 3.5% con respecto a la inicial en la que se observa la presencia de dos regiones en el DTA y una en el TGA

1.- La pérdida de peso entre 25 y 300 °C, que se observa en el TGA es debido a la desorción de agua, esto se observa en la curva DTA como un proceso endotérmico.

2.- La pérdida de peso continúa en forma constante hasta el final del experimento (1000 °C) esta se asocia a material remanente que existe en la muestra después de ser calcinada, esta pérdida no se asocia a ningún proceso en el DTA, ya que en el mismo no se aprecia un cambio considerable en la señal.

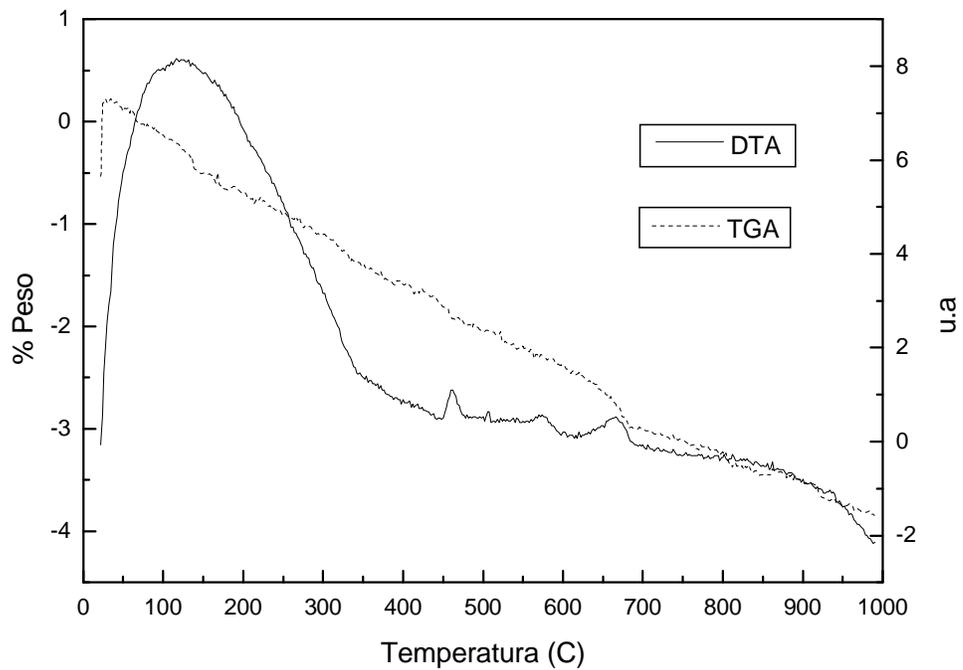
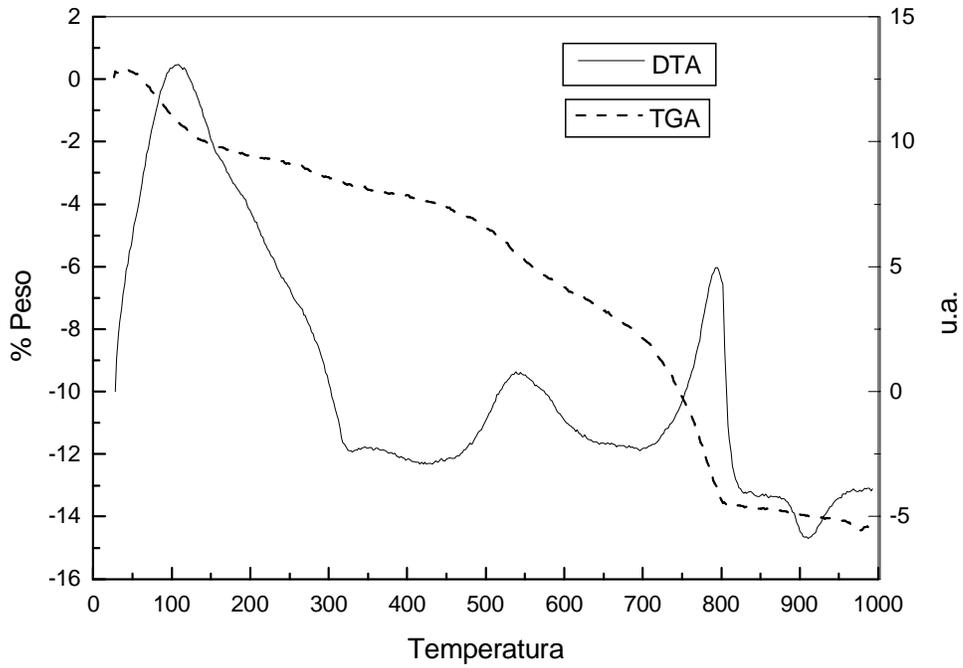


Figura 6. Análisis DTA y TGA de la muestra sin tratamiento arriba y abajo para la muestra oxidada.

## 6.4 Microscopía Electrónica de Barrido.

En la tabla 4 se presentan los resultados del estudio mediante microscopía electrónica de barrido, este análisis se realizó con el propósito de determinar la composición total del barro de la muestra oxidada. Se observa la presencia de elementos reportados por la técnica en estado elemental y el porcentaje en peso de cada uno de ellos.

**Tabla 4. Composición del barro oxidado**

Elemento	%
K	1.7
Fe	4.7
Ti	0.3
Ca	11.6
Si	19.5
O	49.5
Al	10.7
Mg	1.5
Na	0.4

## 6.5 Fisisorción de N<sub>2</sub>.

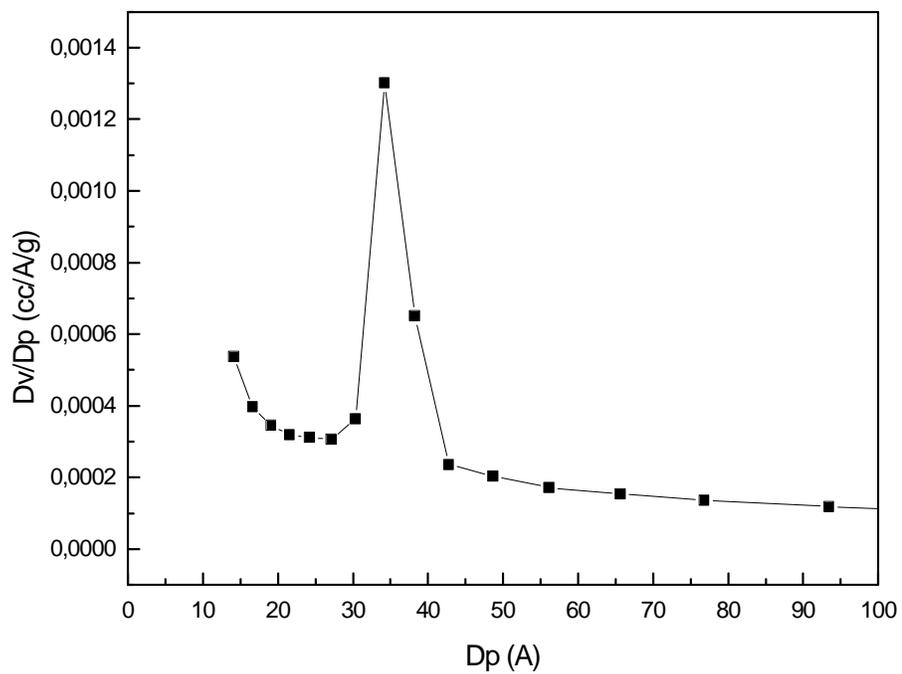
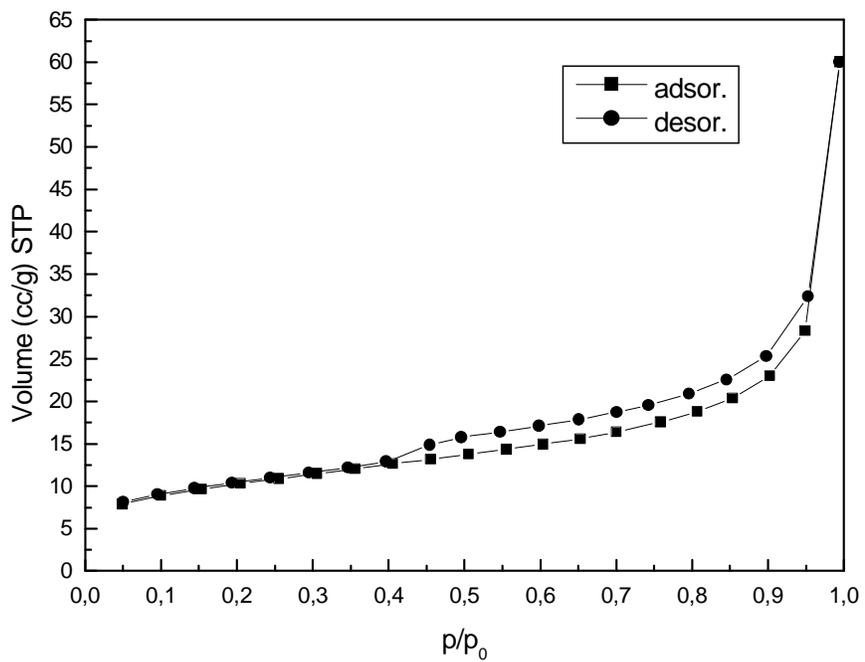
Los resultados de áreas superficiales y de diámetro de poros se muestran en la tabla 5.

**Tabla 5. Propiedades texturales del barro**

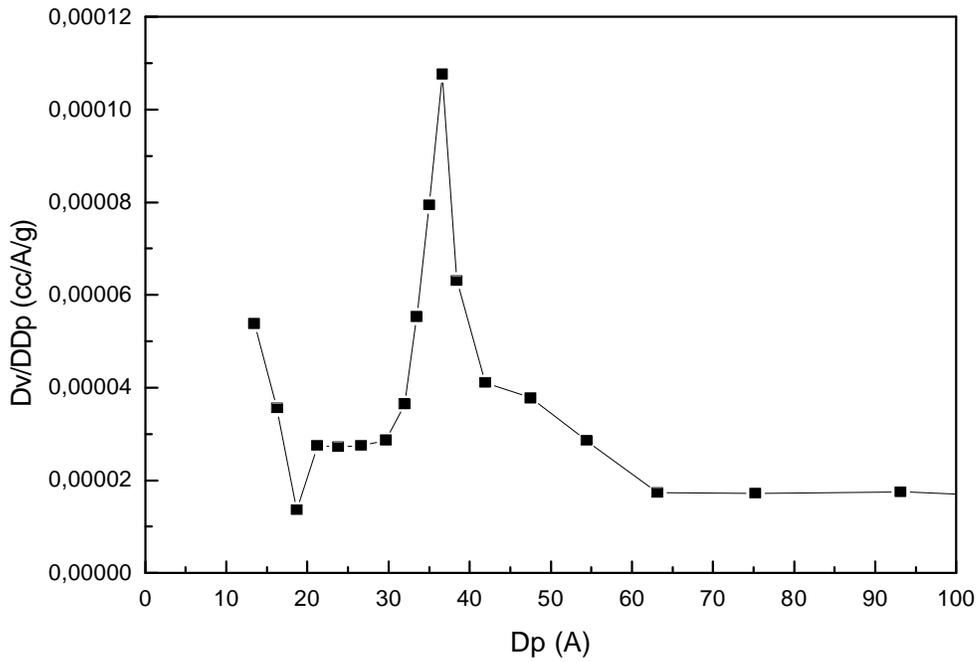
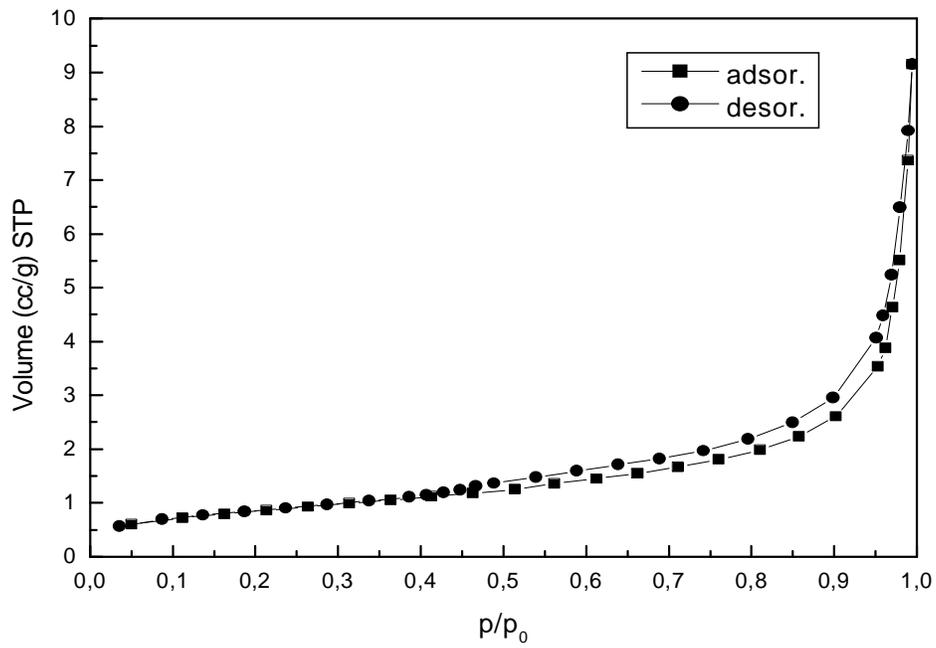
Muestra	Area superficial (m <sup>2</sup> /g)	D <sub>p</sub> (Å)
Barro oxidado	3	37
Barro natural	35	35

En la tabla se pueden apreciar los cambios en las propiedades texturales. Se observa que el área superficial disminuye cuando el material es calcinado debido al rearrreglo cristalino, mientras que el diámetro de poro se conserva. Cuando el barro es calcinado a 800 °C presenta una disminución en los valores de las propiedades texturales, principalmente en el área superficial. En las figuras 7 y 8 se muestran las isotermas de adsorción y las de distribución de diámetro de poro para la muestra natural y la oxidada.

Las isotermas de adsorción fueron clasificadas por de Boer en 1958, las cuales están referenciadas por Thomas y Lambert (1980), los materiales obtenidos en este estudio presentan histéresis que corresponden al grupo IV, es decir a sólidos mesoporosos. La histéresis en este caso, se asocia con el proceso secundario de condensación capilar, en el que se completa el llenado de los mesoporos a una relación de  $p/p_0 < 1$



**Figura 7. Isotherma de adsorción (arriba) y distribución de diámetro de poro (abajo) del barro natural.**



**Figura 8. Isotherma de adsorción (arriba) y distribución de diámetro de poro (abajo) del barro oxidado.**

## 6.6 Reducción.

Los experimentos de reducción presentados en la Figura 9 para butano y 10 para hidrógeno, realizados ambos a temperatura de 500 y 550 °C, presentan la pérdida de masa y consumo y generación de energía en función del tiempo, en donde se observa las bandas principales para la reducción de las muestras para cada caso.

Como se puede ver el perfil de la reducción en ambos casos presenta un incremento en la masa hasta alcanzar un máximo y posteriormente un decremento, estos cambios que se presentan en la masa, están acompañados con procesos de generación y consumo de energía los cuales se presentan como un pico exotérmico el cual esta dirigido hacia abajo y un endotérmico el cual se encuentra dirigido hacia arriba en la señal del DTA.

En flujo de butano, se presenta la ganancia de peso, desde un t inicial cero hasta 5 minutos aproximadamente, el cual se atribuye a la adsorción del gas en la muestra y que coincide con el pico exotérmico en el DTA.

La pérdida de masa que se presenta a partir de los 5 minutos hasta 40 minutos aproximadamente se debe al desprendimiento del oxígeno que reacciona con el gas, dando paso a la formación de los óxidos reducidos, este proceso coincide con un pico endotérmico en el DTA, la pérdida de masa que continua hasta el final del experimento se debe al proceso de desorción de los productos, este no genera una señal apreciable en el DTA de consumo o desprendimiento de energía.

Con flujo de hidrógeno se presenta una ganancia de peso desde el t inicial cero hasta 20 minutos, el cual se asocia con la adsorción del hidrógeno en la

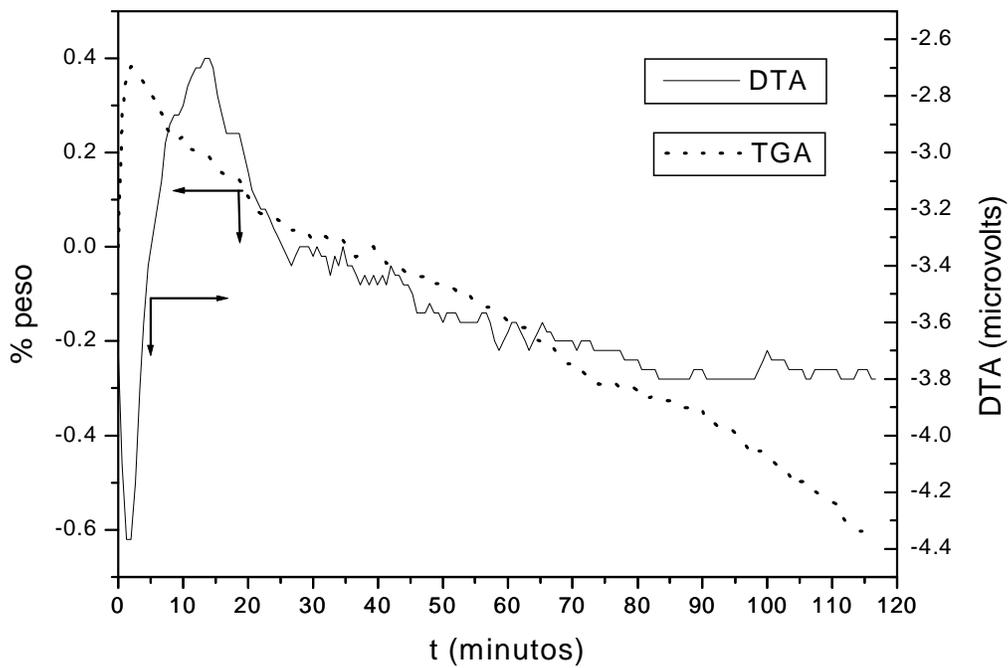
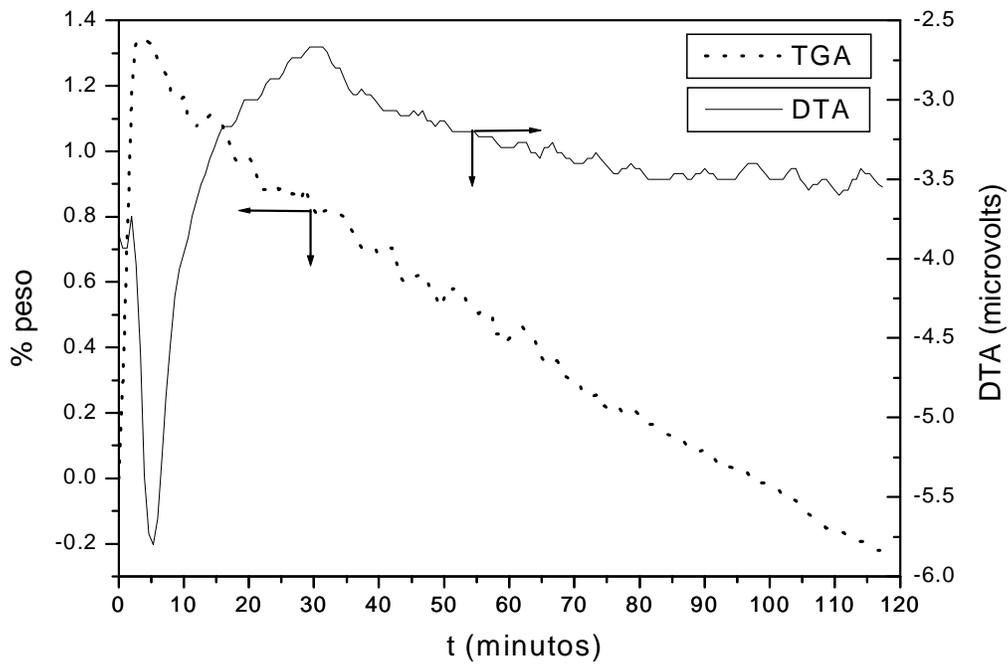
muestra de barro oxidado, este proceso coincide con un pico exotérmico en los primeros 10 minutos y en los siguientes 10 con un pico endotérmico en el DTA. El cual se asocia al proceso de reacción entre el hidrógeno adsorbido y el oxígeno que se encuentra ligado al óxido formando OH, los cuales también se adsorben en la muestra, estos OH reaccionan con el hidrógeno para formar agua la cual se desprende en forma de vapor.

La pérdida de masa que se manifiesta de 20 minutos y hasta el final de la reacción es causada por desorción de vapor de agua, esto no se asocia con ningún pico en la señal del DTA.

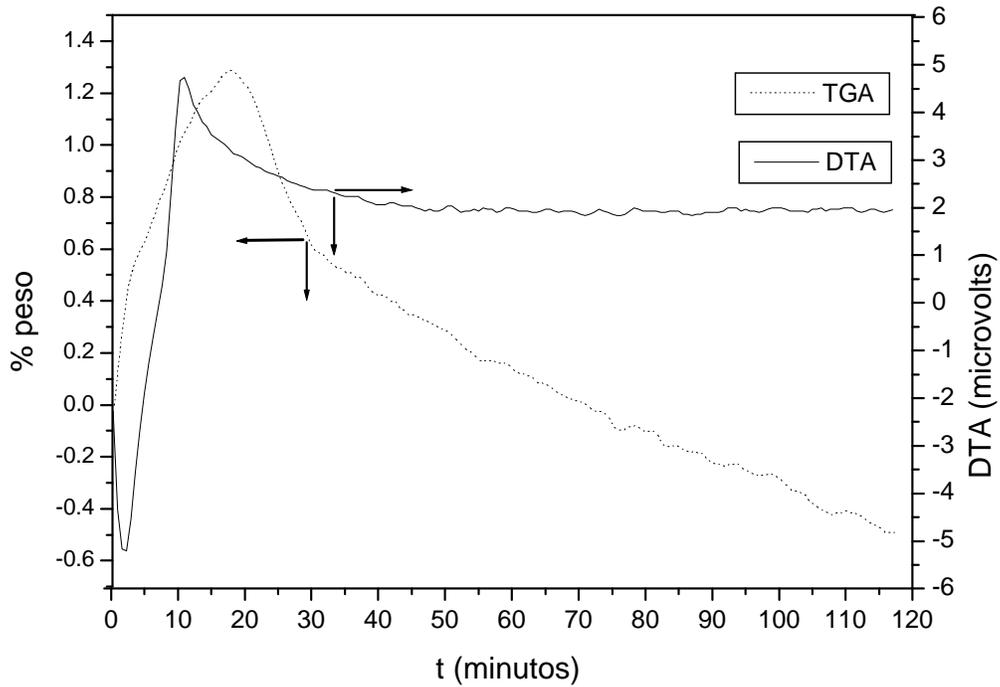
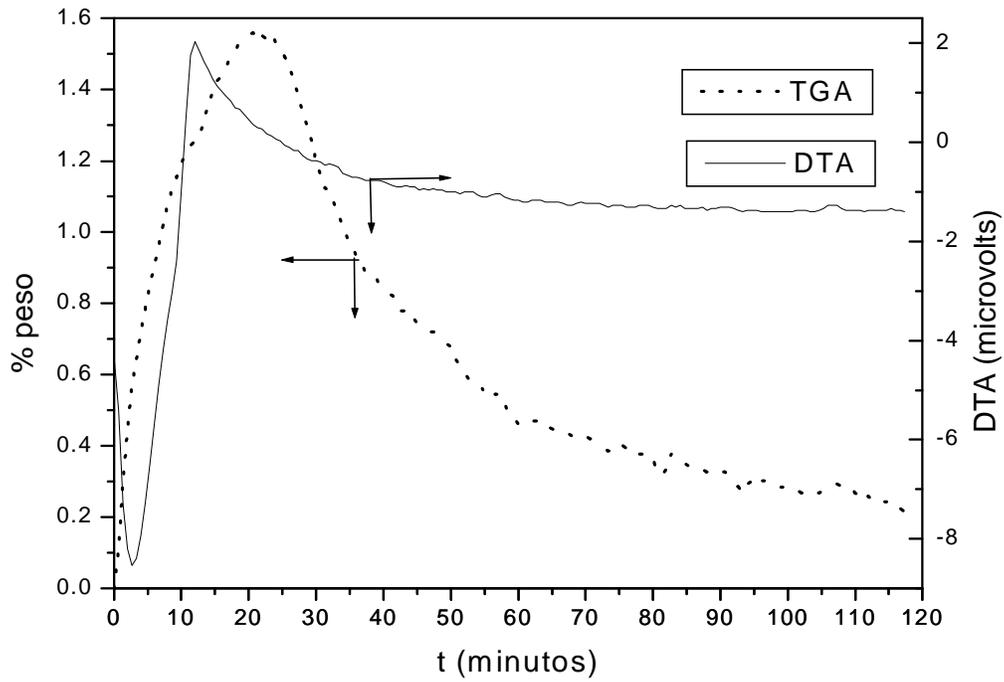
El valor del  $\Delta H$  de reacción a 298 °K para la reducción total tanto en  $H_2$  como en gas butano indican que las reacciones son endotérmicas:

tenemos que para hidrógeno el  $\Delta H^{298} = 60582 \text{ j/mol}$

Y para butano tenemos que el  $\Delta H^{298} = 1273864 \text{ j/mol}$



**Figura 9. Reducción con gas butano  $Q=60 \text{ cm}^3/\text{min}$ . a  $T=500 \text{ }^\circ\text{C}$  (arriba) y  $T=550 \text{ }^\circ\text{C}$  (abajo)**

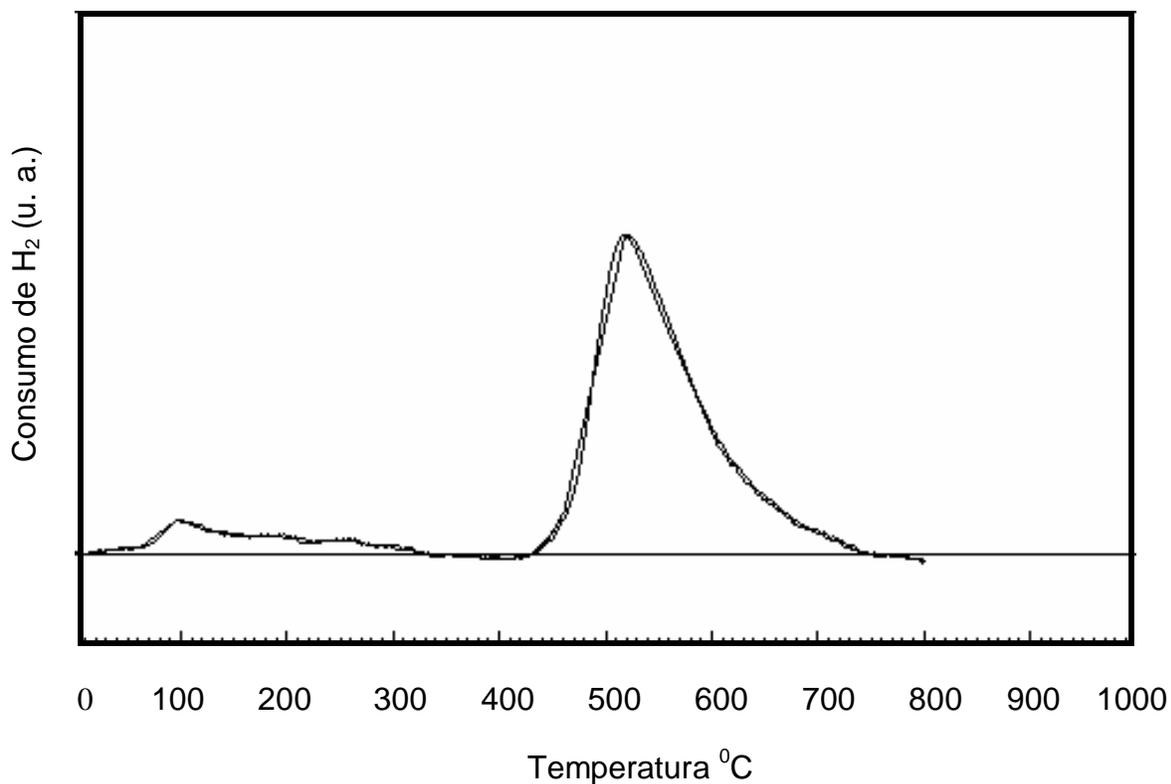


**Figura 10. Reducción con  $\text{H}_2$   $Q=60\text{ cm}^3/\text{min}$ . a  $T=500\text{ }^{\circ}\text{C}$  (arriba) y  $T=550\text{ }^{\circ}\text{C}$  (abajo)**

## 6.7 Reducción a Temperatura Programada.

En la Figura 11 se presenta la gráfica de consumo de H<sub>2</sub> en función de la temperatura.

Se puede observar que el perfil de TPR presenta dos picos de consumo de Hidrógeno. El primer pico, el cual es pequeño se observa a 100 °C, y el segundo a 520 °C que representa el mayor consumo de Hidrógeno.



**Figura 11. Reducción del Barro calcinado**

## 6.8 Espectroscopía Mössbauer.

Los resultados obtenidos por espectroscopía Mössbauer muestran que el hierro se presenta en diferentes sitios en el barro, según la tabla 6.

**Tabla 6. Estados de oxidación del hierro y óxidos de hierro**

Muestra	*%	Estado de oxidación	Compuesto
Natural	20.9	Fe <sup>+2</sup>	Estructural
	79.1	Fe <sup>+3</sup>	Estructural
Calcinado a 800°C	27.5	Fe <sup>+3</sup>	Estructural
	15.9	Fe <sup>+2</sup>	FeO
	56.4	Fe <sup>+3</sup>	γ-Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
Reducido (1hr)	19.8	Fe <sup>+2</sup>	Estructural
	21.8	Fe <sup>+3</sup>	Estructural
	18.9	Fe <sup>+2</sup>	FeO
	40	Fe <sup>+3</sup>	γ-Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
Reducido (2hr)	14.8	Fe <sup>+2</sup>	Estructural
	24.1	Fe <sup>+3</sup>	Estructural
	21.9	Fe <sup>+2</sup>	FeO
	39	Fe <sup>+3</sup>	γ-Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
Reducido (3hr)	16.2	Fe <sup>+2</sup>	Estructural
	24.6	Fe <sup>+3</sup>	Estructural
	22.3	Fe <sup>+2</sup>	FeO
	36.7	Fe <sup>+3</sup>	γ-Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
Reducido (4hr)	15.3	Fe <sup>+2</sup>	Estructural
	25.6	Fe <sup>+3</sup>	Estructural
	27.8	Fe <sup>+2</sup>	FeO
	31.7	Fe <sup>+3</sup>	γ-Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>

\* Relativo a 4.1% en peso de Fe

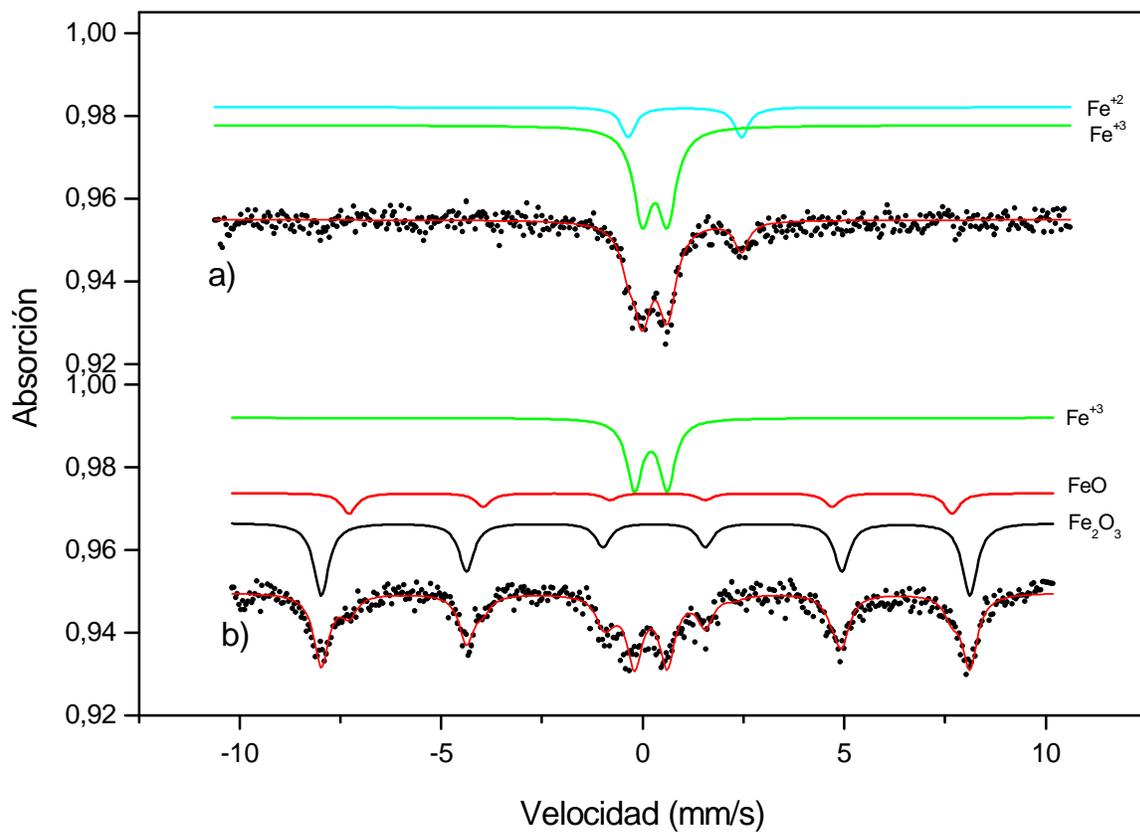
En la tabla se resumen los estados de oxidación del hierro, así como los distintos óxidos que se encuentran en el barro. El espectro Mössbauer de la Figura 12a) corresponde a la muestra natural; el espectro muestra dos dobletes;

el doblete central es asignado al  $\text{Fe}^{+3}$  y el doblete de menor intensidad es asignado al  $\text{Fe}^{+2}$ , estos iones se encuentran en forma estructural formando compuestos diferentes a los óxidos.

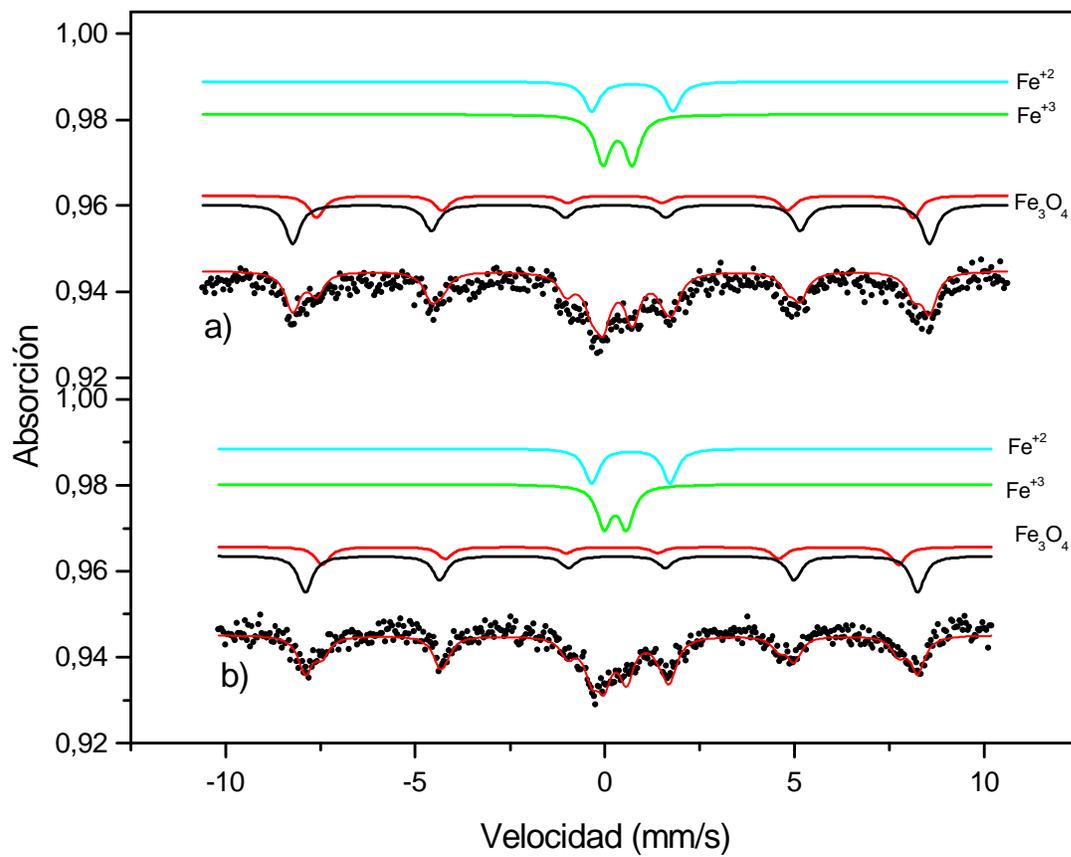
Después que la muestra es calcinado a  $800\text{ }^{\circ}\text{C}$  el espectro 12b) muestra la presencia del  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  y  $\text{FeO}$  (sexteto doble) y  $\text{Fe}^{+3}$  (doblete central de mayor intensidad) en forma estructural.

El  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  y el  $\text{FeO}$  provienen del  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  después de oxidarse y corresponden al sexteto externo y al sexteto interno en el espectro, este es el resultado de la calcinación del barro: el  $\text{Fe}$  con diferentes estados de oxidación presente en el barro reaccionó con el oxígeno del medio, donde se realizó la calcinación dando como resultado la formación del óxido.

Después que la muestra es reducida en hidrógeno por 2hr el espectro (13a)) muestra la presencia de subespectros, que corresponden a la forma en la cual están presentes los compuestos del hierro al término de la reducción. En éstos se observa que el hierro se encuentra con estados de oxidación +2 y +3 en forma estructural, y en forma de óxido como  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  y  $\text{FeO}$ . Estos compuestos se obtienen a partir del  $\text{FeO}$  contenido en el barro que sufre una oxidación parcial a  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  (Topsoe y Boudart, 1973). El tratamiento en hidrógeno por 1hr (Fig. 13b)) no causa cambios en la formación de compuestos, pero los picos del sexteto interno y el externo presentan cambios, lo cual indica que la muestra se esta reduciendo. Los mismos resultados se presentan en lo que concierne a la formación de productos en las muestras reducidas a tiempos de 4 y 3 hrs. (Figura 14)



**Figura 12. Espectros Mössbauer del barro natural a) y el oxidado b)**



**Figura 13. Espectros Mössbauer de barro reducido a t=2 hrs a) y para t=1 hr b)**

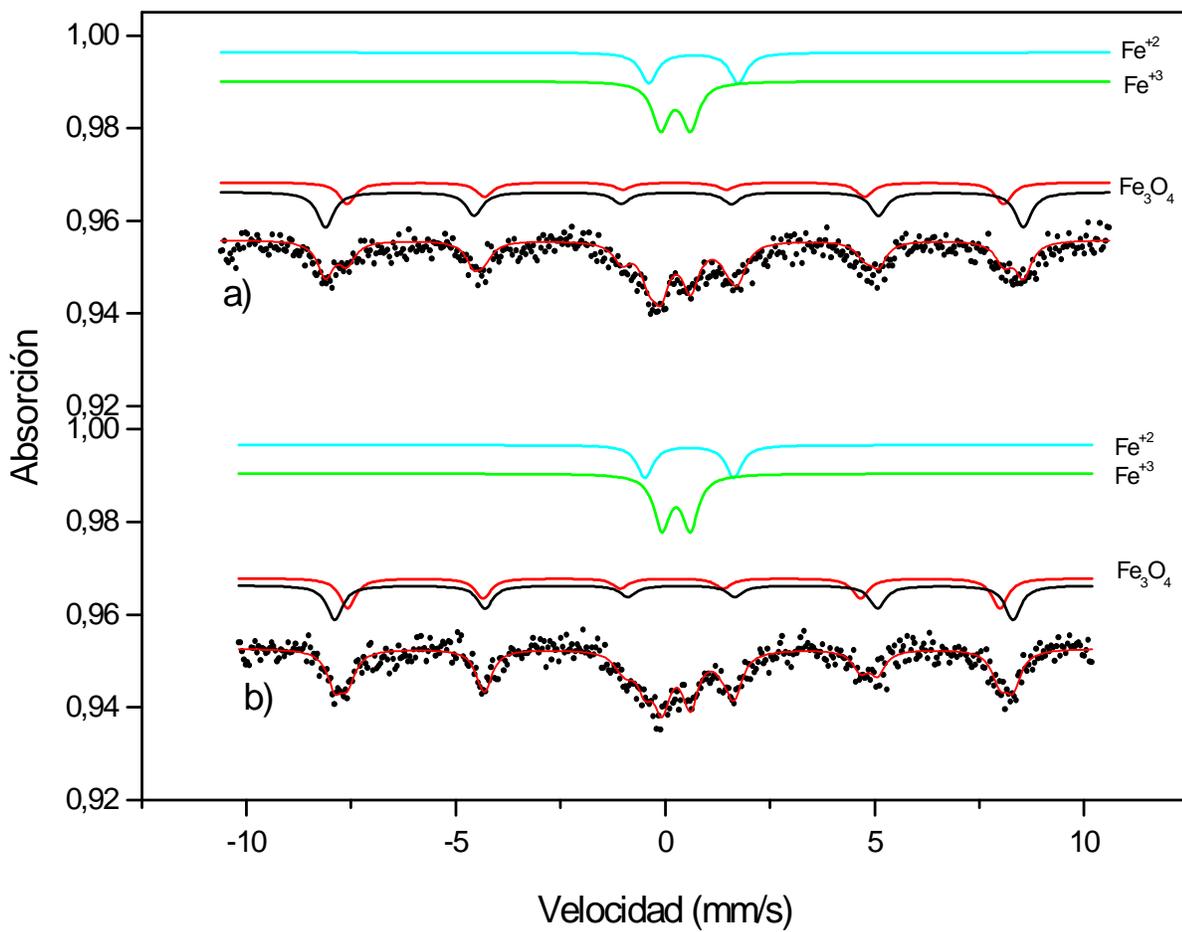


Figura 14. Espectros Mössbauer de barro reducido a t=4hrs a) y a t=3hrs b)

## **7. DISCUSION DE RESULTADOS**

### **7.1 Caracterización**

#### **7.1.1 Difracción de rayos-X**

Los difractogramas para el barro natural presentan bandas de material cristalino de dos compuestos, si bien, en el análisis térmico se observan cuatro regiones de pérdida de peso, estas se deben a la salida de agua, descomposición de materia orgánica, deshidroxilación de las arcillas y descomposición de carbonato de calcio. También presentan un proceso exotérmico que corresponde a la transformación de meta caolín a mullita. Los resultados de DRX no muestran la presencia de esos compuestos que constituyen al barro natural además del cuarzo y la calcita. Esto se debe a que las cantidades existentes del resto de los constituyentes son pequeñas o sus fases cristalinas no están bien definidas.

Los análisis de DRX para el barro indican la presencia de materiales cristalinos, cuando es oxidado a 800 °C. Estos son el cuarzo y la albita, puesto que son materiales que no sufren ninguna modificación bajo estas condiciones. Esto se puede observar también en la curva de TGA, en la cual hay una pérdida de masa que se atribuye a la salida de agua absorbida, si bien se ha comprobado que el barro calcinado está constituido por otros elementos, estos no se observan por DRX lo cual se debe a que sus fases cristalinas no están bien definidas o están presentes en una concentración muy pequeña, menor al 4% en peso.

Para el barro reducido las bandas que se observan corresponden a las fases cristalinas del cuarzo y la gismondina, aunque en el proceso de reducción, el cual se estudió mediante TGA, se observa una pérdida de masa, debido a la salida del oxígeno que se encuentra ligado al óxido de hierro presente en el barro

oxidado y que se confirmó su presencia mediante espectroscopía Mössbauer. Esta pérdida de masa, se debe a la transformación del Oxido de hierro que reacciona con un gas reductor desprendiéndose el oxígeno que reacciona con él, dando como producto, óxidos reducidos y gas. La presencia de óxidos y Fe con estados de oxidación +2 y +3 se confirmó mediante espectroscopía Mössbauer, aunque con DRX no fue observada debido a la baja concentración de cada uno de ellos. La fase cristalina de la gismondina se puede atribuir al producto que se obtiene como resultado de la transformación de la albita, donde un átomo de Al sustituye a uno de Si, mientras que la reacción del oxígeno con el hidrógeno forma agua estructural la cual se adsorbe en este producto; mientras que el cuarzo no sufre ninguna modificación bajo estas condiciones de trabajo.

### **7.1.2 Análisis térmicos**

El comportamiento térmico del barro se analizó mediante TGA y DTA, (Figura 6). Para el barro natural se observan cuatro regiones de pérdida de masa, que en conjunto con los procesos térmicos que se aprecian en el DTA, se pueden explicar de la siguiente manera.

1.- La pérdida de peso entre 30 y 220 °C que se observa en la curva TGA y que coincide con el pico endotérmico mostrado en la curva DTA, se atribuye a la salida de agua adsorbida en el barro. En este caso, es necesario suministrar energía para la eliminación del agua y origina una pérdida de masa del 3.2%.

2.- Entre 220 y 400 °C se presenta otra pérdida de peso, la cual se manifiesta en la curva TGA, debida a la combustión de materia orgánica; este proceso se observa como un pico exotérmico en el DTA, es decir en este caso, se libera energía, este proceso origina una pérdida de masa del 1%.

3.- La pérdida de peso que se observa en el TGA entre 400 y 630 °C es causada por la deshidroxilación de la arcilla (Brown 1961), ésta coincide con un pico endotérmico en el DTA, y este proceso presenta una pérdida de masa que corresponde al 3.5%.

4.- La pérdida de peso que se observa en TGA en el rango de temperatura de 630 y 840 °C se asocia a la descomposición del carbonato de calcio, el cual se manifiesta con un pico endotérmico en el DTA. Este proceso origina un decremento de la masa del 6.2%.

5.- Por último se presenta un proceso que inicia a 880 y termina a 940 °C en el DTA. Este pico no se relaciona con una pérdida de masa en el TGA, aquí el fenómeno que se presenta es un cambio de fase cristalina, la conversión de meta caolín a mullita (Brown 1961).

El barro oxidado muestra un comportamiento diferente con respecto al natural. En él se observan dos regiones de pérdida de masa que, en conjunto con los procesos térmicos que se presentan en el DTA, se pueden explicar de la siguiente manera:

1.- La pérdida de peso entre 30 y hasta los 320 °C que se manifiesta en la curva TGA y que coincide con el pico endotérmico en la curva DTA, se atribuye a la salida de agua que absorbe la muestra al estar en contacto con el medio ambiente, esta pérdida de peso en el material es del 1.5%.

2.- Entre 320 °C y hasta 1000 °C se observa una pérdida de masa en el TGA, la cual es causada por materia no oxidada remanente debido a que el tiempo de oxidación no fue suficiente, esta pérdida de masa del material es del 2%. Mientras que en DTA se presenta un comportamiento en el cual la señal no

proporciona información de algún proceso considerable causado por el tratamiento térmico del barro.

### **7.1.3 Microscopía electrónica de barrido**

La composición superficial del barro oxidado se muestra en la tabla 5, los análisis muestran la presencia de una serie de elementos, los cuales forman parte de la composición total del barro, estos valores corresponden a la forma elemental de cada uno de ellos. Mediante esta técnica se encontró que el Fe se encuentra presente en un 4.7 %, como se puede observar, el contenido de Fe obtenido con esta técnica corrobora lo obtenido mediante absorción atómica, con esto se confirma que el barro tiene entre sus elementos constituyentes el Fe. Los otros elementos que constituyen al barro son: K 1.7%, Ti 0.3%, Ca 11.6%, Si 19.5%, O 49.5%, Al 10.7%, Mg 1.5% y Na 0.4%. Estos resultados están dados en % peso. Como se puede ver, la mayoría de los elementos se encuentran presentes en cantidades muy pequeñas, excepto Ca, Si, O, Al y Fe, debido a esto, la técnica de DRX no es capaz de detectar, y en consecuencia no se observa la presencia cristalina de compuestos que se forman a partir de estos elementos.

Los valores del Fe elemental obtenidos mediante microscopía y absorción atómica presentan una desviación del 9%. Mediante microscopía se reporta un valor de 4.7% y con absorción atómica 4.1%. Esta diferencia se puede atribuir a que mientras microscopía nos proporciona información de la superficie y absorción atómica del bulk, de ahí que los valores sean diferentes.

### **7.1.4 Propiedades texturales**

Las propiedades texturales, como área superficial y porosidad, son diferentes para el material oxidado y el no tratado, se obtiene una vez realizado el

análisis de la muestra natural y oxidada, una diferencia de área significativa, siendo éstas del orden de 35 m<sup>2</sup>/g para la no tratada y de 3 m<sup>2</sup>/g para la oxidada.

En términos generales, estos materiales presentan áreas superficiales bajas, al comparar el material oxidado y el natural se observa que el material calcinado presenta un área menor en comparación con la muestra natural.

Por el comportamiento que presentan los dos tipos de muestras anteriormente descritas, se puede suponer, que la variación de área superficial está ligada con el grado de cristalinidad de los materiales, ya que un material que presenta un ordenamiento muy pobre genera un área superficial mayor a la que presenta un ordenamiento regular. En el caso del barro natural, éste presenta un área mayor debido a que las estructuras cristalinas no tienen un ordenamiento regular, mientras que en el barro oxidado, al haberse sometido a un tratamiento térmico, da como resultado la formación de estructuras cristalinas mejor definidas, y en consecuencia una disminución en el área superficial.

Con respecto a las isotermas de adsorción-desorción de N<sub>2</sub>, que se muestran en las figuras 7 y 8, se observan diferencias muy marcadas para las dos muestras, sin embargo, ambas presentan el mismo tipo de isoterma, la cual corresponde a materiales mesoporosos. La histéresis que presentan las isotermas son del tipo IV (Brunauer y cols 1940), que corresponden a materiales mesoporosos. Dichas histéresis se asocian con el proceso secundario de condensación capilar, en el que se completa el llenado de poros a una relación de presiones  $p/p_0 < 1$ , en este caso la histéresis revela que se trata de un material con poros regulares en su geometría cilíndrica abiertos por un extremo, y sin efectos de condensación (Thomas y Thomas, 1997).

Las distribuciones de diámetro de poro realizadas por el método propuesto

por Barret, Joyner y Hallenda corroboraron lo señalado por las isothermas de adsorción. Estas indican que el valor más probable del diámetro de poro se presenta aproximadamente a 34Å, siendo característico de materiales mesoporosos.

## 7.2 Reducción

El proceso de reducción de los óxidos de hierro se analizó mediante TGA y DTA, el cual se observa en las figuras 9 y 10, este proceso se realizó a temperatura constante de 500 y 550 °C tanto con H<sub>2</sub> como con gas butano.

Una vez que se fijó la temperatura de trabajo se procedió al estudio de la reacción de reducción, esto se realizó mediante el método de pérdida de peso y mediante el consumo o desprendimiento de energía. Usando esta técnica se observó que en ambos casos se presenta una región donde al inicio de la reacción hay una ganancia de peso, y posteriormente, una vez que alcanza un máximo, hay una pérdida de masa hasta el final de la reacción, los cuales se relacionan con picos exotérmicos y endotérmicos en el DTA, estos fenómenos se pueden explicar de la siguiente manera.

La ganancia de peso que se observa en la curva TGA desde el inicio de la reacción, la cual, en un t posterior alcanza un máximo, se puede atribuir al efecto de adsorción del gas reductor sobre la muestra; en el caso del gas butano esta ganancia coincide con un pico exotérmico que se muestra en el DTA, es decir, el proceso de adsorción del gas causa un desprendimiento de energía.

La pérdida de masa que se observa después de alcanzar el máximo se debe al proceso de reducción causada por el desprendimiento del oxígeno que reacciona con el gas, este se manifiesta en la señal DTA como un pico endotérmico, es

decir, para que la reacción de reducción tenga lugar, es necesario suministrar energía. Lo cual concuerda con el valor del  $\Delta H$  de reacción calculado el cual muestra que efectivamente la reacción es endotérmica, como se puede observar la reacción tiene lugar en un tiempo de 40 minutos, la cual coincide con un pico endotérmico en el DTA. La pérdida de masa que se observa hasta el final del experimento, se puede atribuir a la desorción de productos. Este proceso no se asocia con un proceso exotérmico ni endotérmico bien marcado en el DTA. Esto conduce a proponer la siguiente reacción para este proceso.



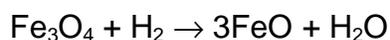
Realizando un balance de masa se tiene que la formación de  $\text{CO}_2$  y la de  $\text{H}_2\text{O}$  al termino de la reacción proporciona un valor de 1.2 mg, los que se desprenden en forma de gas y debido a esto en la curva de TGA se presenta una pérdida de masa la cual corresponde al desprendimiento de los productos gaseosos, el valor de esta pérdida de peso es de 1.4 mg, estos valores se pueden considerar aceptables.

La pérdida de masa hasta el final del experimento, sigue una trayectoria constante. Con esto se puede decir que la reducción tiene lugar en los primeros instantes de iniciar el experimento debido a que la muestra es polvo, el flujo de gas alto, así como su alta pureza y una elevada temperatura.

En flujo de  $\text{H}_2$  la ganancia de peso que se presenta hasta alcanzar un máximo en la curva TGA es causada por el proceso de adsorción del gas en la muestra antes de reaccionar, esta ganancia en peso se manifiesta con un pico exotérmico y el pico endotérmico en el DTA, se debe a la reacción que se lleva a cabo entre el hidrógeno que se adsorbe en la muestra y el oxígeno que se encuentra presente en el barro formando óxido de hierro, esta reacción forma  $\text{OH}$ ,

los cuales se adsorben en la muestra del barro, estos OH's, continúan reaccionando con el hidrógeno que se alimenta, hasta que se forma agua, esta se desprende en forma de vapor. Este proceso no se asocia con un cambio en la línea del DTA durante todo el proceso de desorción como se puede observar en la Figura 11, lo cual es indicativo que ya no se lleva a cabo otra reacción. En consecuencia el proceso que está ocurriendo corresponde a la desorción de agua, la cual se forma como el resultado de la reacción entre el oxígeno que se encuentra ligado al óxido de hierro que se encuentra en la muestra y el hidrógeno. El consumo de energía indica que la reacción de reducción es un proceso endotérmico lo que concuerda con el valor del  $\Delta H$  de reacción calculado, un balance de masa nos indica que la reacción que se lleva a cabo es una reducción de  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  a  $\text{FeO}$  lo cual concuerda con la pérdida de masa en el TGA que tiene un valor de 1.5 mg que corresponden al desprendimiento de agua en forma de vapor, mientras que el valor obtenido mediante el balance nos proporciona un valor de 1.4.

La reacción que se propone para este proceso es la siguiente:



La pérdida de masa sigue un perfil continuo hasta el final. Esto muestra que la reducción se realiza en un solo paso, esto es posible debido a las condiciones bajo las cuales se realizaron los experimentos: alta temperatura, muestra en polvo y dado que el  $\text{H}_2$  es un fuerte reductor y es 100% puro.

El análisis de los resultados obtenidos mediante el método de pérdida de masa, conduce a proponer que la reacción de reducción de los óxidos de hierro, en las condiciones señaladas desde  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  a  $\text{FeO}$ , presenta un comportamiento donde se observan fenómenos de adsorción, reacción y desorción para ambos

gases reductores.

Esto concuerda con lo propuesto por Naby y Lu (1974), quienes afirman que la reducción de  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  a  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  se realiza mediante una serie de mecanismos de reacción tales como adsorción, reacción y desorción.

### 7.3 TPR

Se observa en la Figura 11 que sólo existe un proceso de reducción, en este se presenta una pequeña señal de consumo de  $\text{H}_2$  a temperatura de  $100\text{ }^\circ\text{C}$ , este primer pico se atribuye a la salida de agua, la cual se encuentra en la muestra. El segundo pico se asigna a la reducción del óxido presente en el barro. Como se observa en la figura 11, este pico se presenta a temperatura de  $520\text{ }^\circ\text{C}$ , y se encuentra dentro del rango de reducción de  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  reportado por Minico y col. (2000). El pico no concuerda con el reportado debido quizás a las cantidades bajo las cuales están presentes los óxidos al principio. Los resultados obtenidos mediante Espectroscopía Mössbauer nos revelan que la relación  $\text{Fe}^{+3}/\text{Fe}^{+2}=3.55$ , mientras que en condiciones normales esta debe ser de 2, de ahí que el pico salga antes de lo reportado por Minico y col.

### 7.4 Espectroscopía Mössbauer

El análisis de la formación de compuestos de Fe así como los estados de oxidación en los cuales está presente. Se realizó mediante espectroscopía Mössbauer, que se muestran en las Figuras 12, 13 y 14. En ellas se observan la presencia de diferentes subespectros que corresponden a los distintos compuestos del hierro, así como a los iones de cada uno de los estados bajo los cuales está presente, en las tres formas del barro: natural, calcinado y reducido.

Las cantidades reportadas en cada muestra son relativas al 4.1% de Fe elemental.

En el barro natural (Fig. 12a)) se observan las líneas que corresponden al hierro estructural con estados de oxidación +2 y +3, los picos que corresponden al  $\text{Fe}^{+2}$  son de menor intensidad lo cual indica que la cantidad de  $\text{Fe}^{+3}$  es mayor que la de  $\text{Fe}^{+2}$ , 79.1% vs. 29.9%, estos iones se encuentran formando compuestos en el barro distintos de los óxidos, sin embargo mediante la técnica de DRX no fue posible determinar la presencia de ellos.

En el espectro del barro calcinado (Fig. 12b)) se observa la presencia de dos sitios diferentes para el hierro; el doblete central corresponde al hierro estructural con estado de oxidación +3 que corresponde a un 27.5%, este ion se encuentra en el barro formando compuestos diferentes a los óxidos, los cuales no se identifican. El sexteto doble es asignado al  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  y  $\text{FeO}$  y corresponden a un 56.4% y 15.9%, la cual tiene una estructura de tipo espínela y puede escribirse como  $(\text{Fe}^{+3})_A(\text{Fe}_{5/3}^{+3} \text{ }_{1/3})_B\text{O}_4$  donde A y B se refieren a los sitios tetraédricos y octaédricos que ocupan el Fe en la estructura. Este óxido se obtuvo como producto de la calcinación a  $800\text{ }^\circ\text{C}$ . El hierro que se encuentra presente en el barro natural, al reaccionar con el oxígeno durante el proceso de calcinación formó este óxido. Sin embargo la presencia tanto del óxido como la del ion de hierro no se confirmó mediante DRX debido a que se encuentra en muy baja concentración.

El espectro del barro reducido a  $t=1\text{hr}$  (Fig.13b)) presenta tres subespectros, los dos dobletes centrales son asignados al hierro estructural con estados de oxidación +2 y +3 que representan 14.8% y 24.1%. Estos iones se encuentran dentro de la estructura formando compuestos que no tienen relación alguna con los óxidos. También se observa la presencia de  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  que está formado por  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  y  $\text{FeO}$  los que corresponden 39% y 21.9% estos óxidos se

obtienen como el resultado de la reducción mediante el suministro del gas reductor el cual al entrar en contacto con el oxígeno ligado al óxido, reacciona formando los óxidos reducidos y Fe con distintos estados de oxidación, el  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  también tiene la estructura de espínela (Topsoe y Boudart, 1973). El efecto del proceso de reducción se observa en las figuras 12), 13) y 14) donde el sexteto externo es de mayor intensidad que el sexteto interno a  $t=1\text{hr}$  lo cual es indicativo de que la cantidad presente de  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  cambia desde 40% que corresponde a  $t=1\text{hr}$ , mientras que el 31.7% de  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  corresponde a  $t=4\text{hrs}$  de reducción. Por otra parte, la cantidad de FeO presente a  $t=1\text{hr}$  es igual a 18.9% y cambia a 27.8% a  $t=4\text{hrs}$ . Como se puede ver las cantidades de los dos tipos de óxidos tienden a igualarse como consecuencia de la reducción, mientras que los dobletes centrales que corresponden al  $\text{Fe}^{+2}$  y  $\text{Fe}^{+3}$  también cambian. Para  $\text{Fe}^{+2}$  a  $t=1\text{hr}$  la concentración corresponde a 19.8%, mientras a  $t=4\text{hrs}$  se tiene un valor de 15.3%. Por su parte los valores de  $\text{Fe}^{+3}$  son del 21.8% a  $t=1\text{hr}$  y 25.6% a  $t=4\text{hrs}$ . No obstante, la presencia de los distintos óxidos, así como los compuestos que forman los iones, no fue corroborada por DRX, debido a que se encuentra en cantidades menores al 4 %.

En la muestra reducida no se observa un subespectro que proporcione información relacionada con la presencia del FeO puro, aunque se observa en los resultados que la cantidad de este aumenta conforme el tiempo de reducción es mayor lo cual puede ser atribuido a lo siguiente:

Debido a las condiciones bajo las cuales se realizó el enfriamiento, el cual no fue controlado. El agua que se forma como producto de reducción a las temperaturas a las cuales se realizó el experimento, al no existir un flujo que la removiera del horno, esta se disocia, lo cual provoca que el oxígeno que resulta de esta disociación vuelve a reaccionar con la muestra en forma espontánea, lo cual da paso a la formación de las distintas cantidades de FeO y  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ . Estos

compuestos forman la espínela de  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  en una relación de  $\text{Fe}^{+3}/\text{Fe}^{+2}=3.55$  hasta 1.4, lo cual es indicativo que la cantidad de  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  disminuye y la de  $\text{FeO}$  aumenta

La presencia del  $\text{Fe}^{+2}$  y  $\text{Fe}^{+3}$  en todas las muestras se puede atribuir a que bajo estos estados de oxidación se encuentran formando otros compuestos que no son óxidos, en los cuales está sustituyendo al Al y al Si en las estructuras cristalinas que constituyen el barro.

## 8 CONCLUSIONES

Del presente trabajo se puede concluir que:

Las pruebas de reducción de los óxidos de hierro presentes en el barro, demostraron que con los dos gases reductores empleados existe un comportamiento similar, aunque en el inicio de la reacción tienen una diferencia marcada en el incremento de peso lo cual se debe a la diferencia de adsorción del agente reductor. Una vez iniciada la reducción, tiene lugar una pérdida de masa que sigue una trayectoria constante para ambos.

El proceso de reacción de reducción en condiciones controladas se lleva a cabo en un periodo de tiempo corto, esto se pudo observar en la señal de pérdida de masa mostrada en la curva TGA y en la señal del DTA, la cual se debe a la reducción de  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  a  $\text{FeO}$ .

La Reducción a Temperatura Programada confirmó que la reducción se lleva a cabo en un solo paso el cual es asignado a la transformación de  $\text{Fe}_3\text{O}_4 \rightarrow \text{FeO}$

Se observó que esta reacción tiene lugar a temperatura de 500 y 550 °C, lo cual se pudo comprobar mediante TPR donde se observó que el pico mayor se encuentra a 520 °C

Se comprobó a través de diferentes técnicas de caracterización (Absorción atómica y Microscopía Electrónica de Barrido) la presencia de Fe, y mediante Espectroscopía Mossbauer la existencia de compuestos de Fe y en forma de iones estructurales: en el barro calcinado, se encuentra presente como

compuesto en forma de óxido como  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  que es una espinela la cual esta constituida de  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  y  $\text{FeO}$  y ademas en forma estructural como ion con estado de oxidación +3. En el reducido está formando compuestos de óxido reducido ( $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  y  $\text{FeO}$  ) en diferentes cantidades y en forma de hierro estructural con estados de oxidación +2 y +3 las cuales también cambian conforme aumenta el tiempo de reducción, mientras que en el natural solamente se encuentra en forma de hierro estructural con estados de oxidación +2 y +3.

Debido al proceso de calcinación ocurre una disminución del área superficial del barro causada por la formación de fases cristalinas bien definidas, y también por el reacomodo de las mismas.

## 9 BIBLIOGRAFIA

- Ademic, J., Wanke, S. E., Tesche, B. y Klengler, U., 1982, Metal-Suport interactions in the Pt/MgO system, *Studies in Surface Science and Catalysis*, **11**, 77
- Bandrowski, R., Bickling, C. R., Yang, K. H. y Hougen, O. A., 1962, *Chem. Eng. Sci.*, **17**, 379
- Birks N. y Meier G. H., 1983, *Introduction to high temperature oxidation of metals*, Edward Arnold
- Brown G.; 1961, British Mineralogical Soc.
- Brunauer S., Deming L. S., Deming W. E. y Teller E., 1940 . *J. Amer. Chem. Soc.* **62**, 1723
- Charcosset, H. y Delmon, B., 1971, *C. R. Acad. Paris*, t273, 1310
- den Otter, G. J. y Dautzenberg, F. M., 1978, *J. Catal.*, **53**, 116
- Froment, G. F. y Bischoff, K. B., 1979, *Chemical Reactor Analysis and Design*, Willey
- Hasegawa, R., 1978, *Trans. Natl. Res. Inst. Metall.*, **20**, 21
- Holm, U. C. F., y Clark, A., 1968, *J Catal.*, **11**, 305
- Hurst, N., Gentry, S. y Jones, A., 1982,, *Catal. Rev.-Sci. Eng.* **24**(2), 233
- Kramer, R. y Andre, M., 1979, *J. Catal.*, **58**, 287
- Kunimori, K., Okouchi, T. y Uchijima, K., 1980, *Chemistry Letters*, 1513
- Levenspiel, O., 1986, *El Omnilibro de los Reactores Químicos*, Reverté
- Lu, W. K. y Bitsianas, G., 1968, *Can. Met. Q.*
- Mcintyre N. S y Zetaruk D. G., 1977, *Analytical Chemistry*, **49**(11), 1521
- Miller J. R., 1976, *Science American*, **235**, 68
- Minicó S., Sciré S., Crisafulli C., Maggiore R. y Galvagno S., 2000, *Applied Catalysis B: Enviromental*, **28**, 245
- Nabi G. y Lu W. K., 1974, , *Ind. Eng. Chem. Fundam.*, **13**(4), 311

Pease, R. N. Y Taylor, H. S., 1921, *J. Am. Chem. Soc.*, **43**, 2179

Quets, J. M., Wadsworth, M. E. y Lewis, J. R., 1960, *Transt. Met. Soc. AIME*, **218**, 545

Roman, A. y Delmon, B., 1971, *C. R. Acad. Sci., Paris*, t273,1310

Ruchenstein, E. Y Pulvermacher, B., 1973, *J. Catal.*, **24**, 224

Singh Raman R. K., Gleeson B., y Young D. J.: 1998, *Materials Science and technology*, **14**, 373

Smith J. M., 1986, *Ingeniería de la Cinética Química*. CECSA

Sohn H. Y. y Wadsworth M. E., 1986, *Cinética de los procesos de la Metalurgia Extractiva*, Trillas

Spitzer, R. H., Manning, F. S. y Philbrook, W. O., 1966, *trans. Met. Soc. AIME*, **236**, 726

Tauster, S. J. Y Fung, S. C., 1978, *J. Catal.*, **55**, 29

Tauster, S. J., Fung, S. C. Y Garten, R. L., 1978, *J. Amer. Chem. Soc.*, **100**, 170

Taylor, W. F., Yates, D. J. C. y Sinfelt, J.H., 1964, *Phys. Chem.*, **68**, 2962

Topsoe, H. y Boudart, M., 1973, *J. Catal.*, **31**, 346

Unmuth, E. E., Schwartz, L. H y Butt, J. B., 1980, *J. Catal.*, **61**, 242

Vanice, M. A., 1975, *J. Catal.*, **40**, 129

Voge, H. H. Y Atkins, L. T., 1962, *J. Catal.*, **1**, 171

Whitten Kennet W., Gailey Kennet D. y Davis Raymod D., 1992 *Química general*, McGraw-Hill

# APENDICE A

## Técnicas de caracterización

### Análisis Térmico

Análisis Térmico Diferencial (DTA) y Análisis termogravimétrico (TGA)

El análisis térmico diferencial surge desde los primeros trabajos de LeChatelier.

Los avances tecnológicos (1952) permitieron la aplicación del DTA a la determinación de diagramas de fases, temperaturas de transición y reacciones químicas, así como al análisis cualitativo de metales, óxidos, sales, cerámicas, vidrios, minerales, tierras y alimentos. Esto se logra mediante el registro de cambios diferenciales de temperatura los cuales son característicos de respuestas endotérmicas y exotérmicas en el sistema analizado. El desarrollo de sistemas electrónicos permitieron una determinación más precisa de  $\Delta T$  con lo que el DTA pasó de ser puramente cualitativo a cuantitativo.

Las aplicaciones cuantitativas son la base de investigación calorimétrica diferencial (DSC). El tipo de información que se puede obtener de los DTA y DSC se presentan en la siguiente tabla.

Tabla. Origen Físicoquímico de los picos en las curvas de DTA y DSC.

Fenómeno	Cambio de Entalpía	
	Endotérmico	Exotérmico
Físico	x	x
Transición cristalina	x	x
Fusión	x	
Vaporización	x	
Sublimación	x	
Adsorción		x
Absorción	x	
Transición amorfa	x	
Transición de cristal líquido		x
Químico		
Quimisorción	x	
Desolvación	x	
Deshidratación	x	
Descomposición	x	
Degradación oxidativa		x
Oxidación en atm. Gaseosa	x	x
Reducción en atm. Gaseosa	x	x
Reacción Redox		x
Reacción en estado sólido		x
Combustión		x
Polimerización		x
Pre-curing (resinas)		x
Reacciones catalíticas		x

El análisis termogravimétrico permite distinguir los fenómenos físicos o químicos que pueden presentarse durante el tratamiento térmico, mediante la respuesta de la pérdida o ganancia de peso en la muestra. Por lo tanto, el acoplamiento de estas dos técnicas nos permite precisar el tipo de interacciones o fenómenos que ocurren en un material dado cuando este se encuentra sometido a diferentes tratamientos térmicos.

## **Absorción atómica**

Con esta técnica analítica podemos realizar un análisis químico elemental determinando particularmente los elementos metálicos a través de la tabla periódica.

La espectroscopía de absorción atómica se basa en la absorción de luz por los átomos de un elemento a cuantificar en una muestra, cuando se hace incidir en ella un haz de luz emitido por una lámpara con una rigurosa longitud de onda definida, la cual corresponde a la longitud de onda de emisión característica del elemento particular escogido para el análisis. La intensidad con la cual la luz es absorbida provee una estimación de la concentración del elemento en la muestra en solución. Por lo cual requiere un tratamiento previo, para que sea atomizada en una flama, la intensidad del rayo de luz emergente, después de la absorción por la muestra, es medido para determinar su absorción. Una lámpara diferente se requiere para cada longitud de onda característica de tal forma que el análisis de cada elemento necesita una medición por separado.

La absorción atómica es una técnica la cual, permite detectar y determinar cuantitativamente la mayoría de los elementos de la tabla periódica.

## Difracción de rayos-X

Los rayos-X son un tipo de radiación electromagnética, cuya longitud de onda se encuentra entre el intervalo de 0.5 a 2.5 Å.

Esta radiación se produce por lo general mediante el bombardeo sobre la materia con electrones de alta energía que se transforman en radiación electromagnética. Debido a esto, cuando los rayos-X inciden sobre los átomos que se encuentran ordenados en los cristales, desvían dichos rayos y originan de esta manera, los patrones de difracción a partir de los cuales se calculan los parámetros característicos.

### Ley de Bragg

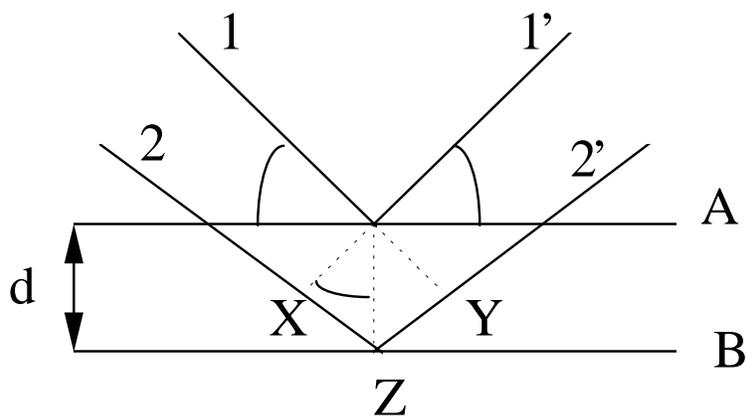
Bragg propuso una interpretación de la difracción de rayos-X, con el fin de explicar los ángulos observados por el cristal. Bragg considero que los efectos observados de DRX podían interpretarse en términos de reflexión de los rayos-X en los átomos o iones de un cristal. Cuando los rayos inciden en un cristal y penetran en él, al chocar con los átomos de los planos sucesivos, son reflejados por esos planos.

Si las ondas reflejadas están fuera de fase, ocurrirá una interferencia destructiva de las dos ondas y no se detectara difracción alguna, en cambio, si éstas se encuentran en fase ocurrirá una interferencia constructiva y se detectara un punto de difracción para estos planos.

La interferencia constructiva depende del espacio interplanar  $d$ , el ángulo de incidencia  $\theta$ , del haz de rayos-X en el cristal y de la longitud de onda.

En la ecuación de Bragg se relacionan estas variables y se consideran planos equidistantes y paralelos de los átomos, con una distancia interplanar  $d$  y un haz monocromático de longitud de rayos-X que incide en esos planos con un ángulo  $\theta$ . Todas las ondas están en fase con los planos y después del choque se considera que las ondas se reflejan con un ángulo  $\theta$  igual al de incidencia.

Los rayos 1 y 2 se reflejan en los planos adyacentes A y B dentro del cristal y para determinar si los haces reflejados 1 y 2 están en fase, se tiene que el haz 2-2' tiene que viajar una distancia extra entre  $x$  y  $z$  comparada con el haz 1-1' y para que 1' y 2' estén en fase, la distancia  $x$  y  $z$  debe ser igual para el número de longitudes de onda como se muestra en la siguiente Figura.



**Figura. Deducción de la ley de Bragg para DRX**

La distancia perpendicular entre estos pares de planos adyacentes  $d$ , y el ángulo de incidencia o ángulo de Bragg  $\theta$ , se relacionan con la distancia  $xy$  por:

$$xy = xz = d \operatorname{sen} \theta$$

$$\text{y } xyz = 2d \operatorname{sen} \theta$$

$$\text{pero } xyz = n\lambda$$

$$n\lambda = 2d \operatorname{sen} \theta \text{ (Ley de Bragg).}$$

## APENDICE B

### Propiedades de los óxidos de hierro

Compuesto	FeO	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub>
Color	Negro	Pardo-Rojizo	Negro opaco
Cte. de equilibrio(Log <sub>10</sub> K <sub>f</sub> )	42.81	129.81	147.68
ΔH <sub>f298.15</sub> (Kj/mol)	-272	-824.2	-1118
ΔS <sub>298.15</sub> (j/mol °K)		87.4	146
ΔG <sub>298.15</sub> (Kj/mol)		-742.2	-1015
ρ(Kg/m <sup>3</sup> )	5870	5240	5000-5400
Peso molecular	71.8464	159.6925	231.5386

donde Log<sub>10</sub>K<sub>f</sub>= logaritmo de la constante de equilibrio de la reacción para formar una sustancia dada de sus elementos a 25 °C.