



UNIVERSIDAD MICHUACANA DE SAN NICOLÁS DE HIDALGO

Instituto de Investigaciones Metalúrgicas

Cinética de Reducción de Mezclas de Ag₂O-MoO₃ Empleando Hidrogeno

TESIS

Para Obtener el Grado de Maestría en
Metalurgia y Ciencias de los Materiales

PRESENTA

Ing. Julio Cesar Juárez Tapia
Asesor: Dr. Ricardo Morales Estrella

Morelia Mich., Febrero 2007.

RESUMEN

En esta investigación se utilizaron polvos finos de óxidos de plata y molibdeno, los cuales fueron molidos mecánicamente para distribuir homogéneamente ambas fases, además, de reducir su tamaño de partícula. Estas mezclas fueron utilizadas para estudiar la cinética de reducción, con hidrogeno, así como los mecanismos de control asociados en la formación de aleaciones plata-molibdeno. Se utilizó una balanza termogravimétrica para seguir el progreso de la reducción con respecto al tiempo. Primeramente se realizaron estudios de cinética de reducción para el Ag_2O y MoO_3 en rangos de temperatura de 348 a 398 K y de 893 a 953 K, respectivamente. Como el rango de temperatura de reducción de Ag_2O y MoO_3 es muy amplio; la cinética de reducción de mezclas con relaciones molares de: 1:1, 1:2, 1:4, se estudio de manera no isotérmica utilizando una rampa de calentamiento de 11 K/min., e hidrogeno como gas de reductor.

A partir de los cambios de pendiente en las curvas de reducción se encontró que el proceso de reducción procede en etapas, primero se reduce el Ag_2O a Ag metálica, seguido de MoO_3 a MoO_2 y finalmente de MoO_2 a Mo metálico. En las curvas de reducción se observa que la velocidad de reducción es mas rápida cuanto más contenido de plata se encuentra presente en la mezcla, por lo que se infiere que la plata libre, formada a partir de la reacción de Ag_2O a Ag actúa como catalizador para las reacciones subsecuentes. Esto es confirmado por que la temperatura de inicio de reducción de MoO_3 a MoO_2 es menor con respecto a las temperaturas en los experimentos isotérmicos. Los resultados obtenidos de energía de activación para la reducción isotérmica del Ag_2O y MoO_3 son (64 y 124 kJ/mol) respectivamente, estos valores son altos, lo cual confirma que la reacción química es el mecanismo controlador del proceso.

Los valores de energía de activación de la reacción Ag_2O a Ag en las mezclas aumentan con el aumento del contenido de Ag_2O , y para las reacciones de MoO_3 a MoO_2 la energía de activación disminuye con el aumento de Ag libre producto de la primera reacción. Los estudios de DRX y MEB muestran que el producto final es un material compuesto Ag/Mo .

CONTENIDO

AGRADECIMIENTOS.

RESUMEN.	i
ÍNDICE DE FIGURAS.	iii
ÍNDICE DE TABLAS.	viii
CAPITULO I. INTRODUCCIÓN Y OBJETIVO.	1
CAPITULO II. REVISIÓN BIBLIOGRAFICA.	3
2.1 Reacciones gas-sólido aspectos teóricos.	3
2.2 Cinética de reducción.	4
2.3 Termogravimetria.	7
2.4 Modelos cinéticos de los sistemas gas-sólido.	13
2.5 Mecanismos de control.	20
2.6 Reducción de los sistemas Ag_2O , MoO_3 y mezclas de ambos óxidos.	31
2.7 Reducción de óxidos minerales.	38
CAPITULO III. DESARROLLO EXPERIMENTAL.	43
3.1 Reactivos.	43
3.2 Preparación mecánica de las mezclas de Ag_2O y MoO_3 .	44
3.3 Calculo del ΔG y K de las reacciones.	46
3.4 Análisis por difracción de rayos-X de las materias primas y las mezclas de Ag_2O y MoO_3 .	46
3.5 Análisis de tamaño de partícula.	46
3.6 Sistema termogravimetrico.	48
3.7 Experimentos de reducción.	49
3.8 Condiciones experimentales.	52
3.9 Diseño de ciclos térmicos.	52
CAPITULO IV. RESULTADOS Y DISCUSIÓN.	56
4.1 Caracterización por difracción de rayos-X y análisis de tamaño de partícula.	56
4.2 Reducción isotérmica de los sistemas Ag_2O y MoO_3 .	62
4.3 Reducción no isotérmica de las mezclas .	71

4.4	Caracterización de los productos obtenidos por difracción de rayos-X y microscopia electrónica de barrido.	84
	CAPITULO V. CONCLUSIONES.	88
	REFERENCIAS BIBLIOGRAFICAS.	90

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura	Nombre	Página
2.1	Figura representativa de la influencia de la temperatura sobre la velocidad de reacción	7
2.2	Modelos de termogravimetría. a).- Termogravimetría isotérmica, b).- Termogravimetría cuasi-isotérmica, c).- Termogravimetría dinámica.	8
2.3	Características de pérdida de masa de una sola etapa.	9
2.4	Ruido de masa (μg) pico a pico contra el diámetro interior de la muestra del tubo, en aire a presión atmosférica.	13
2.5	Representación esquemática de la reacción endotérmica de una partícula sólida con un gas.	16
2.6	Esquema de cómo en el modelo de conversión progresiva la reacción se efectúa de modo continuo y progresivo en toda la partícula sólida.	19
2.7	Representación de cómo los factores de temperatura y tamaño del partícula determinan el mecanismo para controlar la velocidad en reacciones gas-sólido.	20
2.8	Representación de una partícula reactante cuando la difusión a través de la película gaseosa es la resistencia controlante.	21

2.9	Representa la partícula reactante cuando la difusión a través de las cenizas es la etapa controlante.	26
2.10	Transcurso de la reacción de una partícula esférica con el fluido de los alrededores en función del tiempo necesario para la conversión completa	28
2.11,	Transcurso de la reacción de una partícula esférica con el fluido de los alrededores en función del tiempo necesario para la conversión completa	29
2.12	Partícula reactante cuando la reacción química es la etapa controlante en el caso de la reacción $A(g) + bB(s) \rightarrow$ productos.	29
2.13	Diagrama de Ellingham.	39
3.1	Balanza Termogravimétrica modelo Mettler Toledo.	49
3.2	Metodología experimental para la reducción isotérmica del Ag_2O y MoO_3 y la reducción no isotérmica de las mezclas mecánicas de ambos óxidos.	50
3.3	Secuencia y arreglo experimental.	52
3.4	Ejemplo del ciclo isotérmico empleado para un proceso de reducción de Ag_2O con H_2 .	54
3.5	Ejemplo del ciclo no isotérmico empleado para un proceso de reducción de las mezclas mecánicas de óxidos de plata y molibdeno.	55

4.1	Difractograma obtenido después de la molienda mecánica usando la relación estequiometrica 50% mol Ag_2O y 50 % mol MoO_3 .	59
4.2	Diagrama de equilibrio MoO_3 - Ag_2O .	60
4.3	Difractograma obtenido después de la molienda mecánica usando la relación estequiometrica 33.6% mol Ag_2O y 66.3% mol MoO_3 .	61
4.4	Difractograma obtenido después de la molienda mecánica usando la relación estequiometrica en 20% mol Ag_2O y 80% mol MoO_3 .	61
4.5	Grafica Diámetro de Partícula contra Frecuencia (%) y Frecuencia Acumulada (%).	63
4.6	Fracción de reducción en función del tiempo durante la reducción Isotérmica del Ag_2O .	64
4.7	Fracción de reducción en función del tiempo durante la reducción Isotérmica del MoO_3 .	65
4.8	Muestra dos experimentos usando 35 mg de muestra con el fin de establecer la reproducibilidad de los experimentos.	67
4.9	Muestra el efecto de la altura de la capa de polvo en la velocidad de reducción a 923 K.	68
4.10	Muestra el $[1-(1-X)^{1/3}]$ en función del tiempo para la reducción de Ag_2O a diferentes temperaturas.	70

4.11	Muestra el $[1-(1-X)^{1/3}]$ en función del tiempo para la reducción de Ag_2O a diferentes temperaturas.	70
4.12	Grafica de Arrhenius para la reducción isotérmica del Ag_2O .	71
4.13	Grafica de Arrhenius para la reducción isotérmica del MoO_3 .	71
4.14	Muestra el efecto de la velocidad de calentamiento sobre la velocidad de reducción para el sistema A.	73
4.15	Conversión Fraccional, X, en función del tiempo y la temperatura durante la reducción no isotérmica del sistema A.	75
4.16	Conversión Fraccional, X, en función del tiempo y la temperatura durante la reducción no isotérmica del sistema B.	76
4.17	Conversión Fraccional, X, en función del tiempo y la temperatura durante la reducción no isotérmica del sistema C.	78
4.18	Muestra los estudios por difracción de rayos-x para dos muestras parcialmente reducidas de la mezcla A con 50% mol Ag_2O .	79
4.19	Grafica de Arrhenius de acuerdo a la Ecuación 79 para la reducción no isotérmica de la Reacción 32 en la mezcla A con 50% mol Ag_2O .	81

4.20	Grafica de Arrhenius de acuerdo a la Ecuación 79 para la reducción no isotérmica de la reacción 32 en la mezcla B con 33.6% mol Ag_2O .	81
4.21	Grafica de Arrhenius de acuerdo a la Ecuación 79 para la reducción no isotérmica de la reacción 33 en la mezcla A con 50% mol Ag_2O .	82
4.22	Grafica de Arrhenius de acuerdo a la Ecuación 79 para la reducción no isotérmica de la reacción 33 en la mezcla B con 33.6% mol Ag_2O .	82
4.23	Grafica de Arrhenius de acuerdo a la Ecuación 79 para la reducción no isotérmica de la reacción 33 en la mezcla C con 20% mol Ag_2O .	82
4.24	Difractograma obtenido después de la reducción con hidrogeno de la mezcla A con 50% mol Ag_2O .	85
4.25	Difractograma obtenido después de la reducción con hidrogeno de la mezcla B con 33.6% mol Ag_2O .	86
4.26	Difractograma obtenido después de la reducción con hidrogeno de la mezcla C con 20% mol Ag_2O .	86
4.27	Aspecto morfológico de la plata obtenida después de la reducción del Ag_2O puro.	87
4.28	Aspecto morfológico del molibdeno obtenido después de la reducción del MoO_3 puro.	87

4.29	Aspecto morfológico obtenida después de la reducción de la mezcla A con 50% mol Ag_2O .	88
4.30	Aspecto morfológico obtenida después de la reducción de la mezcla B con 33.6% mol Ag_2O .	88
4.31	Aspecto morfológico obtenida después de la reducción de La mezcla C con 20% mol Ag_2O .	89

ÍNDICE DE TABLAS

Tabla	Nombre	Página
3.1	Especificaciones de las materias primas.	44
3.2	Relación de pesos moleculares utilizados para los cálculos estequiométricos.	44
3.3	Relación de pesos moleculares de los compuestos incluyendo los moles por compuesto.	45
3.4	Cantidad de los reactivos utilizados para cada reacción.	45
3.5	Valores de ΔG y K para la Reacción $Ag_2O + H_2 \quad \quad \quad 2Ag + H_2O$	47
3.6	Valores de ΔG y K para la Reacción $MoO_3 + H_2 \quad \quad \quad MoO_2 + H_2O$	48
3.7	Valores de ΔG y K para la Reacción $MoO_2 + 2H_2 \quad \quad \quad Mo + 2H_2O$	48
3.8	Condiciones experimentales para los estudios isotérmicos de las materias primas.	52
3.9	Condiciones experimentales para los estudios no isotérmicos de las mezclas mecánicas.	53

3.10	Pérdida de peso después de la reducción de los óxidos precursores.	56
4.1	Muestra las composiciones molares usadas para la molienda y los productos obtenidos después de la molienda.	57
4.2	Distribución del tamaño de partícula de la mezcla con 50% mol Ag ₂ O.	62
4.3	Valores de ΔG y K_{eq} de las Reacciones 32,33 y 34 a diferentes temperaturas.	65
4.4	Muestra los valores de energía de activación obtenidos en las reacciones de la reducción de las diferentes mezclas mecánicas.	84

CAPITULO I.- INTRODUCCIÓN

El molibdeno es un metal refractario que cuenta con uno de los puntos de fusión más altos (2636 °C) además de poseer un valor de dureza relativamente alto. Se utiliza en aleaciones de alta resistencia, así como también para la fabricación de resistencias y electrodos para hornos de alta temperatura.

Por otro lado, la plata presenta las mayores conductividades térmica y eléctrica, entre sus variadas aplicaciones este metal se emplea en la joyería, como catalizador en procesos químicos, así como para fabricar componentes eléctricos y electrónicos.

En la actualidad existe muy poca información acerca de la fabricación de aleaciones de plata y molibdeno. Por ejemplo, solo se encontró documentado el trabajo de J. STOLKS y A. MANTHIRAM^[9] quienes produjeron polvos nanocristalinos de molibdeno-cobre y plata-molibdeno usando la técnica de síntesis base-solución, con el objeto de caracterizar la baja expansión térmica y alta conductividad eléctrica de compositos Cu-Mo y Ag-Mo. La ausencia de estas aleaciones puede deberse a la dificultad de producir este tipo de aleaciones por métodos tradicionales debido a la gran diferencia del punto de fusión del Molibdeno (2610 °C) con respecto al de la plata (960.8 °C). Además del punto de ebullición de la plata (2210 °C) es menor que el punto de fusión del molibdeno.

La metalurgia de polvos mediante reacciones de partículas con gas puede ser una alternativa importante para el desarrollo de procesos de producción de nuevas aleaciones en gran escala y con relativamente bajo consumo de energía. Desde el punto de vista termodinámico es indispensable conocer la cinética de las reacciones entre las fases sólida y gaseosa. Esta técnica ha sido empleada anteriormente y con gran éxito en la fabricación de la fase Fe_2Mo ^[5].

El propósito de utilizar técnicas experimentales a temperaturas relativamente bajas, obedece a la necesidad de estudiar el procesamiento de minerales y de compuestos sintéticos en pequeña y mayor escala que sean económicamente competitivos.

Los beneficios de estudiar los parámetros de proceso en pequeña escala resultaran en lograr un mejor entendimiento de los aspectos cinético-termodinámicos con los cuales se obtiene una mayor capacidad para definir parámetros que puedan ser aplicables a nivel industrial.

OBJETIVOS:

El objetivo general de este trabajo consistió en estudiar la cinética de reducción de mezclas mecánicas de óxidos de plata y molibdeno empleando hidrogeno con el fin de explorar las posibilidades de formación de nuevas aleaciones plata-molibdeno. Este trabajo forma parte de la investigación de largo plazo sobre síntesis de nuevas aleaciones base plata y sus propiedades llevada a cabo por el Departamento de Metalurgia Extractiva del IIM en el cual se pretende buscar nuevas aplicaciones a la plata ya que México es el principal productor a nivel mundial.

Para lograr este objetivo general fue necesario llevar a cabo los siguientes objetivos particulares

- Obtener una mezcla de los polvos de óxido de plata (Ag_2O) y trióxido de molibdeno (MoO_3) con distribuir homogénea, además de reducir su tamaño de partícula.
- Realizar experimentos de reducción cinética teniendo como objetivo la reacción química como el mecanismo controlador de la reducción.
- Estudiar las reacciones involucradas en el proceso de reducción y calcular sus energías de activación.
- Caracterizar por DRX y MEB los productos de la reducción.

CAPÍTULO II.- REVISIÓN BIBLIOGRÁFICA

2.1 Reacciones Gas-Sólido.- Aspectos Teóricos:

La mayoría de los polvos metálicos y cerámicos de diferente composición química y estructura cristalina son producidos por diferentes métodos químicos entre los cuales se tiene el sistema de reacción gas-sólido, este proceso incluye diferentes métodos como pueden ser: reducción por gas, calcinación y deshidratación.

Las reacciones entre gases y sólidos son de gran importancia en muchos procesos metalúrgicos. Estas reacciones pueden ser de tipo catalítico y no catalítico y pueden ocurrir en capas compactas o reactores de lecho fluidizado. Generalmente las reacciones gas-sólido más comunes son: Tostación de sulfuros metálicos a óxidos metálicos, reducción de óxidos metálicos a metales y descomposición de compuestos metálicos a óxidos metálicos^[1].

Los sistemas de reacción gas-sólido es una técnica muy versátil para sintetizar aleaciones metálicas en forma de polvos. Esta técnica permite producir materiales con distintas composiciones en gran escala y con relativamente bajo consumo de energía.

Una investigación de una reacción gas-sólido conlleva a un mejor entendimiento a la estequiometría, cinética de reacción y mecanismos involucrados, esto proporciona un mejor entendimiento con respecto al modo y mecanismo de tales reacciones, su facilidad relativa de ocurrencia, los cambios de energía, la física involucrada, los productos obtenidos por los materiales dados y finalmente la velocidad de retención de los productos esperados^[1].

Para un mejor punto de vista fundamental, el estudio de las reacciones gas-sólido proporciona una herramienta para el sistema de reacción, por ejemplo como se forman los enlaces químicos y como se rompen, para estimar sus energías y estabilidad. Por otro lado, para un ingeniero químico los datos cinéticos pertinentes a la reacción son usados para optimizar las condiciones bajo las cuales serán operados los reactores.

La mejor representación de un sistema de reacción gas-sólido es la interacción de una partícula sólida con un gas en movimiento. Una reacción gas sólido puede ser cinéticamente limitada por diferentes etapas como son: Reacción superficial, transferencia de masa en la capa límite alrededor de la partícula, difusión en la capa producto de reacción, transferencia de calor en la capa límite alrededor de la partícula y conducción de calor en la capa producto de reacción.

2.2 Cinética de Reducción:

La cinética estudia la velocidad y el mecanismo por medio de los cuales una especie química se transforma en otra. La velocidad es la masa de un producto formado o de un reactante consumido por unidad de tiempo. El mecanismo es la secuencia de eventos químicos individuales cuyo resultado global produce la reacción observada. La cinética química considera todos los factores que influyen sobre ella explicando la causa de la magnitud de esa velocidad de reacción. Por ejemplo, la cinética de reacción en la reducción de minerales de hierro estudia la velocidad a la que los óxidos de hierro son convertidos a hierro metálico mediante la remoción de oxígeno. La termodinámica proporciona las bases para saber si la reducción se efectúa, pero no da información acerca de la rapidez del proceso.

Energía de activación:

La energía de activación suele utilizarse para denominar la energía mínima necesaria para que se produzca una reacción química dada. Para que ocurra una reacción entre dos moléculas, éstas deben colisionar en la orientación correcta y poseer una cantidad de energía mínima. A medida que las moléculas se aproximan, sus nubes de electrones se repelen. Esto requiere energía (energía de activación) y proviene del calor del sistema, es decir de la energía traslacional, vibracional, etcétera, de cada molécula. Si la energía es suficiente, se vence la repulsión y las moléculas se aproximan lo suficiente para que se produzca una reordenación de los enlaces de las moléculas. La ecuación de Arrhenius proporciona la base cuantitativa de la relación entre la energía de activación y la velocidad a la que se produce la reacción.

Ley de Arrhenius:

La ley de Arrhenius infiere que el aumento en la velocidad con que se efectúa una reacción con la temperatura no es lineal. La velocidad de reacción se puede expresar como una función exponencial de la temperatura como se muestra en la ecuación de Arrhenius^[1].

$$k = A e^{(-E_a / RT)} \quad (1)$$

- Donde.
- K = Rapidez de Reacción
 - E_a = Energía de activación (cal/mol)
 - T = Temperatura absoluta (K)
 - R = Constante de los gases ideales (Cal/molK)
 - A = Factor de frecuencia o factor preexponencial

El llamado factor de frecuencia A, está relacionado con la frecuencia de colisiones y la probabilidad de que las colisiones estén orientadas favorablemente para la reacción.

Linearizando la ecuación se obtiene

$$\ln k = \ln A - (Ea / RT) \quad (2)$$

La ecuación anterior indica que es posible determinar el valor de energía de activación si se obtienen datos experimentales de las constantes de reacción a diferentes temperaturas ya que la ecuación tiene la forma siguiente:

$$Y = mx + b \quad (3)$$

Donde

$$m = -Ea / R \quad Y = \ln k \quad b = \ln A \quad x = 1/T$$

Si se cumple la ecuación de Arrhenius, representando $\ln K$ en función de $1/T$ se obtiene una recta de pendiente grande si Ea es grande, y pendiente pequeña si Ea es pequeña, como se muestra en la Figura 2.1.

Las reacciones con energía de activación grande son muy sensibles a la temperatura; las reacciones con energía de activación pequeñas son muy poco sensibles a la temperatura^[1]. El efecto de la temperatura sobre una reacción es mucho mayor a temperatura baja que a temperatura alta. Se deduce de la ecuación de Arrhenius, que el factor de frecuencia, no afecta a la influencia de la temperatura sobre la reacción. En una reacción real puede haber una pequeña influencia de la temperatura sobre este factor, sin embargo, es muy pequeña y puede despreciarse^[1].

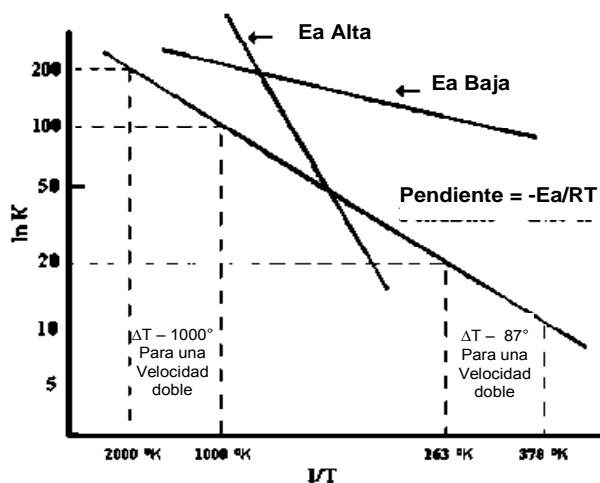


Fig.2.1 Muestra el efecto de la temperatura sobre la velocidad de reacción viene dada por la energía de activación y por el nivel de temperatura.

2.3 Termogravimetría:

Una técnica experimental para la cinética de las reacciones de reducción es la Termogravimetría (TG) está basada en la medida de la variación de la masa de una muestra cuando dicha muestra se somete a un programa de temperatura en una atmósfera controlada. Esta variación de masa puede ser una pérdida o ganancia de masa. En la técnica se detectan los cambios de peso que tienen lugar en una muestra sometida a un determinado tratamiento térmico, los experimentos pueden realizarse mediante el cambio de peso de la muestra al variar la temperatura a una velocidad constante o bien variando el tiempo y manteniendo constante la temperatura, Donde el análisis resultante se denomina, dinámico e isotérmico, respectivamente. Comúnmente son usados tres modelos de termogravimetría, Ver Fig. 2.2.

Las curvas resultantes de cambio de masa en función de la temperatura proporcionan información concerniente a la estabilidad térmica y composición de la muestra inicial, la estabilidad térmica y composición de algún compuesto intermedio que se forme, así como la composición de algún residuo.

Para producir información útil con esta técnica la muestra debe, por ejemplo, formar un producto volátil que puede ser originado por varios procesos físicos y químicos. Excepto para los cambios de masa, mucha de la información obtenida de la curva TG es de naturaleza empírica en el que las temperaturas de transición son dependientes de los parámetros instrumentales y de la muestra.

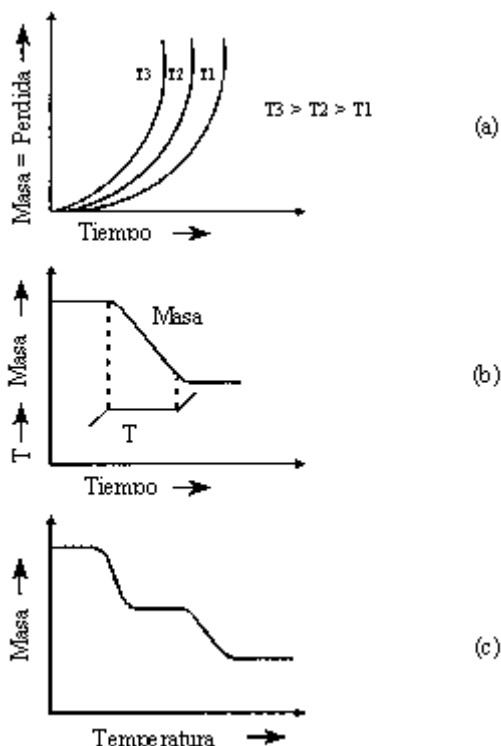


Fig.2.2 Modelos de termogravimetría. a).- Termogravimetría isotérmica, b).- Termogravimetría cuasi-isotérmica, c).- Termogravimetría dinámica.

Las características de la curva de una sola etapa de pérdida de masa son ilustradas en la Fig. 2.3. Dos temperaturas pueden seleccionarse como característica de una reacción no isotérmica de una sola etapa, que es: La temperatura inicial, T_i , la cual es la temperatura a la que el cambio acumulativo de masa alcanza una magnitud que la termobalanza puede detectar, y la temperatura final T_f la cual es la temperatura a la que el cambio acumulativo de masa alcanza a tener un máximo valor correspondiente a la reacción completa. Aunque la T_i puede ser la temperatura más baja a la cual el cambio de masa puede ser observado en

un experimento dado, ni es una temperatura de transición en el sentido de la regla de las fases ni una temperatura de descomposición verdadera por debajo de la cual la velocidad de reacción repentinamente alcanza el cero. En un calentamiento a velocidad lineal, T_f debe ser más grande que T_i , y la diferencia, $(T_f - T_i)$ es llamado el intervalo de reacción ^[3].

Para una reacción de descomposición endotérmica ambas T_i y T_f incrementan con el incremento de velocidad de calentamiento y es un efecto mayor para T_f que para T_i . El término general que define la estabilidad térmica, indica la habilidad de una sustancia para mantener sus propiedades sin cambios posibles por calentamiento.

Desde un punto de vista práctico la estabilidad térmica necesita ser considerada en términos del ambiente impuesto sobre el material y las funciones que lo realizan. La Termogravimetría es una técnica útil para estudiar la habilidad de una sustancia a mantener su masa bajo una variedad de condiciones ^[3].

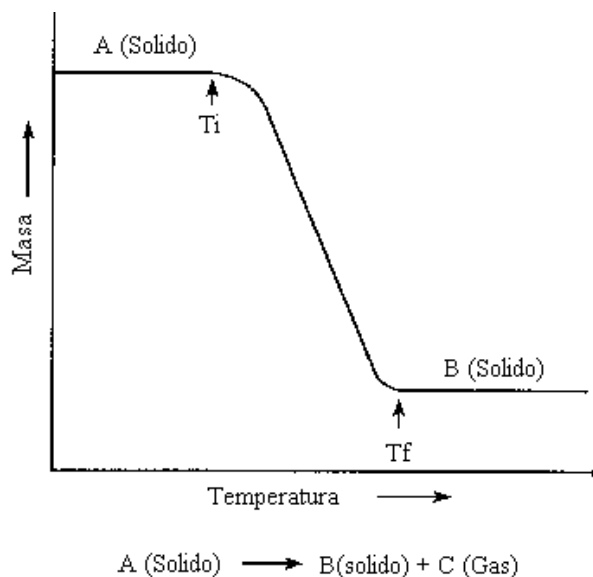


Fig. 2.3 Características de pérdida de masa de una sola etapa

Algunos factores que afectan las curvas termogravimétricas.

Como en cualquier técnica instrumental hay un gran número de factores con la Termogravimetría, los cuales afectan la naturaleza de la precisión y exactitud de los resultados experimentales. La termogravimetría tiene un gran número de variables debido a la naturaleza dinámica del cambio de temperatura de la muestra.

Básicamente los factores más importantes que pueden influir en la curva del cambio de masa de una muestra caen en las siguientes dos categorías:

Factores Instrumentales (Termobalanza)

- Velocidad de calentamiento del horno
- Velocidad de registro gráfico
- Atmósfera del horno
- Geometría del portamuestras y del horno
- Sensibilidad del mecanismo de registro
- Composición del contenedor de muestra

Características de la Muestra

- Cantidad de muestra
- Solubilidad del gas producido en la muestra
- Tamaño de partícula
- Calor de reacción
- Espesor de muestra
- Naturaleza de la muestra
- Conductividad térmica

Sin embargo, muchos de estos factores mencionados tales como la geometría del porta muestra, velocidad de registro, sensibilidad de la balanza y contenedor de la muestra son fijos en cualquier termobalanza.

Los factores que son variables y difíciles de reproducir son el tamaño de partícula de la muestra, el espesor de la cama de la muestra, la solubilidad de los gases producto de la muestra, las corrientes de convección en el horno y efectos electrostáticos ^[3]. El efecto del cambio de la velocidad de calentamiento en las temperaturas de descomposición del proceso de una muestra ha sido ampliamente estudiada. Quizás, el otro parámetro que ha sido estudiado mucho es el efecto de la atmósfera sobre la curva obtenida en la TG. Para una reacción endotérmica de una sola etapa los cambios que se llevan a cabo para (T_i) y (T_f) , están en función de velocidades de calentamiento recomendadas, rápidas (f) y Lentas (S).

Para la temperatura de descomposición inicial, T_i .

$$(T_i)_f > (T_i)_S$$

Para la temperatura final del proceso, T_f ,

$$(T_f)_f > (T_f)_S$$

Mientras el intervalo de reacción, $T_f - T_i$ varia de acuerdo a lo siguiente

$$(T_f - T_i)_f > (T_f - T_i)_S$$

Para cualquier intervalo de temperatura, la magnitud de descomposición es más grande a baja velocidad de calentamiento que para una muestra similar calentada a velocidad rápida. Si la reacción involucrada es exotérmica, la temperatura de la muestra se incrementará por arriba de la del horno, y ha sido mostrado que la diferencia entre la temperatura del horno y la temperatura de la muestra es más grande para una velocidad de calentamiento más rápido, cuando la reacción está ocurriendo. Cuando se involucran reacciones sucesivas, la velocidad de calentamiento puede bien determinar si estas reacciones son o no separadas.

La apariencia de un punto de inflexión en la curva TG a velocidad de calentamiento más rápido puede observarse como una meseta horizontal a velocidades de calentamiento bajas. No debería asumirse que el uso de altas velocidades de calentamiento en termogravimetría tiene siempre un efecto nocivo sobre las curvas TG. Si poca muestra es usada a velocidades de calentamiento altas se puede detectar la presencia de compuestos intermedios formados durante la reacción de descomposición.

Portamuestras

Un gran número de portamuestras oscila desde un rango de platos planos a crisoles hondos los cuales son de varias capacidades, y son usados en termogravimetría. Los materiales usados en su construcción pueden ser de vidrio, alúmina u otros cerámicos y composiciones de varios metales y aleaciones metálicas. El material usado para la construcción del portamuestras debe tener poco efecto en la curva TG si no reaccionara con la muestra. Sin embargo, ha sido mostrado que el carbonato de sodio puede reaccionar con los crisoles de porcelana o alúmina a altas temperaturas y como resultado de esto revela pérdida de masa en la curva TG^[3]. Por otra parte ha sido establecido que las propiedades catalíticas del platino puede afectar las curvas TG de ciertos sulfuros metálicos (Los crisoles de platino catalizan la oxidación del sulfuro metálico a sulfato metálico).

Debido a que la conductividad térmica de muestras de polvos es normalmente bastante pequeña, hay gradientes de temperaturas significativos entre la superficie y el centro de la muestra durante el proceso de descomposición térmica. También existe un gradiente de temperatura dentro de los granos individuales.

El efecto del espesor de la película de la muestra en la curva TG ha sido demostrado por varios investigadores, y ha sido recomendado que la capa de

muestra en el crisol debe ser tan delgada como sea posible (no excediendo de 0.5 a 1mm)^[3].

Condiciones de Sensibilidad Óptima

Ha sido considerado por varios investigadores la sensibilidad de masa como un parámetro crítico en la termogravimetría. Sensibilidades más grandes de la termobalanza permite el uso de muestras más pequeñas con la mejora en la determinación de la meseta de masa de compuestos intermedios y el uso de velocidades de calentamiento más rápidas.

El efecto del diámetro del tubo en el nivel de ruido de la masa, pico a pico en μg se muestra en la Figura 2.4 a diámetros mas grandes se observa ruido considerable, mientras a 19 mm hay solamente 3 μg de ruido. A 16 mm, el ruido es de alrededor de 0.5 μg pico a pico, el cual es legible a 0.1 μg ^[3].

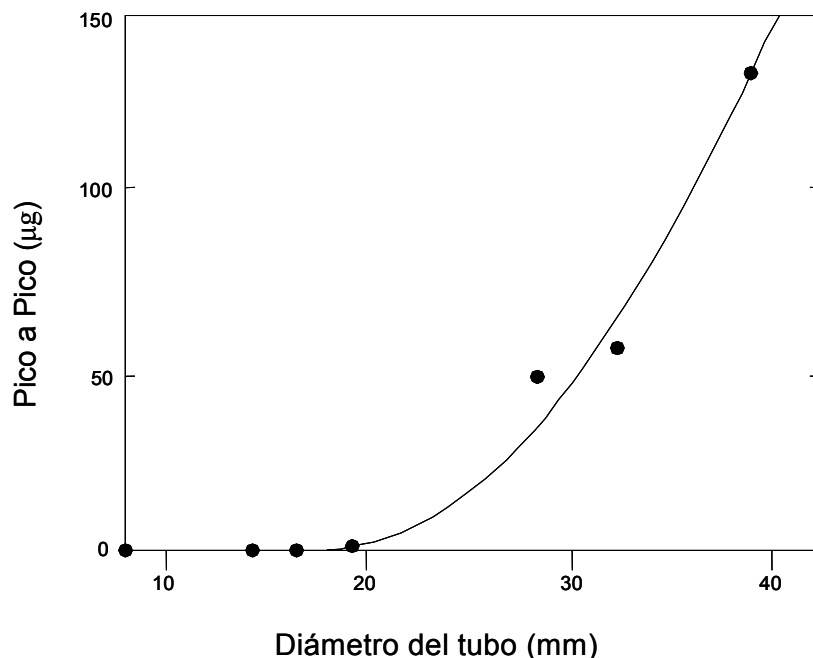


Fig. 2.4 Ruido de masa (μg) pico a pico contra el diámetro interno del tubo muestra, en aire a presión atmosférica

2.4 Modelos Cinéticos de los Sistemas Gas-Sólido:

Existen una diversidad de reacciones heterogéneas sólido-gas, el grupo más importante es en el que un sólido poroso o denso reacciona con un gas para producir una nueva fase sólida^[4]. Las reacciones gas-sólido involucran fenómenos de transporte de calor, masa y momentum.

El análisis de los procesos de transferencia de calor permite definir eficiencias térmicas, requerimientos energéticos, perfil de temperaturas dentro del sistema, mecanismo predominante de transferencia de calor y su rapidez hacia la zona de reacción. Los análisis sobre transferencia de masa proporcionan información sobre la rapidez de difusión de especies químicas y mecanismos de difusión. La mecánica de fluidos o transporte de momentum proporciona información sobre el comportamiento de las regiones interfaciales (capa límite) y el comportamiento de los fluidos en el sistema.^[4]

La definición de mecanismos de reacción es una etapa más avanzada dentro de los estudios de cinética. Para llegar a definir mecanismos de reacción es necesario primero considerar la estequiometría del proceso, posteriormente evaluar experimentalmente velocidades de reacción y finalmente reunir toda esa información para elaborar un modelo cinético. La estequiometría puede indicar si la reacción es única o son varias reacciones, una estequiometría complicada es indicativo de reacciones múltiples, la comparación de la estequiometría con la ecuación cinética experimental permite definir si la reacción es o no elemental^[1].

A partir de los datos cinéticos experimentales se obtienen las energías de activación, este es finalmente el parámetro con el cual se soporta con mayor frecuencia la definición de mecanismos de reacción, este parámetro está, sin embargo, sujeto a interpretación y uso de criterios científicos y su valor puede variar bajo diferentes condiciones del sistema. También, puede variar con la temperatura indicando cambios en el mecanismo controlante o puede cambiar con

otras variables de proceso, de esta manera es necesario relacionar el valor obtenido de energía de activación con el comportamiento global del sistema para tomar la decisión final.

Los comentarios anteriores son válidos cuando el tamaño y porosidad de la partícula son constantes, al variar estas características de las partículas se requiere de analizar en más detalle la postulación de mecanismos de reacción.

Un modelo cinético es finalmente la representación matemática de la velocidad de reacción, si el modelo es capaz de describir los resultados experimentales entonces tiene validez.

Debemos tener presente que a cualquier esquema conceptual o modelo para el transcurso de una reacción, le corresponde una representación matemática, su ecuación cinética^[1]. En consecuencia si elegimos un modelo hemos de aceptar su ecuación cinética y viceversa. Si un modelo se ajusta al comportamiento real, su expresión cinética predecirá y describirá el proceso cinético real; si el modelo difiere mucho del comportamiento real, su expresión cinética resultará inútil. Es importante resaltar que el análisis matemático más elegante y poderoso basado en un modelo que no corresponde a la realidad, es simplemente un ejercicio matemático inútil para el técnico que ha de efectuar el diseño. Esta afirmación referente a un modelo, no sólo se cumple en la deducción de expresiones cinéticas sino en todos los campos de la ingeniería.

Las condiciones que ha de cumplir un modelo, desde el punto de vista de la ingeniería, son que constituya la representación más próxima al proceso real y que pueda emplearse sin excesiva complicación matemática; resulta poco útil seleccionar un modelo que se aproxime mucho a la realidad, pero que sea tan complicado que resulte inaplicable, aunque hemos de admitir que esto ocurre con demasiada frecuencia.

Para las reacciones no catalíticas de las partículas con el fluido que las rodea, se consideran dos modelos idealizados el de núcleo sin reaccionar y el de conversión progresiva.

Modelo de núcleo sin reaccionar

Una manera de describir los sistemas de reacción gas-sólido para las reacciones no catalíticas de las partículas sólidas con el fluido, es la imagen de una esfera sólida colocada en contacto con un gas reactivo. Este modelo se conoce como de núcleo sin reaccionar y fue desarrollado por Yagi y Kunii^[1,5].

El sistema la reacción toma lugar en la superficie de la esfera y conforme avanza el tiempo se lleva acabo el encogimiento del núcleo de la partícula dejando atrás una capa producto. Este mecanismo se conoce como reacción topoquímica o también conocido como encogimiento del núcleo sin reaccionar^[5]. Este tipo de reacción es representado en la Figura 2.5. Estas reacciones involucran una serie de pasos ocurriendo simultáneamente, cada uno estos pasos oponen resistencia al progreso de la reacción, la etapa que presente mayor resistencia al progreso de la reacción constituye la etapa que controla la velocidad de reacción.

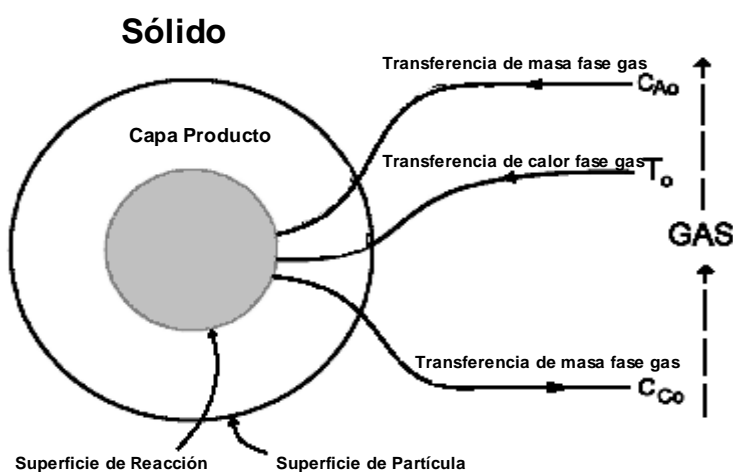


Fig.2.5.- Representación esquemática de la reacción endotérmica de una partícula sólida con un gas.

J. Sekely^[5] y colaboradores, analizaron este modelo considerando las etapas de transferencia de masa, difusión y reacción química de forma individual desarrollando una ecuación par cada caso considerando que durante la reacción se presentan sucesivamente estas etapas.

- Transferencia del reactivo gaseoso a la superficie del sólido a través de la capa límite que lo rodea.
- Difusión del gas a través de la capa de sólido reaccionado hasta la superficie del frente de reacción.
- Reacción entre el reactivo gaseoso y el sólido.
- Difusión del producto gaseoso formado a través de la capa del sólido reaccionado hacia la superficie exterior.
- Transferencia de los productos gaseosos de la reacción a través de la capa límite hacia el seno del fluido.

Estas etapas pueden reagruparse de la forma siguiente:

- Transferencia de masa a través de la capa producto.
- Transferencia de masa a través de la capa del sólido reaccionado.
- Reacción Química en la interfase

Las ecuaciones que encontró J. Szekely^[4] dan información a cerca del mecanismo de control que actúa sobre un sistema de reacción sólido-fluido, mediante una grafica de datos presentados en un sistema de coordenadas $F(R)$ contra T , las ecuaciones propuestas:

$$F(R) = 3 - 2R - 3(1 - R)^{2/3} \quad (4)$$

$$F(R) = 1 - (1 - R)^{1/3} \quad (5)$$

Donde la R representa el porcentaje de conversión. La Ecuación 4 es representativa del control por difusión a través de la capa de sólido reaccionado y la Ecuación 5 es representativa del control por reacción química, dando lugar a una serie de líneas de las cuales, aquella que se ajusta a una recta, identifica el control que actúa sobre el proceso. Las restricciones establecidas para desarrollar el modelo topoquímico son:

La hipótesis en que esta basado este modelo pueden no ajustarse a la realidad, por ejemplo la reacción puede efectuarse a lo largo de una interfase de reacción difusa en lugar de hacerlo en una superficie nítida entre el sólido sin reaccionar y las cenizas. Por consiguiente corresponde a un comportamiento intermedio entre los modelos de núcleo sin reaccionar y de conversión progresiva. Por otra parte, para reacciones rápidas, la intensidad de desprendimiento de calor puede ser suficientemente grande para dar lugar a un gradiente de temperaturas significativo entre la partícula y el seno del fluido.

A pesar de estas complicaciones, Wen e Ishida^[1], basándose en el estudio de diferentes sistemas, llegaron a la conclusión de que el modelo de núcleo sin reaccionar constituye la mejor representación sencilla para la mayor parte de los sistemas reaccionantes gas-sólido. Sin embargo hay dos amplios tipos de excepciones a la conclusión anterior.

El primero corresponde a la reacción lenta de un gas con un sólido muy poroso; en este caso la reacción puede efectuarse en todo el sólido y cabe esperar que el modelo de conversión progresiva se ajuste mejor al comportamiento real. Como ejemplo se tiene el envenenamiento lento de una pastilla de catalizador. La segunda excepción corresponde al caso en el que el sólido se convierte por la acción del calor sin necesidad de contacto con el gas; por ejemplo en la cocción de pan o de ladrillos. En este caso también el modelo de conversión progresiva representa mejor el comportamiento real.

Modelo de Conversión Progresiva

Aquí se considera que el gas reaccionante difunde y reacciona simultáneamente en toda la partícula sólida, aunque lo más probable es que las velocidades de reacción sean diferentes en distintos lugares de esta partícula sólida. Por consiguiente el reactante sólido se está convirtiendo continuamente y progresivamente en toda la partícula, como se observa en la Figura 2.6.

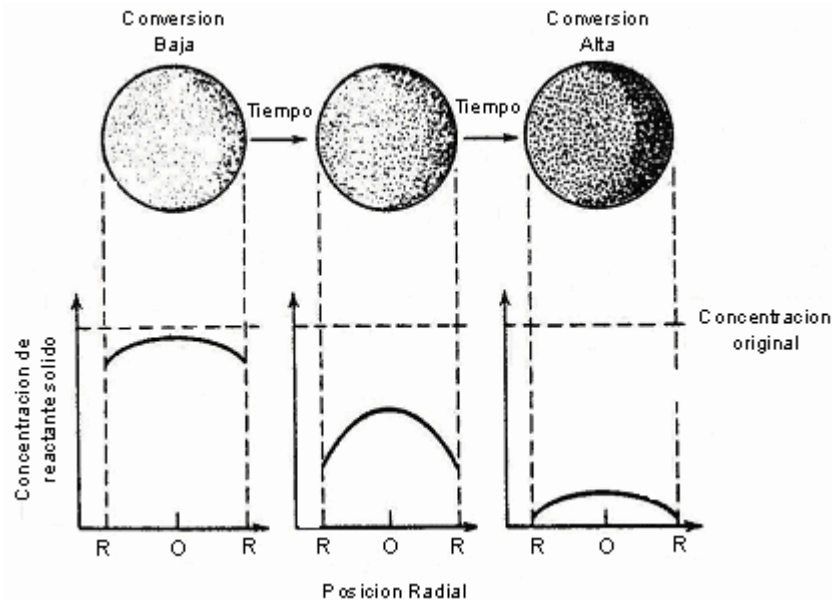


Fig.2.6 De acuerdo con el modelo de conversión progresiva la reacción se efectúa de modo continuo en toda la partícula sólida

Comparación de los modelos y la operación real

Al cortar y examinar la sección transversal de las partículas que han reaccionado parcialmente, en general se encuentra material sólido que no ha reaccionado, rodeado de una capa de cenizas. El contorno de este núcleo que no ha reaccionado puede no estar siempre tan perfectamente bien definido como se representa en el modelo; sin embargo la observación de un elevado número de casos, indica que la mayor parte de las veces, el modelo del núcleo sin reaccionar se ajusta mejor al comportamiento real que el modelo de conversión progresiva.

2.5 Mecanismos de Control:

Para comprender la cinética de reducción es necesario explicar los mecanismos mediante los cuales los minerales o materiales sintéticos son convertidos a estado metálico. Para la reducción de óxidos de hierro estos mecanismos son complejos, debido a que el óxido debe pasar a través de una serie de etapas antes de completarse la conversión. La etapa más lenta en el proceso determina la velocidad total de reacción y se denomina como la etapa controlante de velocidad.

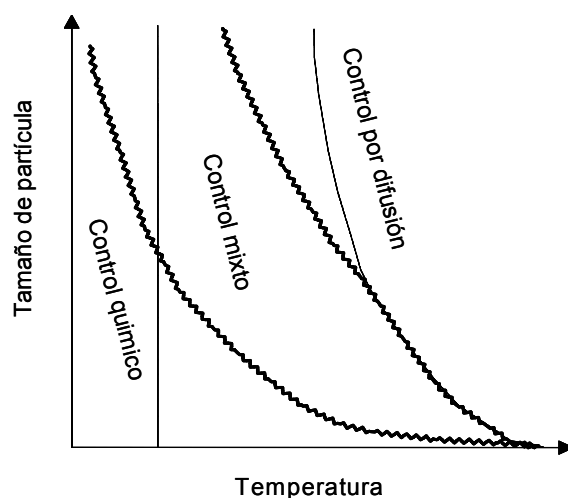


Fig. 2.7 Representación de cómo la temperatura y el tamaño del partícula determinan el paso para controlar la velocidad en reacciones gas-sólido.

La Figura 2.7 es una representación esquemática de cómo dos factores temperatura y tamaño de partícula o masa del sólido puede determinar la velocidad que controla el proceso de reacción^[2]. También esta Figura sirve para resumir nuestro conocimiento de la reacción entre el gas y el sólido, bajo condiciones donde la transferencia de las moléculas de gas en los sitios de reacción dentro del sólido es superficial, si el tamaño de partícula es pequeño, es razonable esperar que la reacción será controlada por procesos químicos bajo condiciones donde procesos químicos son adecuados. A elevadas temperaturas se supone un control por difusión y entre los dos extremos hay una región de control mixto.

La Figura 2.7 también señala las dos complicaciones encontradas en las reacciones gas-sólido. Varias reacciones gas sólido implican la nucleación de una segunda fase sólida, principalmente a bajas temperaturas, estos procesos de nucleación son lo suficientemente lentos para tomar una fracción del tiempo total de la reacción del sólido aun a temperaturas por debajo de sus puntos de fusión los sólidos más porosos experimentan sinterización. Una reacción entre un gas y un sólido denso o poroso y produciendo un sólido poroso, puede la velocidad de reacción ser afectada por sinterización si el proceso se lleva a cabo a altas temperaturas. Los fenómenos de sinterización y nucleación no son bien entendidos y consecuentemente nuestro conocimiento de la cinética de las reacciones gas-sólido.

Control por difusión a través de la película gaseosa:

Cuando la etapa controlante es la resistencia de la película gaseosa, el perfil de concentración del reactante A en fase gaseosa será el representado en la Figura 2.8.

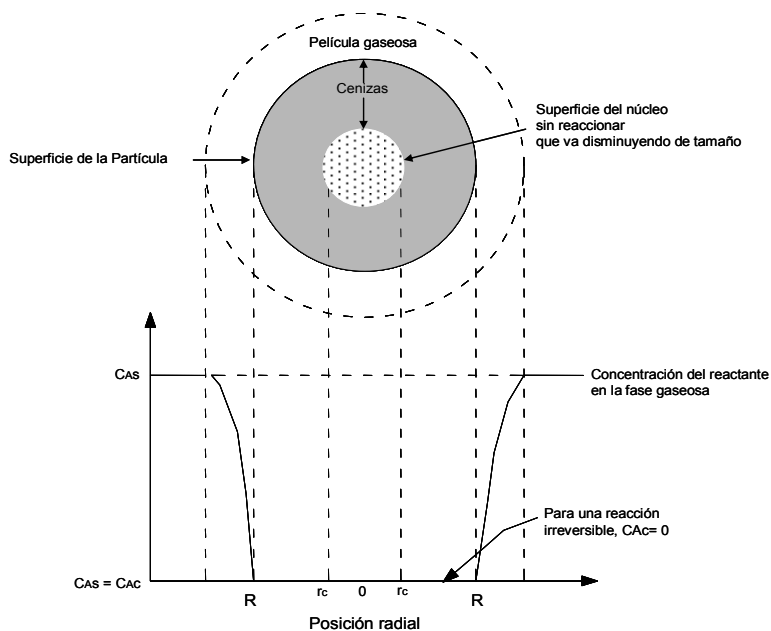


Fig. 2.8 Representación de una partícula reactante cuando la difusión a través de la película gaseosa es la resistencia controlante

En esta Figura observamos que no existe reactante en la superficie; por lo tanto, el potencial de concentración $C_{Ag} - C_{As}$ es constante durante el curso de la reacción. Como es conveniente deducir las ecuaciones cinéticas basándonos en la superficie disponible, se efectúan los cálculos con referencia a la superficie exterior constante de la partícula, S_{ex} . Teniendo en cuenta que, por la estequiometría de las ecuaciones^[1].

$A(\text{fluido}) - bB(\text{sólido}) \rightarrow \text{Productos Fluidos, Productos Sólidos, Productos Fluidos y Sólidos}$, $dN_B = d bN_A$, podemos escribir

$$-\frac{1}{S_{ex}} \frac{dN_B}{dt} = -\frac{1}{4\pi R^2} = -\frac{b}{4\pi R^2} \frac{dN_A}{dt} = bk_g (C_{Ag} - C_{As}) = bk_g C_{Ag} \quad (6)$$

= Constante

N_B = Moles del componente B

N_A = Moles del componente A

b = Coeficiente estequiométrico de la sustancia reactante

t = Tiempo

S_{ex} = Superficie

R = Producto de reacción

k_g = Coeficiente de transporte de materia

C_{Ag} = Concentración del componente A en fase gaseosa

C_{As} = Concentración del componente A en la superficie

Si designamos por ρ_B a la densidad molar de B en el sólido, y por V al volumen de una partícula, la cantidad de B presente en una partícula es:

$$N_B = \rho_B V = \left(\frac{\text{moles B}}{\text{cm}^3 \text{ sólido}} \right) (\text{cm}^3 \text{ sólido}) \quad (7)$$

La disminución del volumen o del radio del núcleo sin reaccionar que corresponde a la desaparición de dN_B moles de sólido reactante o de dN_A moles de fluido reactante viene dada por:

$$-dN_B = -bdN_A = -\rho_B dV = -\rho_B d\left(\frac{4}{3}\pi r_c^3\right) = -4\pi\rho_B r_c^2 dr_c \quad (8)$$

Sustituyendo la Ec. (8) en la Ec. (6) se obtiene la velocidad de reacción en función de la disminución del radio del núcleo sin reaccionar, o sea:

$$-\frac{1}{S_{ex}} \frac{dN_B}{dt} = -\frac{\rho_B r_c^2}{R^2} \frac{dr_c}{dt} = bk_g C_{Ag} \quad (9)$$

En la que K_g es el coeficiente de transporte de materia entre el fluido y la partícula; efectuando operaciones e integrando se deduce una expresión entre el tiempo y el radio del núcleo sin reaccionar, es decir:

$$-\frac{\rho_B}{R^2} \int_R^{r_c} r_c^2 dr_c = bk_g C_{Ag} \int_0^t dt \quad (10)$$

o bien

$$t = \frac{\rho_B R}{3bk_g C_{Ag}} \left[1 - \left(\frac{r_c}{R}\right)^3 \right] \quad (11)$$

Designando por τ al tiempo necesario para la reacción completa de una partícula y haciendo $r_c = 0$ en la ecuación (11) resulta:

$$\tau = \frac{\rho_B R}{bk_g C_{Ag}} \quad (12)$$

El radio del núcleo sin reaccionar en función del tiempo fraccional, referido a la conversión completa, se calcula combinando las ecuaciones Ec. (11) y Ec. (12), o sea:

$$\frac{t}{\tau} = 1 - \left(\frac{r_c}{R} \right)^3 \quad (13)$$

Que también puede escribirse en función de la conversión fraccional, recordando que:

$$1 - X_B = \left(\frac{\text{Volumen del núcleo sin reaccionar}}{\text{Volumen total de partícula}} \right) = \frac{\frac{4}{3}\pi r_c^3}{\frac{4}{3}\pi R^3} = \left(\frac{r_c}{R} \right)^3 \quad (14)$$

Por lo tanto

$$\frac{t}{\tau} = 1 - \left(\frac{r_c}{R} \right)^3 = X_B \quad (15)$$

Obtenemos así la relación entre el tiempo, el radio y la conversión.

Control por difusión a través de la capa de cenizas:

En la Figura 2.9 se representa el caso en que la difusión a través de la ceniza controla la velocidad de reacción. Para deducir una expresión entre el tiempo y el radio, del tipo de la Ec. (11) para la resistencia de la película, se efectúa un análisis en dos etapas: primero consideremos una partícula que ha reaccionado parcialmente, escribiendo las relaciones de flujo para este caso; después aplicamos este tipo de relación a todos los valores de r_c , es decir integramos r_c entre R y 0 ^[1].

Consideremos una partícula que ha reaccionado parcialmente, como se representa en la Figura 2.9 tanto el reactante A como la superficie límite del núcleo

que no ha reaccionado, se desplazaran hacia el centro de la partícula, pero la disminución del núcleo que no ha reaccionado en unas 1000 veces menor que la velocidad de desplazamiento de A hacia la zona sin reaccionar; la relación entre estas velocidades es aproximadamente igual a la relación entre las densidades del sólido y del gas. Por consiguiente, en todo momento puede suponerse que el núcleo sin reaccionar permanece estacionario por lo que respecta al gradiente de concentración de A en la ceniza^[1]. Esta hipótesis de condiciones estacionarias para la difusión de A en cualquier instante y para cualquier radio del núcleo sin reaccionar, permite una gran simplificación en el planteamiento matemático indicado a continuación. De acuerdo con esta hipótesis, la velocidad de reacción de A, en cualquier instante, viene dada por su velocidad de difusión hacia la superficie de reacción, es decir^[1]:

$$-\frac{dN_A}{dt} = 4\pi r^2 Q_A = 4\pi R^2 Q_{As} = 4\pi r_c^2 Q_{Ac} \quad (16)$$

Donde:

N_A = Moles del componente A

r = Posición radial dentro de una partícula

Q_A = Flujo de materia del reactante A

Q_{As} = Flujo de materia del reactante A en la superficie

Q_{Ac} = Flujo de materia del reactante A en el núcleo sin reaccionar

Por conveniencia, admitimos que el flujo de A a través de la capa de cenizas se expresa por la ley de interdifusión equimolar de Fick, aunque conducirían al mismo resultado otras expresiones de la difusión.^[1] Por consiguiente, recordando que tanto Q_A como dC_A/dr son positivos, tenemos

$$Q_A = D_e \frac{dC_A}{dr} \quad (17)$$

Donde \mathcal{D}_e es el coeficiente de difusión efectiva del reactante gaseoso en la capa de cenizas ó capa producto.

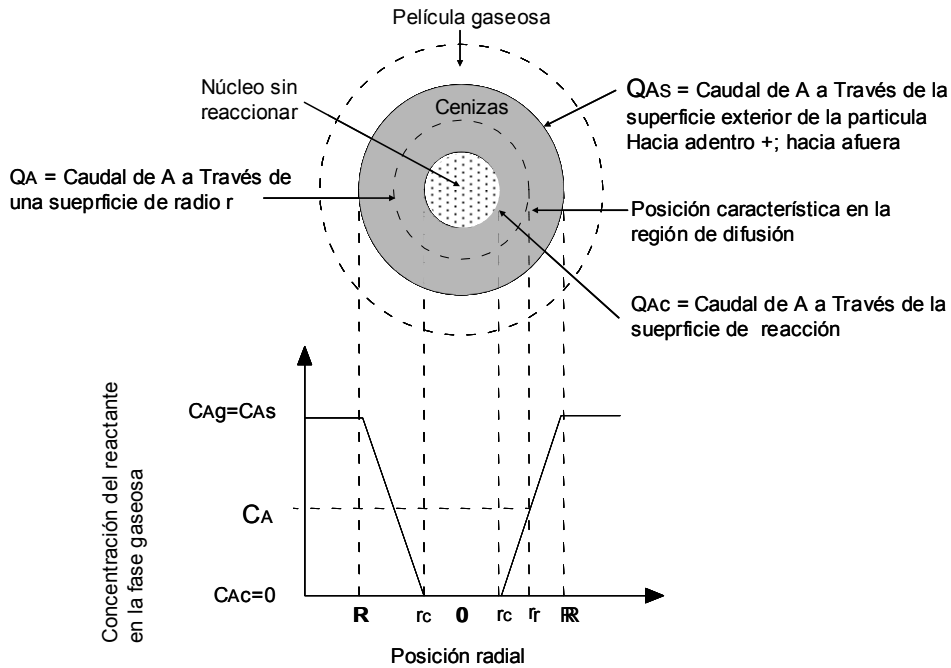


Fig.2.9 Representación de una partícula reactante cuando la difusión a través de las cenizas es la resistencia controlante

Frecuentemente resulta difícil asignar previamente un valor a esta magnitud, debido a que las propiedades de las cenizas (por ejemplo, sus características de sinterización) pueden variar sensiblemente a causa de pequeñas cantidades de impurezas en el sólido, y debido también a las variaciones en el entorno de las partículas, combinando las Ec. (16) y Ec. (17) obtenemos para cualquier radio r :

$$-\frac{dN_A}{dt} = 4\pi r^2 \mathcal{D}_e \frac{dC_A}{dr} \quad (18)$$

Integrando a lo largo de la capa de ceniza desde R hasta r_c , resulta:

$$-\frac{dN_A}{dt} \int_R^{r_c} \frac{dr}{r^2} = 4\pi \mathcal{D}_e \int_{C_{Ag}=C_{As}}^{C_{Ag}=0} dC_A \quad (19)$$

$$-\frac{dN_A}{dt} \left(\frac{1}{r_c} - \frac{1}{R} \right) = 4\pi \mathcal{D}_e C_{Ag} \quad (20)$$

Esta expresión representa las condiciones de una partícula reactante en cualquier momento.

En la segunda parte del análisis consideraremos la variación del tamaño del núcleo sin reaccionar, dN_A/dt , es constante, sin embargo, a medida que el núcleo disminuye, la capa de ceniza será mayor originando una disminución de la velocidad de difusión de A. En consecuencia, la integración de la Ec. (20) con respecto al tiempo y a otras variables, conducirá a las relaciones buscadas. Como esta ecuación cinética contiene tres variables: t, N_A y r_c a de eliminarse una de ellas o ponerse en función de las otras dos antes de efectuarse la integración^[1]. Del mismo modo que para la difusión en película, expresamos N_A en función de r_c ; esta relación viene dada por la Ec.(8), que sustituida en la ecuación (20), y separando variables e integrando conduce a:

$$-\rho_B \int_{r_c=R}^{r_c} \left(\frac{1}{rc} - \frac{1}{R} \right) r_c^2 dr_c = b \mathcal{D}_e C_{Ag} \int_0^t dt \quad (21)$$

$$t = \frac{\rho_B R^2}{6bDeC_{Ag}} \left[1 - 3 \left(\frac{r_c}{r} \right)^2 + 2 \left(\frac{r_c}{R} \right)^3 \right] \quad (22)$$

El tiempo necesario para la conversión completa de una partícula se obtiene cuando $r_c=0$, o sea:

$$\tau = \frac{\rho BR^2}{6bDeC_{Ag}} \quad (23)$$

El transcurso de la reacción, en función del tiempo necesario para la conversión completa, se calcula dividiendo la Ec.(22) y Ec.(23) o sea:

$$\frac{t}{\tau} = 1 - 3\left(\frac{r_c}{R}\right)^2 + 2\left(\frac{r_c}{R}\right)^3 \quad (24)$$

que, en función de la conversión fraccional dada por la Ec. (14), resulta:

$$\frac{t}{\tau} = 1 - 3(1 - X_B)^{2/3} + 2(1 - X_B) \quad (25)$$

Estos resultados están representados gráficamente en las figuras 2.10 y 2.11

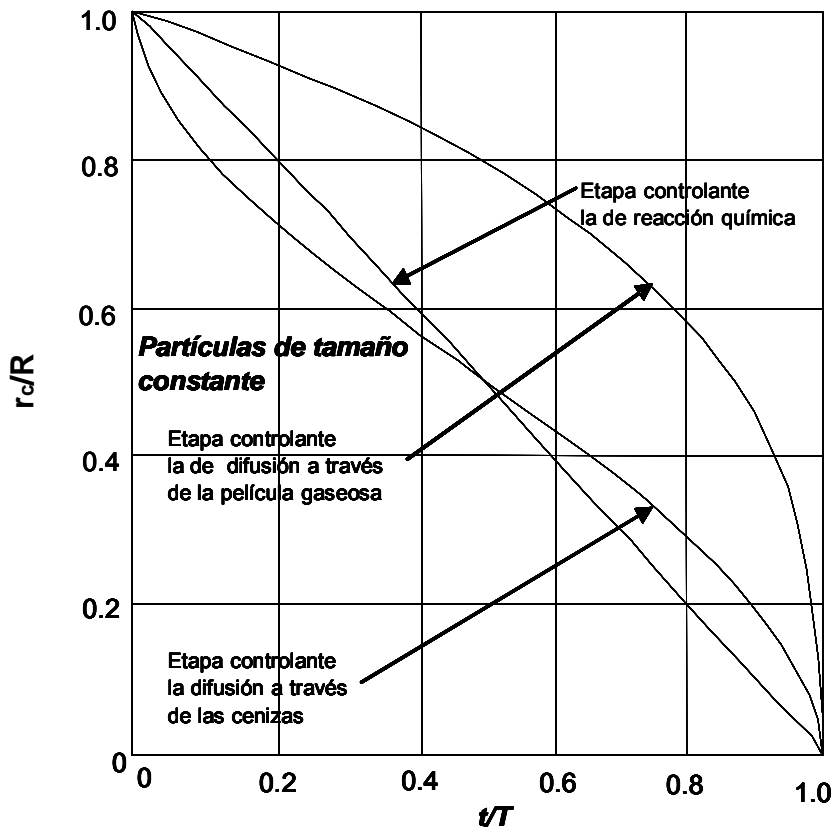


Fig. 2.10 transcurso de la reacción de una partícula esférica con el fluido de los alrededores en función del tiempo necesario para la conversión completa

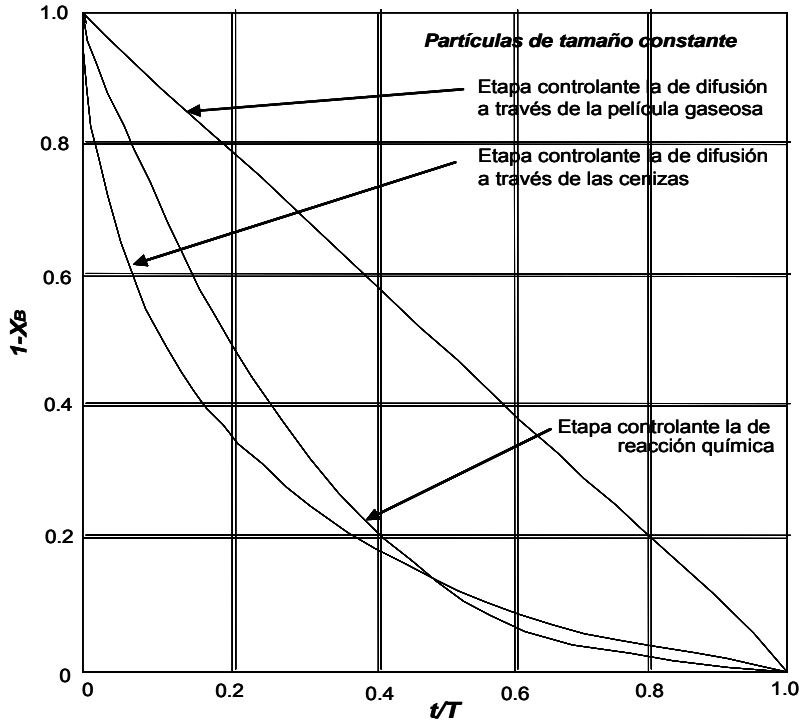


Fig. 2.11 transcurso de la reacción de una partícula esférica con el fluido de los alrededores en función del tiempo necesario para la conversión completa

Control por Reacción Química:

La Figura 2.12 representa los gradientes de concentración dentro de una partícula cuando la etapa controlante es la de reacción química

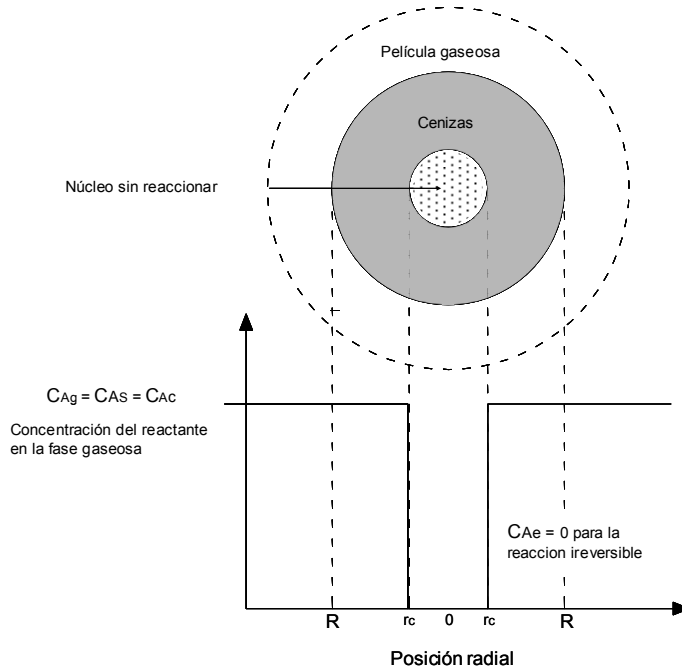


Fig. 2.12 Imagen mostrando una partícula reactante cuando la reacción química es la etapa controlante en el caso de la reacción $\text{A(g)} + \text{bB(s)} \rightarrow \text{productos}$

Como el transcurso de la reacción es independiente de la presencia de cualquier capa de ceniza, la cantidad de sustancia reactante es proporcional a la superficie disponible del núcleo sin reaccionar^[1]. Por consiguiente, la velocidad de reacción, basada en la unidad de superficie del núcleo sin reaccionar, para la estequiometria de las ecuaciones A(fluido) - bB(sólido → Productos Fluidos, Productos Sólidos, Productos Fluidos y Sólidos, resulta:

$$-\frac{1}{4\pi r_c^2} \frac{dN_B}{dt} = -\frac{b}{4\pi r_c^2} \frac{dN_A}{dt} = bk_s C_{Ag} \quad (26)$$

Donde k_s es el coeficiente cinético de primer orden para la reacción en la superficie. Escribiendo N_B en función de la disminución del radio, dada por la Ec. (8),

$$-\frac{1}{4\pi r_c^2} \rho_B 4\pi r_c^2 \frac{dr_c}{dt} = -\rho_B \frac{dr_c}{dt} = bK_s C_{As} \quad (27)$$

Que por integración da:

$$-\rho_B \int_R^{r_c} dr_c = bK_s C_{Ag} \int_0^t dt \quad (28)$$

o

$$t = \frac{\rho_B}{bK_s C_{Ag}} (R - r_c) \quad (29)$$

El tiempo τ necesario para la reacción completa se obtiene cuando r_c = 0, o sea:

$$\tau = \frac{\rho_B R}{bK_s C_{Ag}} \quad (30)$$

La disminución del radio o el aumento de la conversión fraccional de la partícula en función de τ se calcula por combinación de la Ec. (29) y Ec. (30) es decir:

$$\frac{t}{\tau} = 1 - \frac{r_c}{R} = 1 - (1 - X_B)^{1/8} \quad (31)$$

2.6 Reducción de Sistemas Ag_2O , MoO_3 y Mezclas de Ambos Óxidos:

La reducibilidad de polvos de óxido de plata, trióxido de molibdeno y mezclas de estos dos óxidos se puede llevar a cabo experimentalmente por el método termogravimétrico utilizando hidrógeno como gas reductor el cual pasa a través de los óxidos durante un tiempo determinado a temperatura constante en el caso de reducción isotérmica, la facilidad con que el oxígeno es removido del compuesto por reacciones gas sólido depende de varias propiedades tales como pureza del compuesto composición química del gas reductor, tamaño de partícula, estructura cristalina, morfología, temperatura, presión y tiempo de residencia; la eliminación de oxígeno se mide por la pérdida de peso de la muestra y se grafica el porcentaje perdido en peso (porcentaje de reducción) en función del tiempo y se obtienen cantidades de reducción.

Como se sabe la termodinámica proporciona las bases, para saber si se puede efectuar la reducción, pero no nos informa acerca de la rapidez del proceso. Por ejemplo, para entender la cinética de reducción de óxidos no ferrosos es necesario explicar los mecanismos mediante los cuales estos óxidos son convertidos a estado metálico, estos mecanismos son un tanto complejos debido a que el óxido debe pasar a través de una serie de etapas o reacciones intermedias antes de completarse el proceso de conversión.

La reducción del óxido de plata y trióxido de molibdeno con hidrogeno se lleva a cabo de acuerdo a las siguientes reacciones:



La reducción del Ag_2O se lleva a cabo en una sola etapa como se observa en la Reacción (32).

Para el caso de la reducción de MoO_3 , ha sido estudiada por varios investigadores^[7] ya que este sistema es de mucha importante para la industria relacionada con este campo.

Donald^[7] y colaboradores estudiaron la reducción del óxido de molibdeno con hidrogeno en un rango de temperatura de 573 a 773 K encontrando la presencia de subóxidos intermedios como el MoO_2 antes de llegar a la fase metálica.

Orehotsky^[7] estudio por separado la cinética de reducción con hidrogeno con cama de polvo estática de MoO_3 a MoO_2 y de MoO_2 a Mo metálico el rango de temperaturas que utilizo fue de 732 a 877 K y de 686 a 1083 K, respectivamente. Estos autores reportan energías de activación alrededor de 70 kJ/mol para ambos procesos.

Para reducir las mezclas mecánicas de óxidos de plata y molibdeno se llevan a cabo condiciones no isotérmicas debido a que la reducción del Ag_2O y MoO_3 se realizan a temperaturas muy diferentes. En la reducción no isotérmica la cantidad de flujo de calor esta siempre cambiando y no se guarda un equilibrio termodinámico constante en función de la temperatura, por lo que, teóricamente el

mecanismo no este controlado por un régimen simple. Sin embargo, de acuerdo con los principios establecidos en la bibliografía para el tratamiento de datos cinéticos no isotérmicos se puede considerar un solo mecanismo controlante de la reacción para cada caso experimental.

En un ciclo de calentamiento no isotérmico la temperatura aumenta conforme transcurre el tiempo induciendo un aumento en el grado de reducción. Las curvas de reducción presentan diferencias en la pendiente al inicio y al final del proceso estos cambios son más evidentes cuando se utilizan bajas velocidades de calentamiento. Estos cambios en la pendiente pueden indicar reacciones secuenciales que se presentan en el proceso.

Termodinámica de las reacciones:

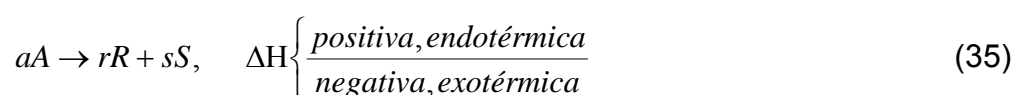
La termodinámica como ciencia, se enfoca a los diversos fenómenos donde interviene la energía y las propiedades relacionadas con la materia, especialmente surge para el tratamiento, análisis y manejo de las leyes de transformación de calor en otras formas de energía como el trabajo^[8].

Esta ciencia es de importancia fundamental para todas las ramas de la ingeniería porque permite la total comprensión de los procesos naturales o industriales, además de ser la herramienta básica para el establecimiento de las relaciones entre los distintos tipos de materia y energía que participan en dichos procesos. Dentro de tales procesos están incluidos todos los relacionados con la obtención de materiales tales como los procesos pirometalúrgicos, cuya principal característica es el manejo del calor como fuente fundamental de energía para el trabajo a altas temperaturas, en este caso, se hace imposible la optimización de estos procesos sin tener como antecedente la base termodinámica^[8].

La Termodinámica suministra dos fuentes importantes de información necesarias para el diseño: el calor desprendido o absorbido durante la reacción y la extensión máxima posible de la misma.

Las reacciones químicas van siempre acompañadas de liberación o absorción de calor, cuya magnitud ha de conocerse para efectuar el diseño adecuado.

Consideremos la Reacción:



El calor de reacción a la temperatura T, es el calor transferido desde los alrededores al sistema reaccionante cuando a moles de A desaparecen para formar r moles de R y s moles de S, suponiendo el sistema a la misma temperatura y presión antes y después de la reacción. Puede calcularse la magnitud de los efectos caloríficos durante la reacción conocidos los calores de reacción, o estimados a partir de datos termodinámicos^[1].

La termodinámica permite también el cálculo de la constante de equilibrio k a partir de la entalpía libre normal G° de las sustancias reaccionantes. Así, para la reacción anterior se tiene:

$$\Delta G^\circ = rG^\circ_R + sG^\circ_S - aG^\circ_A = -RT \ln K \quad (36)$$

Conocida la constante de equilibrio puede estimarse el rendimiento máximo de los productos de reacción.

Para una definición completa de los estados termodinámicos de los productos y los reactantes, también es necesario especificar la presión, si se toma la misma presión para ambos, el calor de reacción es igual al cambio de entalpía;

ésta es la definición más común de calor de reacción. Se puede calcular el calor de cualquier reacción combinando los calores de formación o los calores de combustión de los productos y los reactantes. Por lo tanto la información básica necesaria para calcular los calores de reacción son los calores de formación y de combustión.

Cuando no se cuenta con datos experimentales, existen algunos procedimientos para predecir los calores de reacción. Todos ellos están basados en predicciones de los efectos de las diferencias de estructura química entre los reactantes y los productos. Reid, Prausnitz y Sherwood^[8] han descrito y evaluado los métodos más confiables. Este procedimiento es aplicable a compuestos de carbono, hidrógeno, oxígeno, nitrógeno y los halógenos.

La variación del calor de reacción con la temperatura depende de la diferencia de capacidades caloríficas molares de los productos y los reactantes. La siguiente ecuación relaciona ΔH a cualquier temperatura T con el valor conocido a la temperatura T_0 :

$$\Delta H_T = \Delta H_{T_0} + \int_{T_0}^T \Delta c_p dT \quad (37)$$

En este caso, Δc_p es la diferencia de capacidades caloríficas molares,

$$\Delta c = \sum (N_i c_{p_i})_{prod} - \sum (N_i c_{p_i})_{react} \quad (38)$$

Si se conocen las capacidades caloríficas medias, C_p , para los reactantes y productos en un intervalo de temperatura T_0 a T , no es necesario integrar la Ec. (37) bajo estas condiciones, la relación entre ΔH_T y ΔH_{T_0} es

$$\Delta H_T = \Delta H_{T_0} + \sum (N_i c_{pi})_{prod} (T - T_0) - \sum (N_i c_{pi})_{reac} (T - T_0) \quad (39)$$

Cuando los reactantes y los productos entran y salen de un reactor a temperaturas diferentes, generalmente es más simple no calcular ΔH_T y evaluar directamente la cantidad de energía que se quiere determinar.

Equilibrio químico para una sola reacción. Cuando una reacción se lleva a cabo en el equilibrio la temperatura y la presión permanecen constantes en el sistema y el cambio de energía libre es cero. Estos límites pueden emplearse para desarrollar la siguiente relación entre el cambio de energía libre normal, ΔF° y la constante de equilibrio K .

$$\Delta F^\circ = -R_g T \ln K \quad (40)$$

La variación de energía libre normal ΔF° es la diferencia entre las energías libres de los productos y los reactantes, cuando cada especie se considera en su estado normal. Estos estados normales se seleccionan de tal manera que la evaluación de la energía libre sea lo más simple posible. Por ejemplo, el estado normal para los gases es generalmente el que corresponde a una fugacidad unitaria a la temperatura de la reacción. Si el gas es ideal, este estado normal equivale a 1 atm. de presión^[8].

La constante de equilibrio K se define en términos de las actividades en el equilibrio, a_i , de los reactantes y los productos. Para una reacción general



la constante de equilibrio es:

$$K = \frac{a_c^c a_d^d}{a_A^a a_B^b} \quad (42)$$

Las actividades se refieren a las condiciones de equilibrio en la mezcla reaccionante y se define como la relación de la fugacidad en la mezcla en equilibrio a la del estado normal. ^[10] es decir

$$a_i = \frac{f_i}{f_i^\circ} \quad (43)$$

Para reacciones gaseosas con un estado normal de fugacidad unitaria, la expresión de la constante de equilibrio se transforma en

$$K = \frac{f_c^c f_d^d}{f_A^a f_B^b} \quad (44)$$

Cuando, además, los gases obedecen la ley de los gases ideales, la fugacidad es igual a la presión, y la ec. Se reduce a

$$K = \frac{p_c^c p_d^d}{p_A^a p_B^b} \quad (45)$$

En este caso, presión parcial (P_A) es la presión total P_t multiplicada por la fracción molar del componente en la mezcla (y_A); por ejemplo.

$$p_A = p_t y_A \quad (46)$$

2.7 Reducción de Óxidos Minerales:

La reducibilidad de un mineral puede ser determinada experimentalmente por varios caminos. El ejemplo más simple consiste en suspender de una balanza el mineral y colocarlo en un reactor, el gas reductor se pasa a través de

este durante un tiempo determinado, manteniendo la temperatura constante, la eliminación de oxígeno se mide por la pérdida de peso de la muestra, este se conoce como el método de pérdida de peso^[4].

La reducibilidad es inversamente proporcional al tiempo para llegar a un grado de reducción. Los mecanismos de reducción de los óxidos son diferentes por monóxido de carbono de los obtenidos por la reducción con hidrógeno. Se ha establecido por varios autores que la presencia de hidrógeno en el gas reductor incrementa la capacidad reductora de monóxido de carbono y viceversa pequeñas cantidades de monóxido de carbono en el hidrógeno retardan la velocidad de reducción. Para cualquier composición de gas dada, la velocidad del gas en general se incrementa con la temperatura. A.A. El-Geassy y V. rajakumar^[4] encontraron que la presencia de hidrógeno en la mezcla del gas reductor acelera la reducción y que esta aceleración fue función de la presión de hidrógeno en la mezcla del gas.

Los molibdatos de metales de la primera serie de transición constituyen materiales de gran interés en catálisis heterogénea y en aplicaciones industriales. Aspectos importantes en la química de estos compuestos son su comportamiento térmico, la movilidad del oxígeno de red y la presencia de defectos estructurales. En particular, la fuerza del enlace metal-oxígeno, vinculada al grado de dificultad de remoción del no metal, resulta dependiente de la naturaleza y estructura del compuesto.

Los agentes de reducción más utilizados son el carbono, el monóxido de carbono, hidrógeno o se usan mezclas de hidrógeno y monóxido de carbono. Los diagramas de energía libre para óxidos son las bases para entender las reacciones de reducción como se muestra en la Fig. 2.13, los puntos principales son los siguientes.

- 1).- La interacción de la línea del CO con las líneas de los otros óxidos muestran la temperatura teórica a la cual estos óxidos son reducidos completamente por carbono.
- 2).- El monóxido de carbono puede reducir todos los óxidos cerca de la línea de CO_2 .
- 3).- El hidrogeno puede reducir todos los óxidos cerca de la líneas de H_2O .

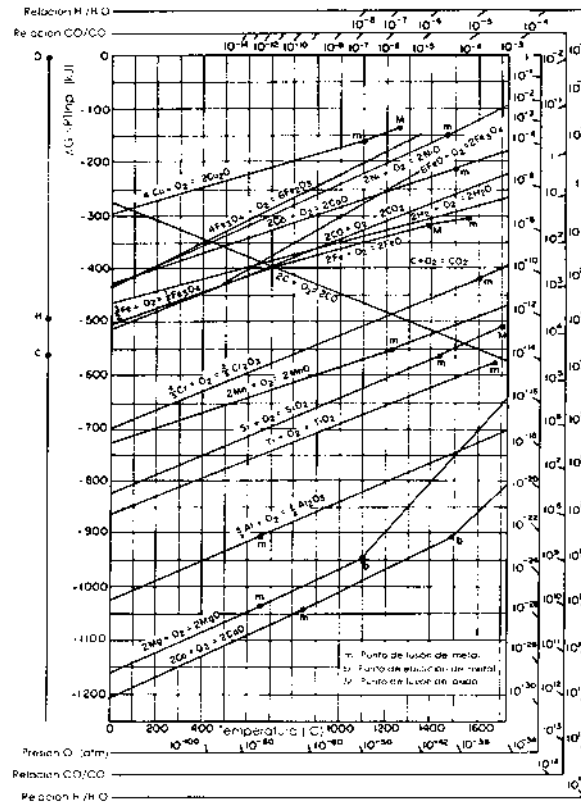


Fig. 2.13 Diagrama de Ellingham

La termodinámica de los óxidos trata principalmente del equilibrio entre estos óxidos y los gases reductores debido a que por medio del cambio de la energía libre podemos conocer el sentido de la reacción química, sin conocer la velocidad a la que se llevara a cabo.

Reducción empleando hidrogeno (H_2)

La reducción de óxidos de hierro mediante hidrogeno es muy parecida a la reducción con CO, la reducción toma lugar en tres etapas a temperaturas por encima de $560\text{ }^\circ\text{C}$ y dos etapas por debajo de esta temperatura.^[2,4]

Las reacciones involucradas son:



La constante de equilibrio para cada una de estas reacciones esta dada por:

$$K = \left(\frac{P_{\text{H}_2\text{O}}}{P_{\text{H}_2}} \right)_{\text{equil}} \quad (51)$$

La constante de equilibrio, las relaciones $\text{H}_2\text{O}/\text{H}_2$ y las composiciones de gas en equilibrio se pueden calcular en la misma forma que en la reducción con CO.

De la misma forma para la construcción del diagrama de estabilidad de fases se necesita calcular los valores de la energía estándar para cada reacción, y así poder determinar la composición de la fase gaseosa en equilibrio.^[2]

Los óxidos no ferrosos reducidos con hidrógeno mas importantes a nivel industrial son el MoO_3 y WO_3 ambos son volátiles a altas temperaturas. Sin embargo la reducción se lleva a cabo en dos etapas.

La primera etapa se lleva a cabo a baja temperatura para obtener un óxido no volátil triturado, molido y entonces más adelante reducido a metal a altas temperaturas.^[10]

Como se muestra en las siguientes reacciones.

ReaccionesTemperatura*Reducción con monóxido de carbono (CO) y empleando mezclas (CO/H₂)*

La reducción con monóxido de carbono y las mezclas de hidrogeno con monóxido de carbono se utiliza principalmente para óxidos de hierro.

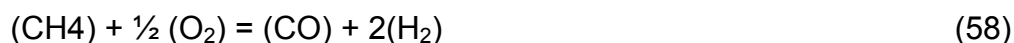
La composición de los gases de reducción puede cambiar mucho con respecto a la reducción de CO/ H₂ dependiendo de la fuente de o el método de manufactura del gas reductor. Los gases de reducción elaborados por reformado del gas natural son muy usados para la reducción directa. El reformado del gas se puede lograr mediante las reacciones siguientes^[4].



$$\Delta G^\circ_T = -25,478 - 195.252 T \quad (\text{J/mol})$$



$$\Delta G^\circ_T = 221,914 - 251.101 T \quad (\text{J/mol})$$



$$\Delta G^\circ_T = -25,478 - 195.252 T \quad (\text{J/mol})$$

El metano es el hidrocarburo más común del gas natural y es usado para ilustrar el reformado del gas. También se preparan mezclas de CO-H₂ en donde

se presentan reacciones similares anteriores empleando aceite combustible o bien por la reacción de vapor de agua al hacerla pasar sobre carbón al rojo vivo. Este sistema es más complejo no solamente porque las reacciones no son restringidas a ser entre sólido-gas sino también en la fase gas. Termodinámicamente se requiere que cuando un sistema este en equilibrio, todas las partes de este sistema lo estén también.

Sin embargo cuando la relación $P_{\text{CO}_2} / P_{\text{CO}}$ esta en equilibrio con una fase sólida, también esta en equilibrio con una composición definida de hidrogeno y vapor de agua según la reacción^[4].



$$K = \frac{P_{\text{CO}} * P_{\text{H}_2\text{O}}}{P_{\text{CO}_2} * P_{\text{H}_2}} \quad (60)$$

En Donde:

- K = Constante de equilibrio de la reacción
- p_{CO} = Presión parcial de monóxido de carbono
- p_{CO_2} = Presión parcial de dióxido de carbono
- $p_{\text{H}_2\text{O}}$ = Presión Parcial del vapor de Agua
- p_{H_2} = Presión parcial de hidrogeno

CAPITULO III.- DESARROLLO EXPERIMENTAL

El trabajo experimental consistió primeramente en obtener mezclas mecánicas homogéneas de óxido de plata y trióxido de molibdeno por medio de molienda mecánica, después de la molienda mecánica se realizaron análisis de tamaño de partícula y se llevó a cabo la caracterización de los productos obtenidos por difracción de rayos-x y microscopía electrónica de barrido. El objetivo de obtener mezclas mecánicas de los óxidos antes mencionados fue para utilizarlos como precursores y así desarrollar la parte experimental del proyecto que trata "cinética de reducción de mezclas mecánicas de óxidos de plata y molibdeno empleando hidrogeno". Para entender mejor los mecanismos de reducción primeramente se realizaron experimentos isotérmicos de las materias primas en un rango de temperaturas de 348 a 398 K para el Ag_2O , y de 893 a 953 K para el MoO_3 utilizando incrementos de temperatura de 15K.

En el caso de las mezclas $\text{Ag}_2\text{O-MoO}_3$ se realizaron experimentos no isotérmicos desde temperatura ambiente hasta 963 K con una velocidad de calentamiento de 11 K/min, en una atmósfera de hidrogeno. Para llevar a cabo los estudios cinéticos de reducción se utilizó una balanza termogravimétrica la cual registra el cambio de peso a medida en que la reacción progresa.

3.1 Reactivos:

En la Tabla 3.1 se muestran los reactivos, la pureza de los mismos, y los gases utilizados en la síntesis de las mezclas mecánicas así como también la empresa proveedora de dichos reactivos y gases empleados en los estudios de reducción.

Tabla 3.1 Especificaciones de las materias primas.

REACTIVO	PUREZA	PROVEEDOR
Ag ₂ O	99.00	Aldrich
MoO ₃	99.50	Merck
Hidrogeno	99.99	Praxair
Argón	99.99	Praxair

3.2 Preparación de las Mezclas Mecánicas de Ag₂O-MoO₃:

Para la molienda mecánica de los óxidos de plata y molibdeno se utilizó un equipo espectro mill (marca Chemplex modelo 1111). El material del contenedor y de las bolas de molienda fue de acero al carbono. La relación de la masa de muestra a la masa de las bolas fue de 1:10. Generalmente, fueron colocados 4 gramos de muestra en los contenedores y cada corrida tuvo una duración de 5 hrs. El proceso de molienda se interrumpió cada hora por intervalos de 20 minutos para evitar un sobre calentamiento tanto de los contenedores como del aparato espectro mill II. Previo a la molienda mecánica, los contenedores se les dio una limpieza usando 20 ml de alcohol etílico, mientras que los polvos fueron secados en una mufla para remover la humedad y tener la seguridad de que el peso fuera lo mas preciso. Una vez que se tuvieron las muestras libres de humedad se pesaron las cantidades requeridas para obtener las mezclas Ag₂O-MoO₃ con las siguientes relaciones molares: 1:1, 1:2; 1:4.

Para obtener los pesos requeridos de cada óxido, se partió de los pesos atómicos de cada elemento involucrado como se muestran en la Tabla 3.2

Tabla 3.2 Relación de pesos atómicos utilizados para los cálculos estequimetricos

ELEMENTO	PESO ATÓMICO (g/mol)
Plata	107.87
Molibdeno	95.94
Oxigeno	15.999

Después se obtuvieron los pesos moleculares de los compuestos y mezclas involucrados como se observa en la Tabla 3.3

Tabla 3.3 Relación de pesos moleculares de los compuestos incluyendo los moles por compuesto

COMPUESTO	PESO MOLECULAR (g/mol)
Ag ₂ O	231.739
MoO ₃	143.937
Ag ₂ O-MoO ₃	375.676
Ag ₂ O-2MoO ₃	519.613
Ag ₂ O-4MoO ₃	807.487

Para calcular las cantidades requeridas de Ag₂O para lograr 4 gramos de la mezcla de óxidos deseada se utilizó la siguiente formula general.

$$m_{Ag_2O} = \frac{(PM_{Ag_2O})}{PM_x} m_{total} \quad (61)$$

Donde:

m_{Ag_2O} = masa del óxido de biplata

PM_{Ag_2O} = peso molecular del oxido de biplata

PM_x = peso molecular de la mezcla de óxidos deseada

m_{total} = masa total de la mezcla de óxidos = 4 gramos

La Tabla 3.4 resume las cantidades obtenidas a partir de la ecuación anterior.

Tabla 3.4 Cantidad de los reactivos utilizados para cada reacción.

Ag ₂ O Gramos	MoO ₃ Gramos	Mezcla (4 gramos)
2.467	1.533	Ag ₂ O-MoO ₃
1.784	2.216	Ag ₂ O-2MoO ₃
1.148	2.852	Ag ₂ O-4MoO ₃

3.3 Análisis por Difracción de Rayos - x de las Materias Primas y las Mezclas de Ag_2O con MoO_3 :

Se utilizó un equipo de difracción de rayos X marca Siemens Modelo D5000, donde se midieron las intensidades y los ángulos de los rayos X difractados por los cristales de las muestras y fueron comparados con los patrones de referencia para poder determinar las fases presentes tanto en los polvos precursores como en los productos obtenidos después de la reducción. Se utilizó radiación de $\text{CuK}\alpha_1$ ($\lambda = 1.541$).

3.4 Análisis de Tamaño de Partícula:

Para conocer la distribución del tamaño de partícula de los polvos molidos mecánicamente, se aplicó la técnica de sedimentación utilizando un analizador de partícula automático tipo centrífugo marca HORIBA.

En este método, el tamaño de la partícula se estima de acuerdo a la tasa a la que se asienta una partícula en un fluido. Las partículas que se asientan alcanzan una velocidad terminal que depende del tamaño y de la viscosidad del fluido, por lo tanto el tamaño puede ser determinado a partir de la velocidad de asentamiento. En este método se asume que la partícula tiene forma esférica y por lo tanto solo es necesario determinar un parámetro, el diámetro, para medir el tamaño de la partícula.

3.5 Cálculos termodinámicos:

El estudio termodinámico de una reacción química no solamente suministra información sobre la viabilidad de la misma, sino que aporta datos de gran interés para el conocimiento general del sistema.

La determinación del calor de reacción y de la conversión de equilibrio son etapas previas fundamentales en cualquier estudio de una reacción química.

La termodinámica permite conocer y verificar las reacciones, que se llevan a cabo al disminuir la energía libre del sistema. Conociendo esto es evidente que las reacciones no pueden producirse espontáneamente si van acompañadas de un aumento de energía libre.

El ΔG es directamente proporcional a la cantidad de sustancia que se produce o reacciona. Por otro lado, la termodinámica permite también el cálculo de la constante de equilibrio (k), si la magnitud del valor de k es muy grande la reacción es potencialmente irreversible.

En la Tablas 3.5, 3.6 y 3.7 se muestran los valores obtenidos de ΔG y k de las reacciones de reducción de los óxidos de plata y molibdeno con hidrogeno. Para las mezclas mecánicas no se pudieron realizar los cálculos debido a que no se encontró en la literatura disponible la información termodinámica de los compuestos formados entre Ag₂O y MoO₃.

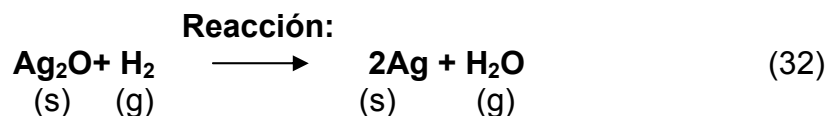


Tabla 3.5 Valores de ΔG y K para la Reacción (32).

Temperatura (K)	ΔG (J)	Keq
398	-223216.7	6.9176E+28

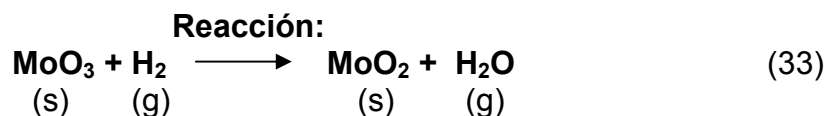


Tabla 3.6 Valores de ΔG y K para la Reacción (33).

Temperatura (K)	ΔG (J)	keq
923	-100090.1	7.0700E+05

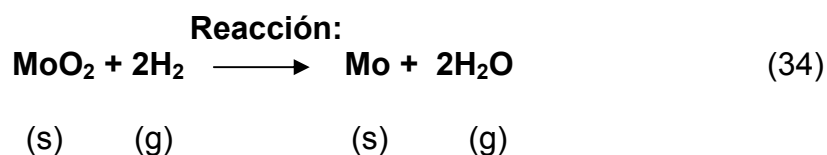


Tabla 3.7 Valores de ΔG y K para la Reacción (34).

Temperatura (K)	ΔG (J)	keq
923	8412.5	3.7719E-02

3.6 Sistema Termogravimétrico:

El sistema consiste de una microbalanza marca Mettler Toledo modelo TGA/SDTA 581e la cual es controlada por una PC a través de una interfase. Por medio de un software se programa el procedimiento experimental el cual consiste en introducir las condiciones experimentales del ciclo térmico tales como temperatura inicial y final, velocidad de calentamiento, gas de protección y gas de reacción así como los tiempos en cada uno de los segmentos del ciclo térmico. La Figura 3.1 muestra el reactor (Balanza Termogravimétrica) utilizado en los experimentos de reducción.



Fig. 3.1 Balanza Termogravimétrica modelo Mettler Toledo

La balanza registra los cambios de peso de una muestra a través de un rango determinado de temperaturas y bajo atmósferas experimentales específicas. Por ejemplo, la temperatura del horno sigue un perfil previamente establecido, y los gases de entrada siguen una secuencia especificada de apertura y cierre la cual es definida por el usuario mediante un programa inicial.

Para regular los flujos de los gases de entrada se utilizó un equipo controlador de flujo masico (MF), marca MKS tipo 47D con cuatro controladores MKS tipo 1179, el cual ha sido configurado por el fabricante de acuerdo a las características de cada gas.

Para llevar un estricto control en los gases de entrada al reactor se cuenta con los siguientes controladores de flujo.

- * Flujometro para el Hidrogeno (capacidad máxima $1000 \text{ cm}^3\text{min}^{-1}$)
- * Flujometro para el Argón (capacidad máxima $1000 \text{ cm}^3\text{min}^{-1}$)

3.7 Experimentos de Reducción:

A continuación en la Figura 3.2 se describe la metodología utilizada para realizar los experimentos de reducción y estudios cinéticos posteriores.

Con el fin de entender de manera más clara los mecanismos de reacción de las mezclas $\text{Ag}_2\text{O}/\text{MoO}_3$, primeramente se realizaron experimentos de reducción isotérmicos por separado de las materias primas (óxido de plata y trióxido de molibdeno), debido a que la reducción del MoO_3 y Ag_2O se llevan a cabo en rangos de temperatura muy diferentes.

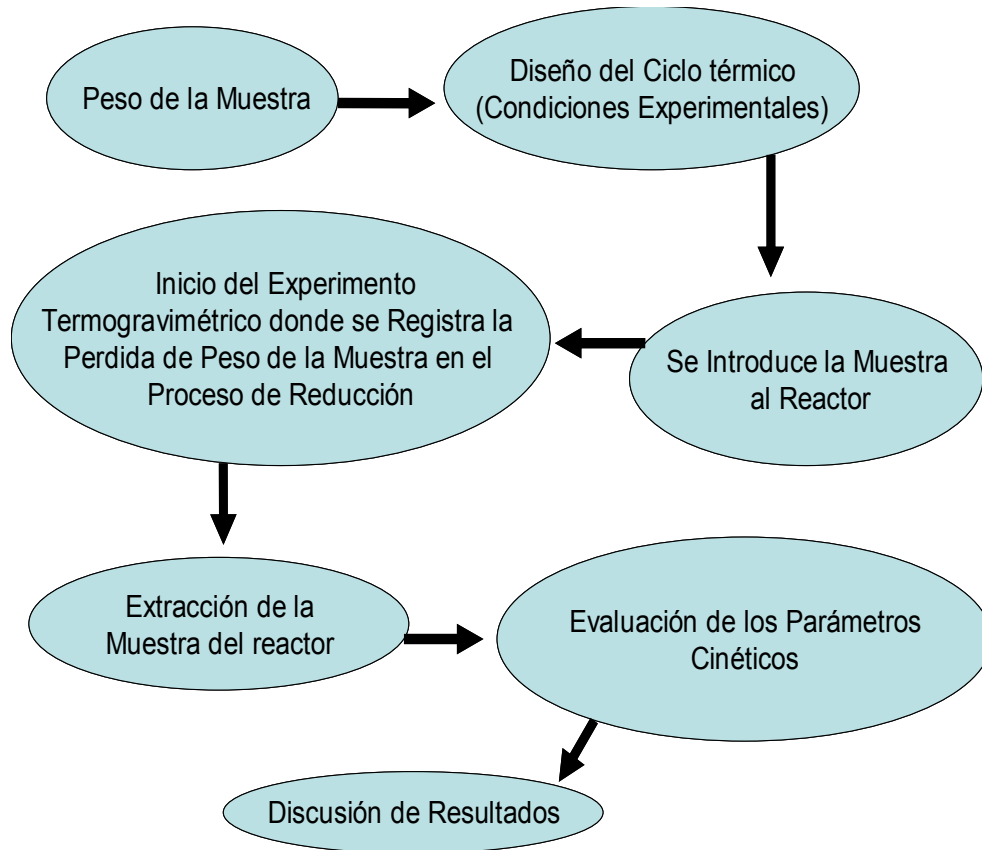


Fig. 3.2 Metodología experimental para la reducción isotérmica del Ag_2O y MoO_3 y la reducción no isotérmica de las mezclas mecánicas de ambos óxidos.

Como se mencionó anteriormente los estudios de reducción se llevaron a cabo en una balanza termogravimetrica y por medio del software de análisis de resultados STAR, se pudo medir la perdida de peso producto de la reacción química.

El gas de protección y el gas reactivo fueron introducidos por un capilar hasta el crisol el cual contiene la muestra. Para el caso de los estudios isotérmicos, antes de comenzar la reducción se utilizó argón como gas de protección durante el calentamiento de las muestras. La temperatura del horno fue controlada por un termopar tipo R (Pt-Pt/Rh 13%) el cual se encuentra colocado debajo de la microbalanza donde se coloca el crisol, antes del calentamiento del horno la cámara de reacción fue barrida con un flujo de argón con el fin de desplazar el aire. Para los experimentos isotérmicos la cámara fue calentada en una atmósfera de argón, cuando se alcanzó la temperatura de reducción, el flujo de gas inerte fue remplazado por hidrogeno para dar inicio a la reacción. Para el caso de los experimentos no isotérmicos, el hidrógeno fue introducido a temperatura ambiente y se mantuvo durante el programa de calentamiento. Para todos los experimentos, durante el enfriamiento del horno, el flujo de hidrogeno se mantuvo hasta alcanzar la temperatura ambiente con el fin de evitar la oxidación de la muestra ya reducida. El cambio de peso durante el experimento fue monitoreado cada segundo por la computadora. La repetición de algunos experimentos mostró la confiabilidad de la termobalanza. En la Fig. 3.3 se presenta la secuencia y el arreglo experimental utilizado para llevar a cabo los experimentos de reducción.

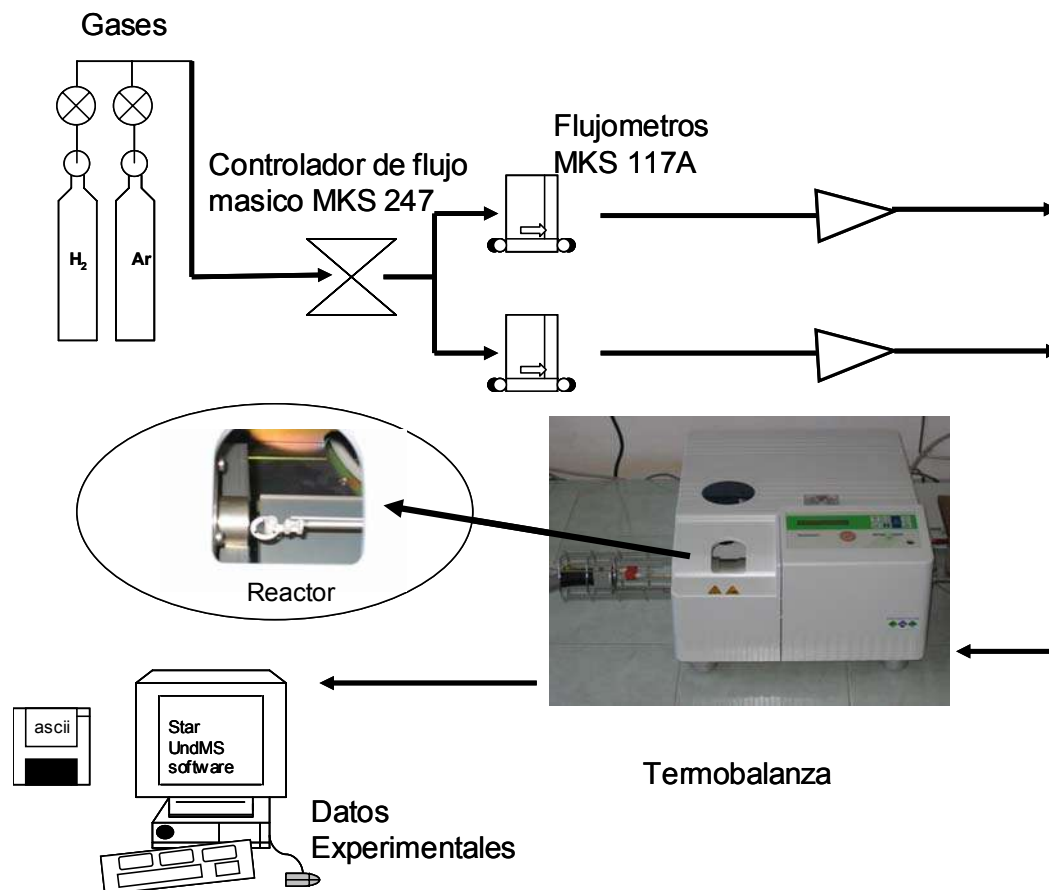


Fig. 3.3 Secuencia y arreglo experimental

3.8 Condiciones Experimentales:

En las Tablas 3.8 y 3.9 se muestran las condiciones experimentales utilizadas en el desarrollo de los experimentos isotérmicos y no isotérmicos.

Tabla 3.8 Condiciones experimentales para los estudios isotérmicos de las materias primas.

EXPERIMENTOS ISOTÉRMICOS	OXIDO DE PLATA	TRIÓXIDO DE MOLIBDENO
Rango de Temperatura	348—398 K	893—953 K
Crisol	Alúmina	Alúmina
Cantidad de Muestra	35 mg	35 mg
Velocidad de Gas protector (Ar)	0.3 lts/min.	0.3 lts/min.
Velocidad de Gas Reductor (H ₂)	0.3 lts/min.	0.3 lts/min.

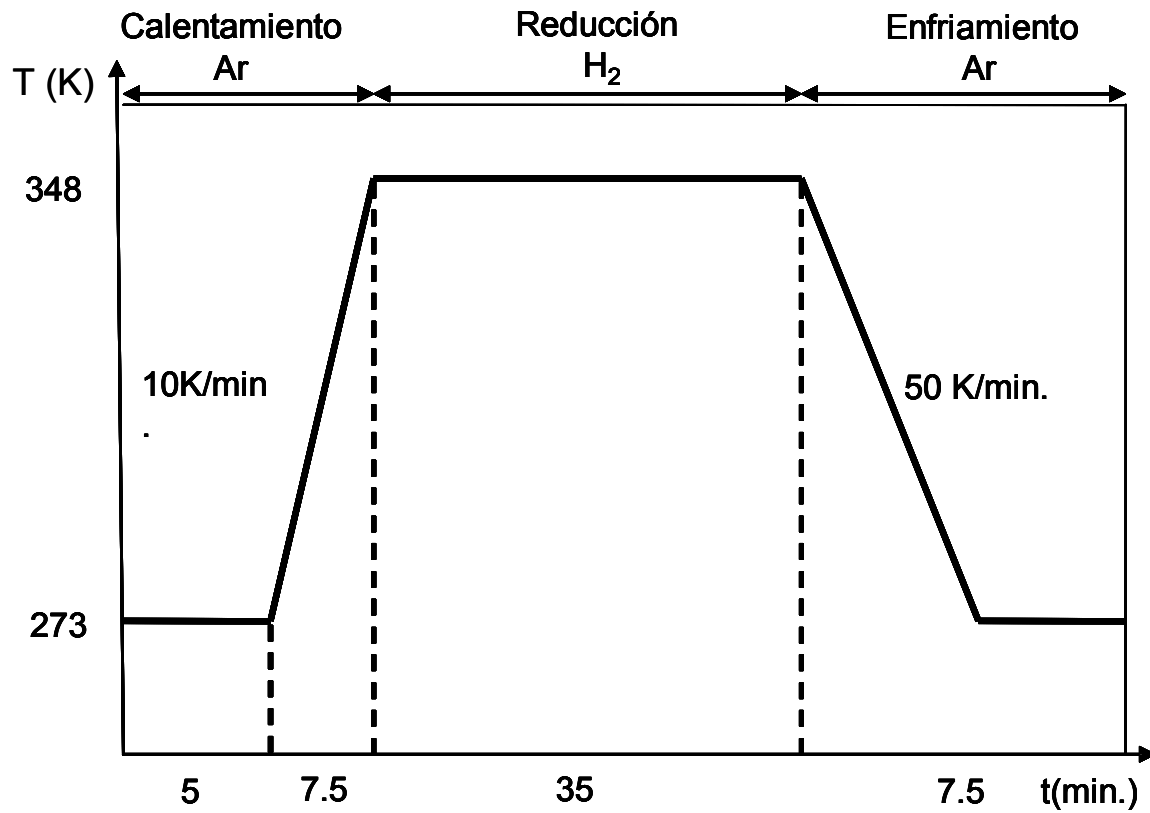
Tabla 3.9 Condiciones experimentales para los estudios no isotérmicos de las mezclas mecánicas

EXPERIMENTOS No ISOTÉRMICOS	Mezclas Mecánicas, %mol Ag ₂ O		
	50	33.6	20
Rango de Temperatura	963 K	963 K	963 K
Crisol	Alumina	Alumina	Alumina
Cantidad de Muestra	35 mg	35 mg	35 mg
Velocidad de Gas Reductor (Ar)	0.3 lts/min.	0.3 lts/min.	0.3 lts/min.
Velocidad de calentamiento (H ₂)	11K/min.	11K/min.	11K/min.

3.9 Diseño de Ciclos Térmicos:

La Figura 3.4 muestra un ciclo térmico característico para la reducción isotérmica de óxidos de plata y molibdeno. El ciclo comienza con un segmento de estabilización de temperatura ambiente, durante este segmento se introduce argón para desplazar al aire, posteriormente se inicia el segmento de calentamiento de la muestra en atmósfera de argón y a una velocidad de calentamiento predeterminada hasta alcanzar la temperatura de reducción de la muestra, y finalmente en el último segmento se lleva a cabo el enfriamiento a la máxima velocidad.

Para los experimentos no isotérmicos se utiliza primeramente un segmento de estabilización de temperatura ambiente, en atmósfera de hidrogeno seguido de una rampa de calentamiento a velocidad constante, finalmente, al igual que en el ciclo isotérmico en el último segmento se introduce la velocidad máxima de enfriamiento. Como se muestra en la Figura 3.5

Fig. 3.4 Ejemplo del ciclo isotérmico empleado para un proceso de reducción de Ag_2O con H_2

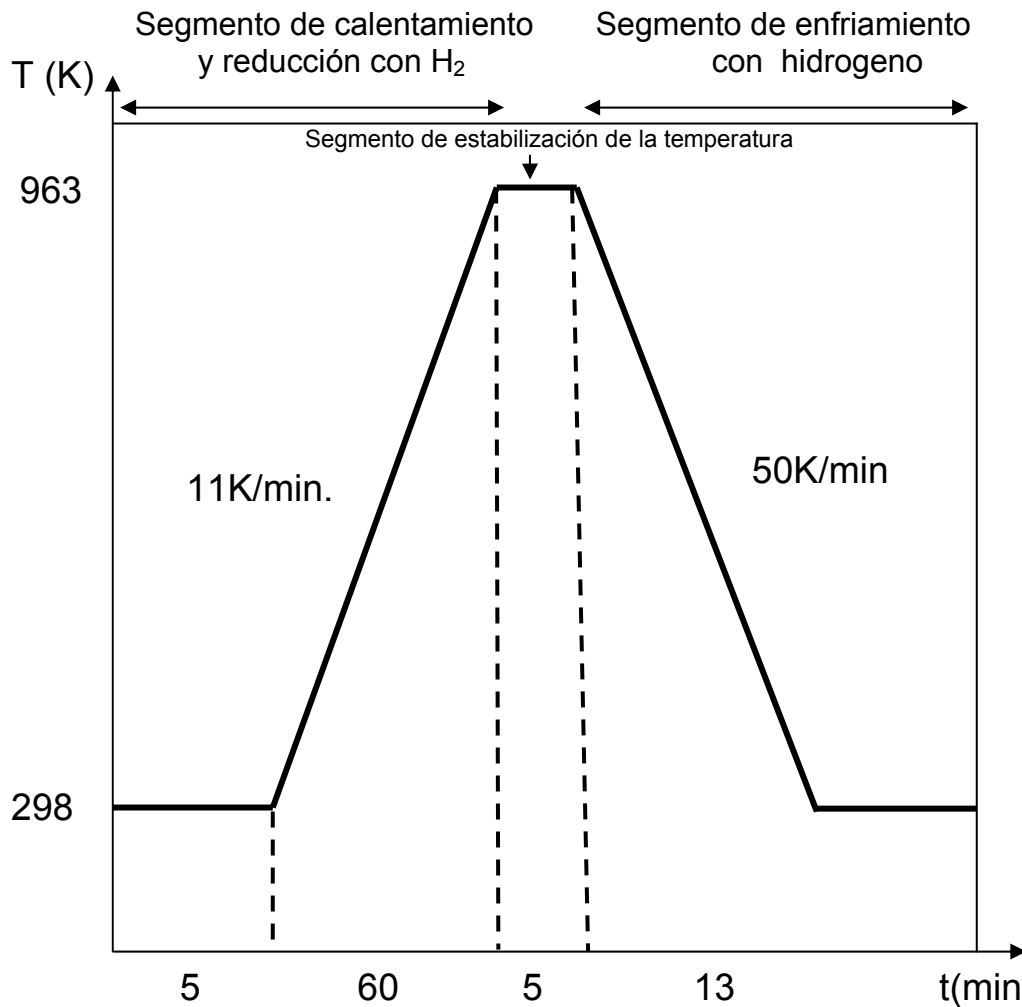


Fig. 3.5 Ejemplo del ciclo no isotérmico empleado para un proceso de reducción de las mezclas mecánicas de óxidos de plata y molibdeno

Durante la etapa de reducción existe una disminución del peso de la muestra esto es debido a que el gas reductor (H_2) fluye a través de la muestra reaccionando con esta, y provocando la pérdida de oxígeno en la fase sólida y la generación de vapor de agua como se indica en las reacciones de reducción 32 a 34.

Para realizar los cálculos en la pérdida de peso se utilizaron los pesos moleculares de los elementos de acuerdo a la Tabla 3.3. Los cambios de peso al

remover el oxígeno de los óxidos precursores para pasar a una fase determinada se muestran en la Tabla 3.10.

Tabla 3.10 Pérdida de peso después de la reducción de los óxidos precursores.

CAMBIO DE FASE	PERDIDA DE PESO (%)
$\text{Ag}_2\text{O} \rightarrow \text{Ag}$	6.90
$\text{MoO}_3 \rightarrow \text{Mo}$	33.34
$\text{MoO}_3 \rightarrow \text{MoO}_2$	11.11
$\text{MoO}_2 \rightarrow \text{Mo}$	25.0
$\text{Ag}_2\text{O}\cdot\text{MoO}_3 \rightarrow 50\% \text{ at. Ag/Mo}$	17.0
$\text{Ag}_2\text{O}\cdot 2\text{MoO}_3 \rightarrow 33.6\% \text{ at Ag/Mo}$	21.55
$\text{Ag}_2\text{O}\cdot 4\text{MoO}_3 \rightarrow 20\% \text{ at Ag/Mo}$	25.74

CAPITULO IV.- RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Bajo las condiciones descritas en el procedimiento experimental, polvos de óxido de plata (Ag₂O) y trióxido de molibdeno (MoO₃) fueron mezclados mecánicamente en un molino de bolas horizontal. Es importante aclarar que variables como tiempo de molienda y relación masa de la muestra a la masa de las bolas permanecieron constantes debido a que únicamente se pretendía distribuir homogéneamente ambos óxidos, además de reducir su tamaño de partícula. Es ampliamente conocido que el tamaño de partícula juega un papel fundamental en la cinética de reacción entre partículas sólidas con gas^[2] (ver Figura 2.7)

4.1 Caracterización por Difracción de Rayos-x, y Análisis de Tamaño de Partícula:

La Tabla 4.1 resume las tres composiciones molares usadas en la molienda mecánica de Ag₂O y MoO₃ junto con las fases identificadas por DRX después del proceso de molienda.

Tabla 4.1 Muestra las composiciones molares usadas para la molienda y los productos obtenidos después de la molienda.

Muestra	Relación molar Ag ₂ O:MoO ₃	Composición, % mol	Fases identificadas por DRX
A	1:1	50Ag ₂ O-50MoO ₃	Ag ₂ MoO ₄ , MoO ₃
B	1:2	33.3Ag ₂ O-66.6MoO ₃	Ag ₂ O, MoO ₃
C	1:4	20Ag ₂ O-80MoO ₃	MoO ₃ , Ag

La Figura 4.1 muestra el difractograma de rayos-x obtenido de la muestra A (50% mol Ag₂O-50% mol MoO₃) después del tratamiento de molienda mecánica. En esta Figura se identificaron las reflexiones correspondientes a la fase Ag₂MoO₄ (JCPDS No. 8-0473) así como reflexiones de menor intensidad correspondientes a la fase MoO₃ (JCPDS No.9-0209). Lo anterior indica que el proceso de molienda condujo a un aleado mecánico entre los dos óxidos de partida de acuerdo a la siguiente reacción:



La formación del molibdenato de plata (Ag₂MoO₄) esta indicado en el diagrama de equilibrio Ag₂O y MoO₃ como se muestra en la Figura 4.2. La presencia de las reflexiones de MoO₃ indica que la Reacción 62 no se realizó por completo mientras que la baja intensidad de las reflexiones de MoO₃ es indicativo de que la cantidad remanente de MoO₃ en la mezcla es menor que la cantidad de Ag₂MoO₄. Sin embargo, las reflexiones correspondientes a la fase Ag₂O (JCPDS No.12-0793) no aparecen en el difractograma como debiera de esperarse. La ausencia de esta fase puede ser de acuerdo a cualquiera de las siguientes razones: 1) cantidad de Ag₂O es muy pequeña para ser detectado por la técnica de DRX, 2) las difracciones de Ag₂O no esta bien definidas debido a una disminución en su tamaño de partícula ó 3) durante la molienda, el óxido de bi-plata se descompuso en especies más estables, AgO y Ag, de acuerdo a la siguiente reacción;



lo anterior implica que la concentración inicial en % peso de Ag₂O quedaría dividida en dos concentraciones menores correspondientes a AgO y Ag. Por lo tanto, disminuye aún más las posibilidades para ser detectados por DRX en caso de que la cantidad de Ag₂O fuera suficientemente pequeña.

El hecho de que no se haya obtenido el 100% de la fase Ag₂MoO₄ puede explicarse en función de su cinética de formación, estabilidad química del compuesto y otros factores relacionados al procesamiento como son el tiempo de molienda, peso del medio de molienda, etc. Sin embargo, el estudio de estos aspectos, está fuera del alcance de los objetivos del presente trabajo. Como se mencionó anteriormente, el tratamiento de molienda mecánica tiene por objetivo

generar un mezcla en la cual los átomos de Ag, Mo y O estén distribuidos casi de forma homogénea.

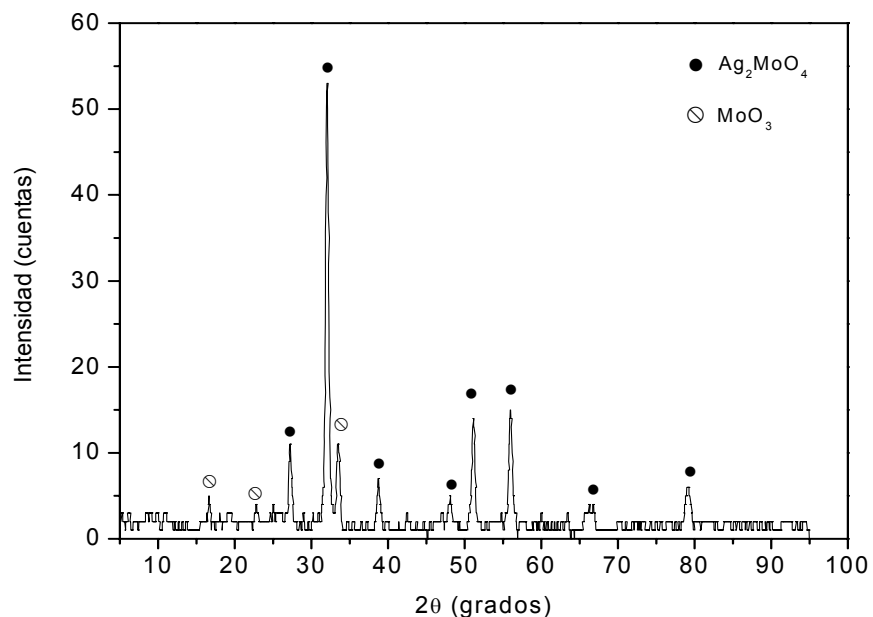
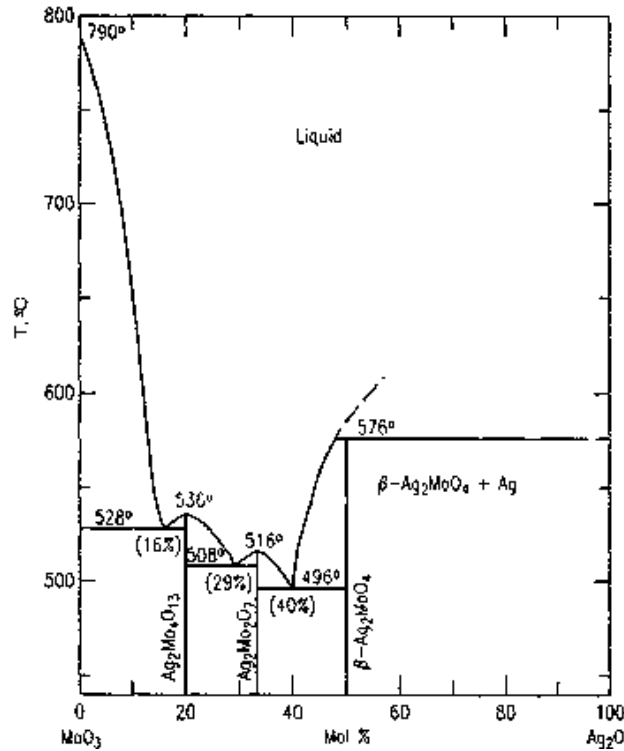


Fig.- 4.1 Difractograma obtenido después de la molienda mecánica usando la relación estequiometrica 50% mol Ag_2O y 50 % mol MoO_3 .

Figura 4.2. Diagrama de equilibrio $\text{MoO}_3-\text{Ag}_2\text{O}$

En las Figuras 4.3 y 4.4 se muestran los resultados de difracción de rayos-X después de la molienda mecánica donde se utilizaron las relaciones estequiométricas en % mol de $33.3\text{Ag}_2\text{O}-66.6\text{MoO}_3$ y $20\text{Ag}_2\text{O}-80\text{MoO}_3$ respectivamente. En ambos difractogramas, en contraste con la Figura 4.1, no se observa la formación de ningún compuesto, únicamente se tiene las reflexiones correspondientes a las materias primas utilizadas en el caso de la muestra B, mientras que para la muestra C se detectó plata metálica y MoO_3 . De acuerdo con el diagrama de equilibrio de la Figura 4.2, se pudiera esperar la formación de los óxidos $\text{Ag}_2\text{Mo}_2\text{O}_7$ y $\text{Ag}_2\text{Mo}_4\text{O}_{13}$, respectivamente; sin embargo, la ausencia de estas puede atribuirse a las magnitudes de los parámetros del proceso y a la ruta de procesamiento en sí misma, como se explicó en el párrafo anterior. Por otra parte, la presencia de plata en la Figura 4.4 puede ser debido a la descomposición de Ag_2O a Ag por la energía mecánica de la molienda.

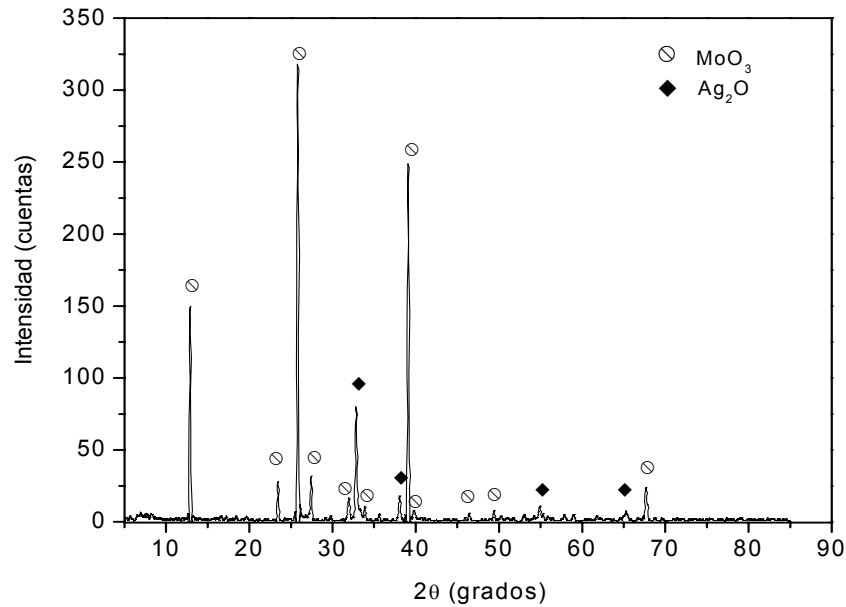


Fig. 4.3 Difractograma obtenido después de la molienda mecánica usando la relación estequiometrica 33.6% mol Ag_2O y 66.3% mol MoO_3 .

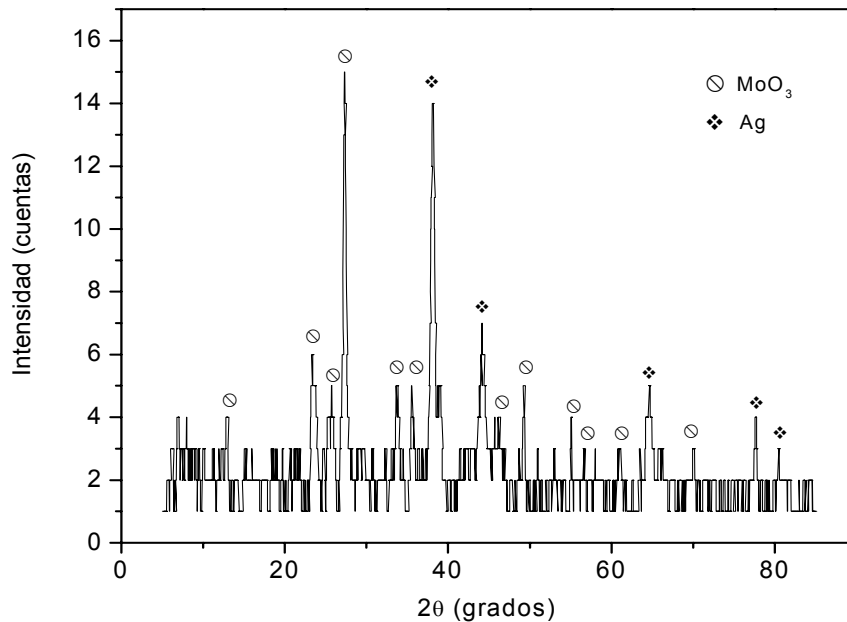


Fig. 4.4 Difractograma obtenido después de la molienda mecánica usando la relación estequiometrica en 20% mol Ag_2O y 80% mol MoO_3 .

Con el fin de conocer la distribución en el tamaño de las partículas de los polvos obtenidos después de la molienda se realizaron mediciones usando un analizador de partículas automático tipo centrífugo marca Horiba. Los resultados

son mostrados en la Figura 4.5 para la mezcla A de acuerdo a los datos de la Tabla 4.2. En Figura 4.5 se observan claramente que el rango del tamaño de partícula es muy estrecho obteniéndose un tamaño promedio de 0.6 micras el cual se considera muy pequeño en la cinética de reacciones sólido-gas^[2]. Estos resultados son trascendentes para el presente trabajo ya que un tamaño de partícula pequeño permitirá tener el control de la velocidad de la reacción química así como el mecanismo controlador de la reacción de reducción, como se observa en la Figura 2.7.

Muestra: 50 Ag_2O -50 MoO_3

Tabla 4.2 Distribución del tamaño de partícula de la mezcla con 50% mol Ag_2O .

Diámetro (Micras)	F [%]	R [%]
2.70	2.70	14.0
2.40	6.30	20.3
2.10	6.20	26.5
1.80	7.00	33.5
1.50	10.0	43.5
1.20	9.20	52.30
0.90	9.60	69.30
0.60	17.90	87.20
0.30	12.80	100.00

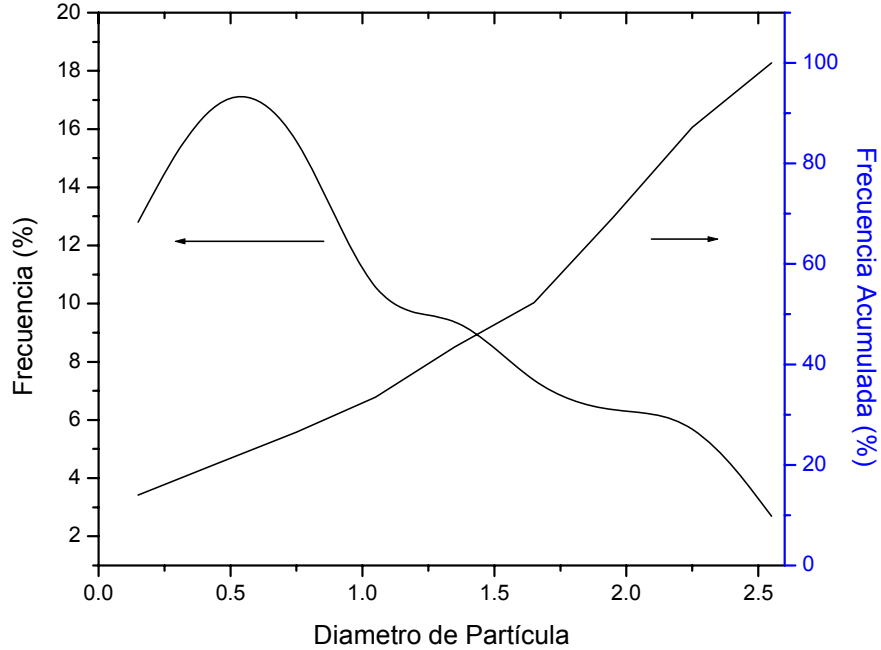


Fig. 4.5 Gráfica del Diámetro de Partícula contra Frecuencia (%) y Frecuencia Acumulada (%) para la mezcla A

4.2 Reducción Isotérmica de los Sistemas Ag_2O y MoO_3 :

Antes de estudiar la cinética de reducción de las mezclas de óxidos preparadas mecánicamente, se realizaron estudios de cinética de reducción por separado para el Ag_2O y MoO_3 , respectivamente. Los resultados de estos experimentos servirán, para los posteriores estudios de reducción de las mezclas de óxidos, tanto para establecer un mejor diseño de experimentos como para proporcionar información útil para el análisis de resultados.

Las Figuras 4.6 y 4.7 muestran las curvas de reducción de óxido de plata y trióxido de molibdeno con hidrógeno, respectivamente. La fracción de reducción es indicada por X, la cual representa la relación de la pérdida de masa al instante sobre la pérdida de masa teórica total. Como es de esperarse, para las condiciones experimentales actuales, la velocidad de reducción aumenta con el incremento de la temperatura para ambos sistemas. Esto significa que ambos

procesos son activados térmicamente, por lo tanto la velocidad de la reacción química es el mecanismo controlador de la reacción ya que los otros mecanismos como difusión y transferencia de masa no son sensibles a la temperatura por ser procesos físicos. En el caso de la reducción del MoO_3 se observa que la velocidad de reducción es más rápida en el rango de temperatura de 938 a 953 K mientras que en la reducción del Ag_2O la velocidad aumenta en el rango de 373 a 398 K. Por debajo de estos rangos de temperaturas las velocidades de reducción fueron muy lentas lo cual es explicado por el hecho que el ΔG se vuelve menos negativo cuando la temperatura disminuye como se muestra en la Tabla 4.3. En otras palabras, la velocidad de la reacción química esta afectada por el valor de ΔG de la reacción.

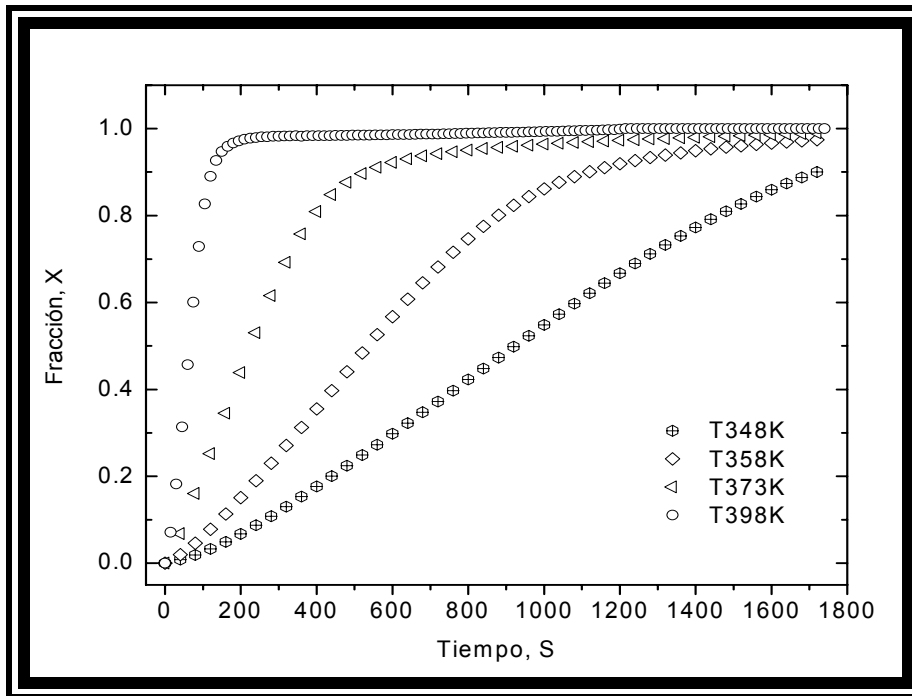


Fig. 4.6 Fracción de reducción en función del tiempo durante la reducción Isotérmica del Ag_2O .

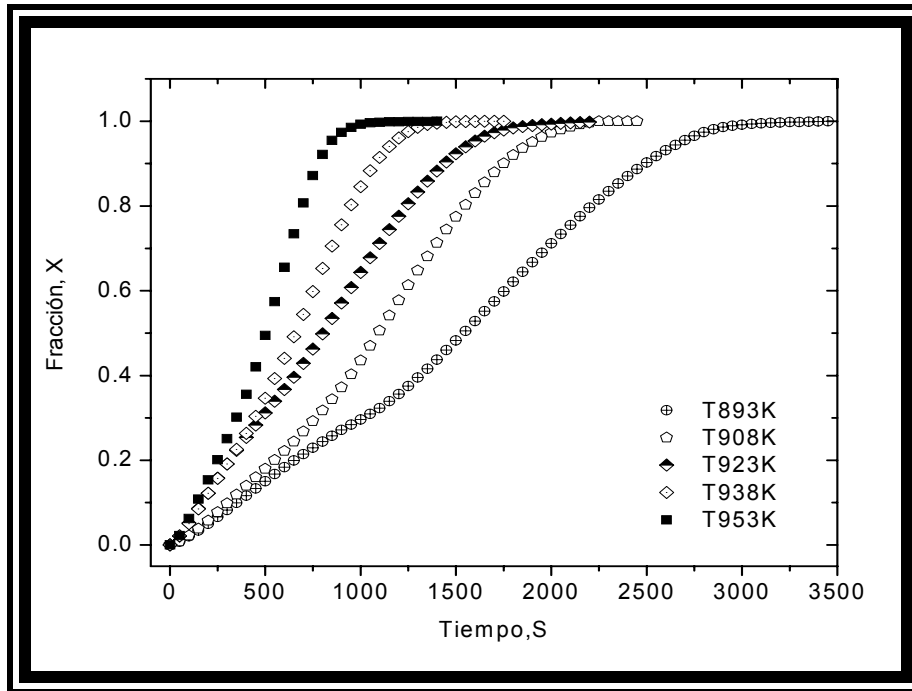


Fig. 4.7 Fracción de reducción en función del tiempo durante la reducción Isotérmica del

Tabla 4.3 Valores de ΔG y K_{eq} de las Reacciones 32, 33 y 34 a diferentes temperaturas.

Ag₂O+ H₂ → 2Ag + H₂O (32)		
Temperatura (K)	ΔG (J)	K eq.
348	-222760.2	6.9629X10 ³²
358	-222856.6	8.9942X10 ³¹
373	-222996.3	5.1169X10 ³⁰
398	-223216.7	6.9176X10 ²⁸

MoO₃ + H₂ → MoO₂ + H₂O (33)		
Temperatura (K)	ΔG (J)	K eq.
893	-101283.2	1.0630X10 ⁰⁶
908	-100689.3	8.6424X10 ⁰⁵
923	-100090.1	7.0700X10 ⁰⁵
938	-99485.7	5.8182X10 ⁰⁵
953	-98876.2	4.8152X10 ⁰⁵

MoO₂ + 2H₂ → Mo + 2H₂O (34)		
Temperatura (K)	ΔG (J)	K eq.
893	10146.8	2.5879X10 ⁻⁰²
908	9276.5	3.1357X10 ⁻⁰²
923	8412.5	3.7719X10 ⁻⁰²
938	7553.7	4.5062X10 ⁻⁰²
953	6701.1	5.3483X10 ⁻⁰²

En la Figura 4.7 Se observa un cambio de pendiente en cada curva de reducción para valores aproximados de X= 0.30 a 0.33. Esta observación indica que el MoO₃ se reduce a MoO₂ de acuerdo a la Reacción 33. Esto es confirmado cuando se compara con el valor observado de "X" con el valor teórico "X" correspondiente a la pérdida de un átomo de oxígeno el cual es de 0.33. Mas allá de este punto la velocidad de reducción toma una forma parabólica lo cual puede indicar que la velocidad de reducción esta afectada por la constante de equilibrio correspondiente a la reducción de MoO₂ a Mo de acuerdo a la Reacción 34.

En el caso de la reducción isotérmica de Ag₂O con hidrógeno no se observan cambio de pendiente en las curvas de reducción (Fig. 4.6) por lo que la reducción a Ag metálica ocurre en una sola etapa de acuerdo a la Reacción 32.

Quizás la observación más importante de los resultados anteriores es la diferencia significativa que existe entre las temperaturas de reducción de ambos óxidos. Esta información debe de considerarse en los experimentos de reducción de las mezclas Ag₂O-MoO₃.

Para mostrar la reproducibilidad de los experimentos anteriores y tener certeza en los experimentos posteriores, se escogió un experimento al azar y se repitió. La buena reproducibilidad de los experimentos es demostrada en la Figura 4.8 por la clara superposición de las curvas.

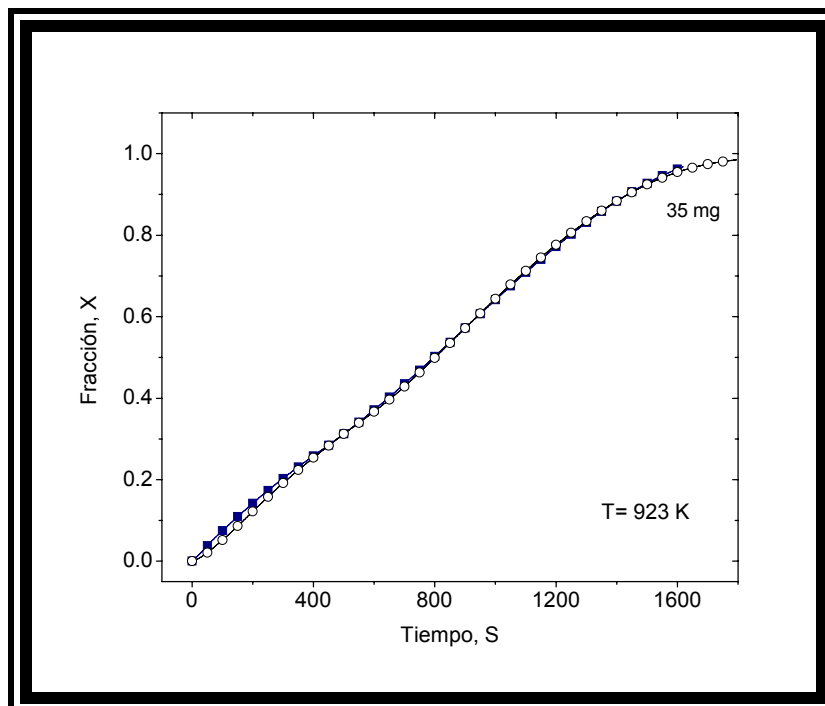


Fig. 4.8 Muestra dos experimentos usando 35 mg de muestra de MoO_3 con el fin de establecer la reproducibilidad de los experimentos.

También se realizó otro experimento especial esta vez variando la cantidad de muestra para conocer el efecto de la altura de la capa de polvo, esto es, incrementar la resistencia a la difusión de especies gaseosas a través de la capa de polvo. Este ejercicio permite conocer si la cantidad de óxido es la adecuada para evitar que el fenómeno de difusión afecte la velocidad de reacción. Los resultados de este ejercicio son mostrados en la Figura 4.9.

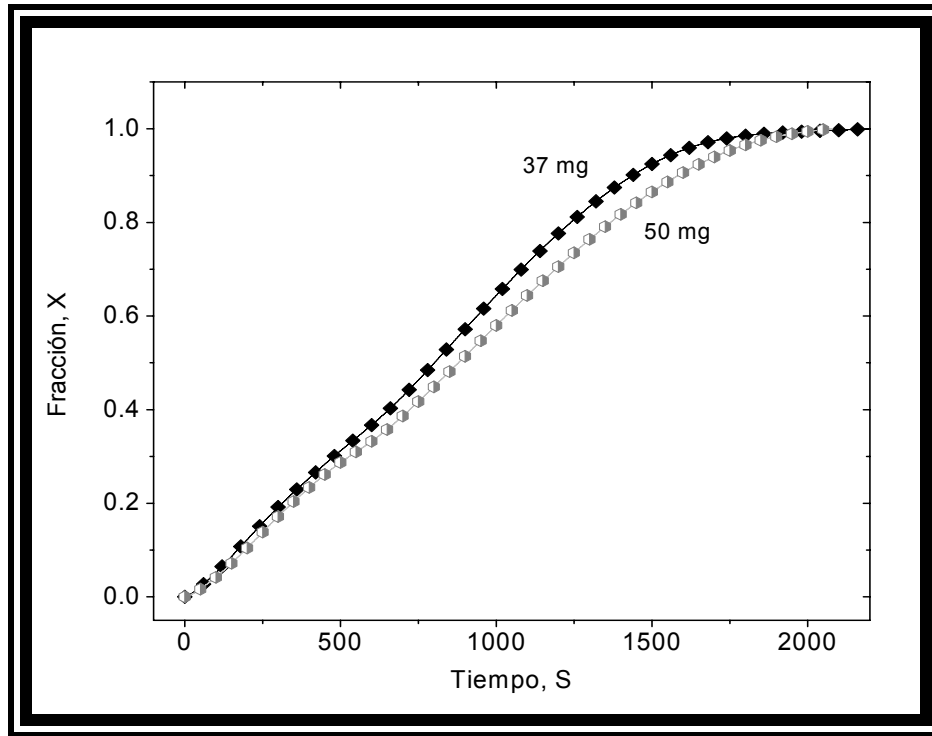


Fig.4.9 Muestra el efecto de la altura de la capa de polvo de MoO_3 en la velocidad de reducción a 923 K.

Como se puede observar en la Figura 4.9 en la región de $X=0$ a 0.3 ambas curvas se encuentran traslapadas lo que da a entender que la velocidad de reducción es independiente de la cantidad de polvo y en consecuencia de la altura de la capa de polvo. Mas allá de $X=0.3$ la velocidad de reducción es ligeramente afectada por la altura de la capa de polvo. Esto indica que para $X>0.3$ la velocidad de difusión se convierte ligeramente más lenta con respecto a la velocidad de la reacción química. Por lo tanto se puede concluir que bajo las condiciones experimentales actuales, la reducción de MoO_2 a Mo es ligeramente afectada por la velocidad de difusión de las especies gaseosas y en consecuencia se tiene un control mixto en el proceso de reducción como la describe la Figura 2.7.

Con el objeto de profundizar en los estudios de cinética de reacción se requiere determinar la energía de activación de las curvas de reducción “X” contra tiempo obtenidas a partir de la reducción de los sistemas Ag_2O y MoO_3 con

hidrógeno. La energía de activación esta relacionada a la ecuación de Arrhenius de acuerdo a la Ecuación 2.

De acuerdo a la evidencia anterior, se deduce que ambos sistemas están controlados por la velocidad de reacción química como mecanismo controlador de la reducción, además de que al utilizar los parámetros experimentales como:

- 1.- Alto flujo de hidrógeno
- 2.- Capa delgada de polvo
- 3.- Polvo fino (diámetro promedio 0.6 micras)

Se puede conducir a apoyar la hipótesis anterior. Bajo esta premisa se puede aplicar con gran aproximación el modelo de núcleo sin reaccionar para el mecanismo de reacción química. Este modelo es presentado a continuación. Partiendo de la Ecuación 64 ^[22]

$$t = \frac{\rho \cdot r_0}{PM \cdot k \cdot P_{H_2}} [1 - (1 - X)^{1/3}] \quad (64)$$

Donde r_0 es el radio inicial de la partícula; ρ la densidad y PM el peso molecular del reactivo, k es la cte. de la velocidad de reacción y P_{H_2} es la presión parcial del hidrogeno, asumiendo que, a una temperatura dada el término:

$$\frac{\rho \cdot r_0}{PM \cdot k \cdot P_{H_2}} \quad (65)$$

Permanece constante; $[1 - (1 - X)^{1/3}]$ debe ser función lineal del tiempo si la reducción es controlada por la reacción química en la interfase entre la capa producto y el núcleo sin reaccionar en cada partícula.

Las gráficas de $[1 - (1 - X)^{1/3}]$ contra tiempo a diferentes temperaturas experimentales son presentadas en la Figuras 4.10 y 4.11, se puede observar una

buena relación lineal en la fracción de $X=0.85$ todas las curvas muestran un coeficiente de correlación de 0.99. Este comportamiento indica que el modelo matemático seleccionado es el adecuado para describir el proceso de reducción.

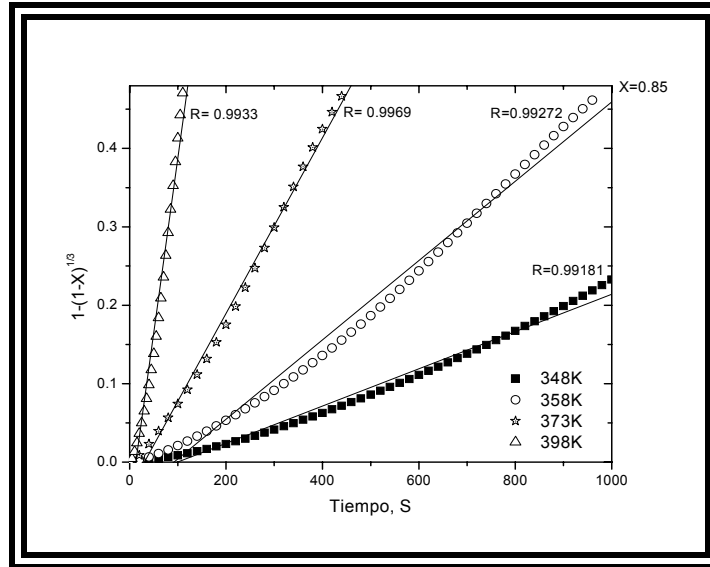


Fig. 4.10 Muestra el $[1-(1-X)^{1/3}]$ en función del tiempo para la reducción de Ag_2O a diferentes temperaturas.

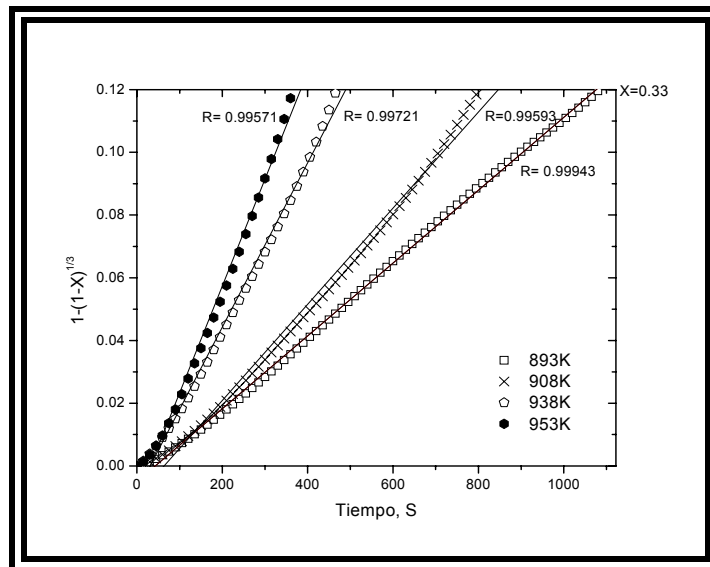


Fig. 4.11 Muestra el $[1-(1-X)^{1/3}]$ en función del tiempo para la reducción de MoO_3 a diferentes temperaturas.

Es posible calcular la energía de activación para las Reacciones 32 y 33 a diferentes temperaturas usando la Ecuación de Arrhenius. Para calcular la energía de activación se grafica la constante de reacción contra el recíproco de su temperatura, en donde el valor de la constante de reacción es la pendiente $d[1-(1-x)^{1/3}]/dt$ de las Figuras 4.10 y 4.11. Estos resultados son mostrados en las Figuras 4.12 y 4.13 en donde la pendiente del ajuste lineal de los datos experimentales representa la energía de activación (E_a) dividida por el valor negativo de la constante universal de los gases (R).

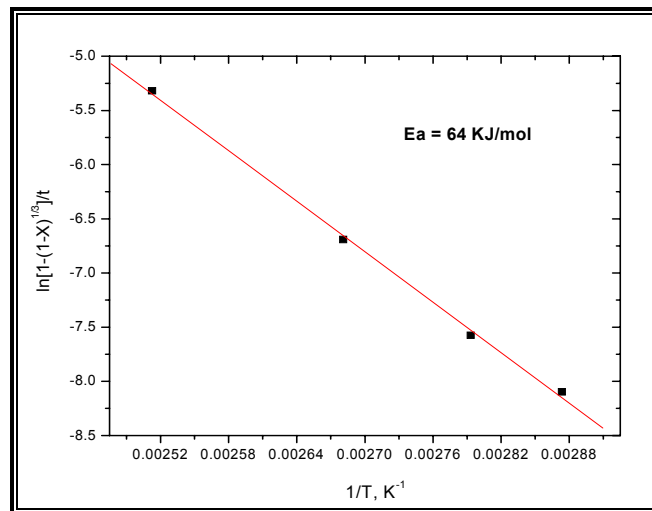


Fig.4.12 Gráfica de Arrhenius para la reducción isotérmica del Ag₂O.

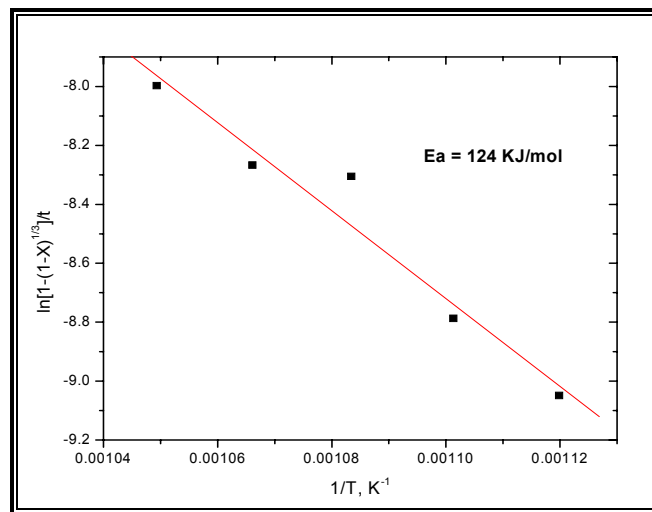


Fig.4.13 Gráfica de Arrhenius para la reducción isotérmica del MoO₃.

Los puntos graficados tienen una buena correlación y la correspondiente energía de activación conduce a valores de 64 y 124 kJ/mol para la reducción isotérmica del Ag_2O y MoO_3 , respectivamente. Estos valores de E_a son altos para cada uno de estos sistemas. Es bien aceptado que valores altos de energía de activación corresponde a procesos químicos por lo tanto estos valores confirman la hipótesis de que la reacción química es el mecanismo controlador del proceso de reducción.

4.3 Reducción No Isotérmica de las Mezclas Mecánicas:

Como se estableció en la sección anterior, el rango de temperatura de reducción para Ag_2O y MoO_3 es muy amplio; por lo tanto, la cinética de reducción de mezclas de ambos óxidos no puede estudiarse de manera isotérmica. En consecuencia la cinética de reducción se debe estudiar de manera no isotérmica, esto es, calentar la muestra desde temperatura ambiente hasta una temperatura máxima preestablecida utilizando una velocidad de calentamiento constante en una atmósfera reductora. Para establecer la velocidad de calentamiento adecuada, se tomó una muestra y se redujo a tres diferentes velocidades de calentamiento. La Figura 4.14 muestra la reducción no isotérmica del sistema A con tres diferentes velocidades de calentamiento.

Como se puede observar todas las curvas muestran un patrón muy similar independientemente de la velocidad de calentamiento, también se observa que para un mismo tiempo de reacción, la velocidad de reducción es mayor cuanto mayor es la velocidad de calentamiento. Esto se debe a que al incrementar la velocidad de calentamiento el sistema eleva su temperatura en tiempos mas cortos permitiendo mayor avance en la reacción.

De los experimentos anteriores, se decidió establecer una velocidad de calentamiento de 11K/min. para todos los experimentos de reducción.

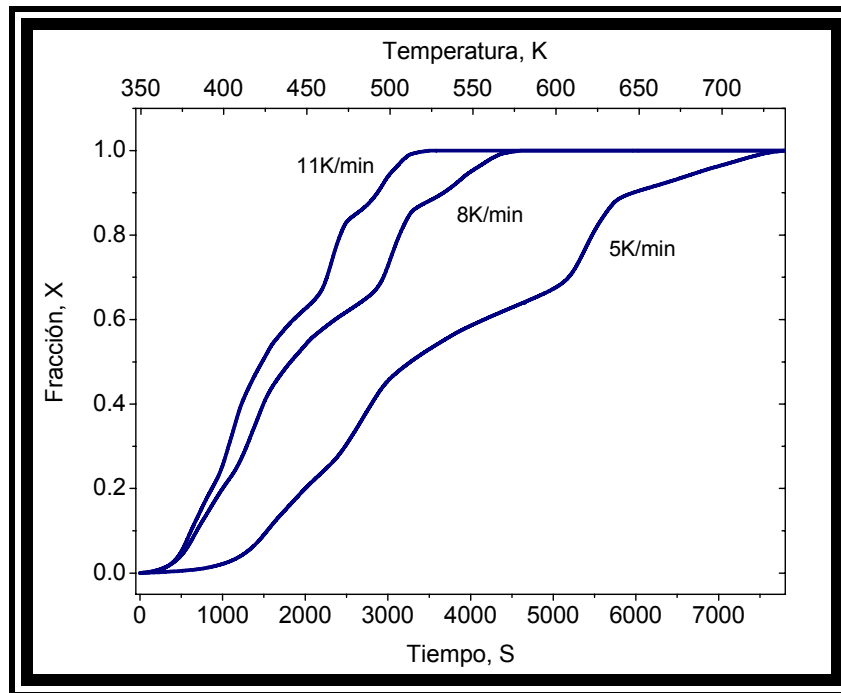


Fig. 4.14 Muestra el efecto de la velocidad de calentamiento sobre la velocidad de reducción para el sistema A.

Las Figuras 4.15 a 4.17 muestran de manera individual las curvas de reducción "X" contra *tiempo* de la reducción no isotérmica de las diferentes mezclas. Para entender mejor el comportamiento de estas curvas se grafica también la derivada dX/dt contra tiempo. La Figura 4.15 muestra el comportamiento de la velocidad de reducción para el sistema con 50% mol de Ag_2O . Como se puede observar, existen cambios en la pendiente de la velocidad de reducción muy distintivos. Estos cambios indican que la reducción de la mezcla de óxidos se lleva a cabo por etapas. De los estudios de cinética de reducción isotérmica se deriva que las etapas involucradas en el proceso de reducción de las mezclas pueden llevarse a cabo de acuerdo al siguiente orden.



En la gráfica 4.15 se han marcado con líneas horizontales tenues la fracción teórica de transición entre las reacciones anteriores, es decir, la reducción del óxido de plata a plata metálica terminaría a $X=0.25$ para continuar con la reducción de MoO_3 a MoO_2 la cual terminaría en $X=0.5$ seguida por la reducción de MoO_2 a molibdeno metálico. Como se puede observar en la Figura 4.15 el valor de dX/dt incrementa y disminuye repetitivamente con el transcurso del tiempo. Como dX/dt contra tiempo representa la velocidad de reacción al instante dado, el aumento y disminución de dX/dt observado se explica de acuerdo a lo siguiente:

i. la reducción de Ag_2O inicia aproximadamente 350 K y la velocidad se incrementa considerablemente como consecuencia del incremento en la temperatura hasta aproximadamente 395 K. Esta temperatura es muy similar a la temperatura a la cual se alcanzó una velocidad de reducción extremadamente rápida en la reducción isotérmica de Ag_2O de acuerdo a la Figura 4.6. A partir de 395 K, se observa una disminución drástica en la velocidad de reducción. Esta disminución obedece al hecho de que al aumentar la temperatura el mecanismo de reducción cambia de control químico a un control mixto como lo establece la Figura 2.7. Antes de completarse la reducción de Ag_2O dX/dt vuelve a aumentar, este aumento puede ser debido al comienzo de la reducción de MoO_3 a MoO_2 la cual teóricamente ocurre a $X=0.25$.

ii. El inicio de la reducción de MoO_3 a MoO_2 ocurre con aumento de dX/dt hasta 437 K. A partir de esa temperatura dX/dt disminuye constantemente hasta $X=0.5$, lo cual teóricamente corresponde a la completa reducción MoO_3 a MoO_2 . Resulta paradójico que a pesar de que la temperatura del sistema aumenta constantemente y que la presencia de plata libre puede aumentar la velocidad de reducción de MoO_3 a MoO_2 por efecto catalítico se observe una disminución de dX/dt . Esta disminución puede ser solamente atribuida al hecho de que el rango de temperatura al cual se lleva a cabo la reducción esta muy por debajo del rango de temperatura utilizado para la reducción isotérmica como se indica en la Figura

4.7, como consecuencia la reducción de MoO_3 es muy difícil a menos que sea activada por un catalizador. Lo anterior confirma que la plata libre obtenida de la reacción precedente tiene un efecto catalítico en la reducción de MoO_3 .

iii. El caso de la reducción de MoO_2 a Mo es muy especial ya que en esta última etapa el progreso de la reducción parece seguir un comportamiento errático, es decir, la dX/dt aumenta y disminuye una y otra vez. Este comportamiento puede ser ocasionado por la acción combinada de potenciales opuestos; por ejemplo, por un lado la plata metálica y el incremento de la temperatura tienden a aumentar el valor de dX/dt y por el otro lado el carácter reversible de la Reacción 34 debido a la magnitud del ΔG de la reacción, aunado al potencial químico de vapor de agua sobre la misma reacción, tiende a disminuir la velocidad de reducción hasta poder incluso detener el progreso de la reacción.

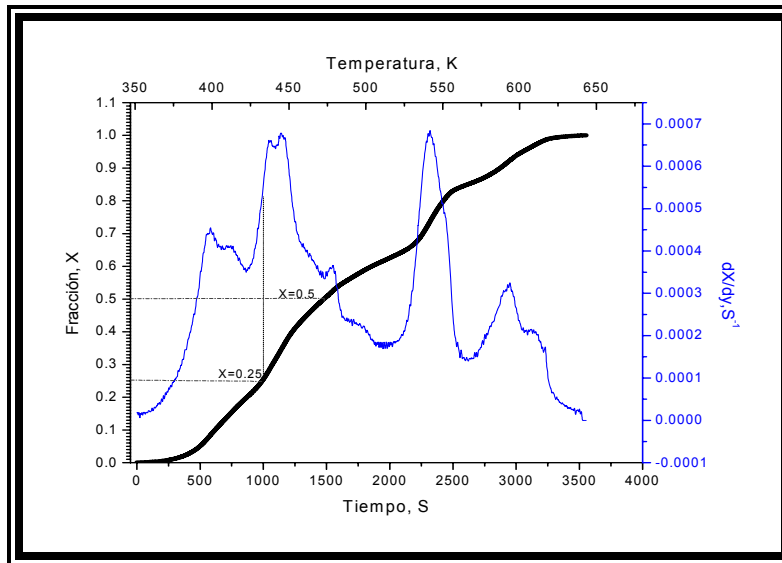


Fig. 4.15 Conversión Fraccional, X , en función del tiempo y la temperatura durante la reducción no isotérmica del sistema A.

La Figura 4.16 muestra el comportamiento de la velocidad de reducción para el sistema con 33.6% mol de Ag_2O . Como podemos observar, al igual que en el sistema anterior, para la primera reacción la velocidad de reducción va incrementando con el aumento de la temperatura, así como el valor de dX/dt hasta

la fracción $X=0.142$, la cual corresponde teóricamente a la reducción completa de Ag_2O a plata metálica. Esto nos indica que la reacción es activada térmicamente como se muestra también en los experimentos isotérmicos de Ag_2O puro.

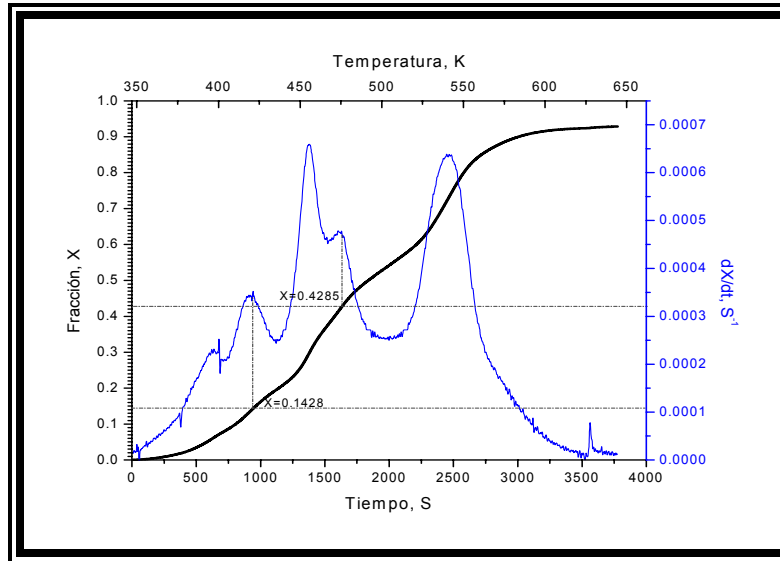


Fig. 4.16 Conversión Fraccional, X , en función del tiempo y la temperatura durante la reducción no isotérmica del sistema B.

El inicio de la reducción del MoO_3 a MoO_2 ocurre con una disminución de dX/dt entre 420 K hasta 430 K aproximadamente. Esta disminución en el valor de dX/dt puede ser considerado como un periodo de incubación previo a alcanzar la temperatura adecuada para la reacción siguiente. Después de 430 K, la velocidad de reducción se incrementa de manera drástica hasta aproximadamente 455 K. Esto se debe al incremento de la temperatura con el tiempo y la presencia de plata metálica, la cual activa esta reacción por su efecto catalítico. Al final de la reducción de MoO_3 a MoO_2 se presenta una disminución en la velocidad de reducción y como se mencionó anteriormente este hecho se atribuye a que cambia el mecanismo de reducción de control químico a control mixto por el aumento de la temperatura.

Para el inicio de la reducción de MoO_2 a Mo , la cual teóricamente ocurre a $X=0.428$, se observa una disminución en la velocidad de reducción debido a la magnitud de la energía libre de Gibbs de acuerdo a la Tabla 4.3. Después de este decremento la velocidad de reducción se incrementa en el rango de 518 a 537 K aproximadamente, para nuevamente disminuir de manera constante hasta completarse la reducción a molibdeno metálico. Este comportamiento es muy similar al observado en el sistema con 50% mol de Ag_2O , es decir, existe la combinación de potenciales opuestos; por ejemplo, por un lado la plata actuando como catalizador aunado al incremento de la temperatura y por el otro lado el carácter reversible de esta reacción sumado al potencial de vapor de agua. Es necesario indicar que estos últimos potenciales pueden predominar en la reacción debido a la menor cantidad de plata libre, disminuyendo el efecto catalítico, lo que implica una disminución progresiva en la velocidad de reducción.

La reducción no isotérmica del sistema C, el cual contiene 20% mol de Ag_2O , se muestra en la Figura 4.17. Como se puede observar en esta Figura 4.17, al inicio de la primera reacción, la velocidad de reducción es muy rápida hasta la temperatura de 365 K, posterior a esta temperatura la velocidad disminuye constantemente hasta completarse la reducción del Ag_2O a Ag metálica. Este hecho obedece a que como se esta incrementando la temperatura el mecanismo de reducción cambia como se muestra en la Figura 2.7.

En el inicio de la reducción del MoO_3 a MoO_2 se observa que el valor de la pendiente es cero esto indica que la reacción se encuentra en un periodo de incubación hasta alcanzar la temperatura adecuada para la reacción. Después de este periodo de incubación la velocidad de reducción aumenta de manera drástica como consecuencia del incremento en la temperatura del sistema hasta 480 K, posteriormente la velocidad de reducción disminuye hasta alcanzar la fracción $X=0.38$, la cual teóricamente indica la completa reducción del MoO_3 a MoO_2 . Esta disminución puede ser atribuida a un cambio en el mecanismo de control.

El inicio de la reducción del MoO_2 a Mo se observa el mismo comportamiento que para el inicio de la reacción MoO_3 a MoO_2 , es decir, existe un periodo de incubación que se prolonga hasta cerca de 560 K. Posterior a la temperatura de 560 K se observa un pequeño incremento seguido casi inmediatamente por una disminución en la velocidad (dX/dt) hasta 580 K aproximadamente. Alrededor de los 600 K, la velocidad se incrementa nuevamente de manera considerable hasta 630 K y a partir de aquí disminuye gradualmente hasta completar el proceso de reducción. Este comportamiento se justifica de igual manera que los sistemas anteriormente discutidos con la particularidad de que el contenido de plata producto de la reducción es menor que en los sistemas anteriores y por lo tanto las velocidades de reducción para esta reacción varían para cada sistema.

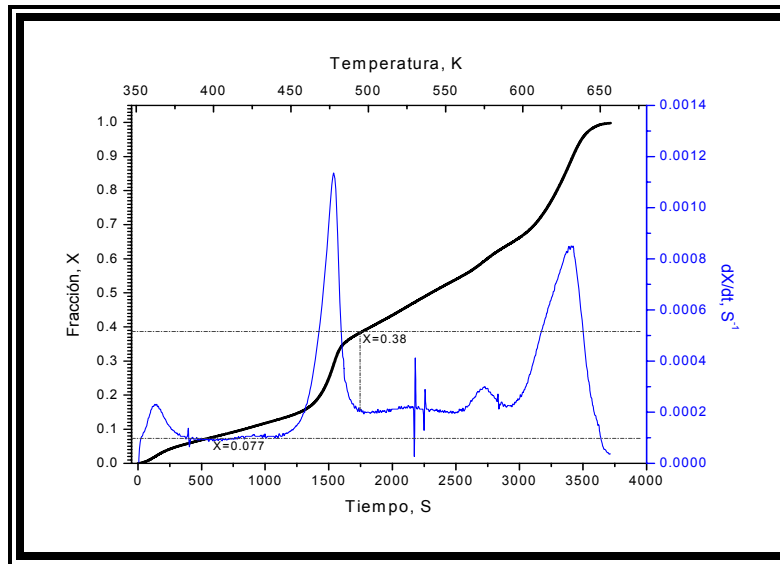


Fig. 4.17 Conversión Fraccional, X , en función del tiempo y la temperatura durante la reducción no isotérmica del sistema C.

Otra observación importante es el hecho de que la velocidad de reducción es más rápida cuanto más contenido de plata se encuentra presente en cada mezcla de óxidos. De lo anterior se puede inferir que la plata libre, formada a partir de la primera reacción, actúa como catalizador para la segunda reacción.

Esta suposición es confirmada por el hecho de que la temperatura de inicio de reducción de MoO_3 a MoO_2 y de MoO_2 a Mo son menores con respecto a las temperaturas observadas en los experimentos isotérmicos (Fig. 4.6 y 4.7) y disminuyen de manera proporcional al contenido de plata metálica.

Con la finalidad de corroborar que las Reacciones 32 y 33 proceden de manera directa dentro de cada mezcla reducida con hidrógeno, se realizaron análisis por difracción de rayos-x a muestras parcialmente reducidas del sistema con 50% mol de Ag_2O . La Figura 4.18 muestra los patrones de difracción de muestras reducidas parcialmente a $X=0.25$ y $X=0.50$ las cuales presentan reflexiones correspondientes a las fases Ag , MoO_3 y Ag , MoO_2 , respectivamente (JCPDS No.4-0783, JCPDS No.9-0209 y JCPDS No.4-0783, JCPDS No.12-0517) lo anterior confirma que las reacciones se llevaron a cabo como teóricamente se esperaba.

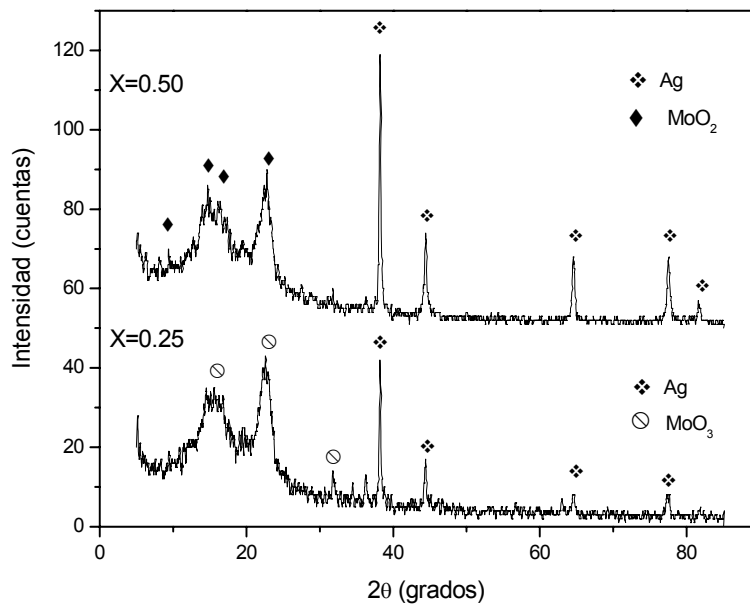


Fig.4.18 Muestra los estudios por difracción de rayos-x para dos muestras parcialmente reducidas de la mezcla A con 50% mol Ag_2O .

Puesto que ya se estableció que la velocidad de reducción de Ag_2O a Ag y MoO_3 a Mo son controladas por la reacción química en la parte inicial de cada reacción, es necesario calcular las energías de activación de las mezclas de

óxidos usando las curvas de fracción de reducción “X” contra *tiempo* obtenidas a partir de la reducción de los sistemas A, B, y C con hidrógeno. Arvanitidis y Morales-Estrella^[7] han usado exitosamente una expresión matemática para calcular la energía de activación en la descomposición de BaCO₃^[7,21] y la reducción de MoO₃ con hidrógeno^[7], ambos procesos llevados a cabo de manera no isotérmica. Dicha expresión matemática esta basada en una reacción sólido-gas tipo topoquímica en la cual la velocidad de reacción química es el mecanismo controlador de la reacción. La formulación matemática usada por Arvanitidis y Morales-Estrella y esta representada de la siguiente manera (ver el apéndice A para mayores detalles en el desarrollo de esta expresión):

$$\ln\left(\frac{dX}{dt}\right) + \ln(T) - \ln(1-X)^{2/3} = \ln B \frac{Q}{RT} \quad (79)$$

Donde X es la fracción de reducción, R es la constante de los gases, T es la temperatura en K, Q es la energía de activación y B es una constante. El primer término del lado derecho de la Ec. 79 es independiente a la temperatura, mientras que del lado izquierdo de la ecuación puede ser función lineal de 1/T, la pendiente de la regresión lineal de los datos experimentales representa el valor negativo de la energía de activación de la Reacción 1 dividida por la constante de los gases.

Las Figuras 4.19 y 4.20 muestran los valores de energía de activación obtenidos de la reducción no isotérmica de la Reacción 32 para las mezclas con 50% mol de Ag₂O y 33.6% mol de Ag₂O usando la Ec. 79.

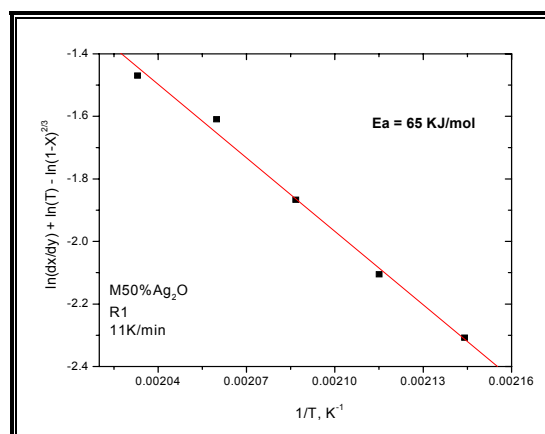


Fig.4.19. Gráfica de Arrhenius de acuerdo a la Ecuación 79 para la reducción no isotérmica de la Reacción 32 en la mezcla A con 50% mol Ag_2O .

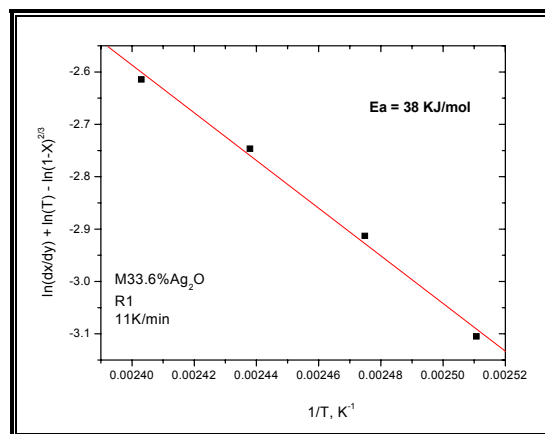


Fig.4.20 Gráfica de Arrhenius de acuerdo a la Ecuación 79 para la reducción no isotérmica de la reacción 32 en la mezcla B con 33.6% mol Ag_2O .

Las Figuras 4.21 y 4.22 y 4.23 muestran los valores de energía de activación obtenidos de la reducción no isotérmica de la Reacción 33 de los sistemas con 50% mol de Ag_2O , 33.6% mol de Ag_2O y 20% mol de Ag_2O respectivamente.

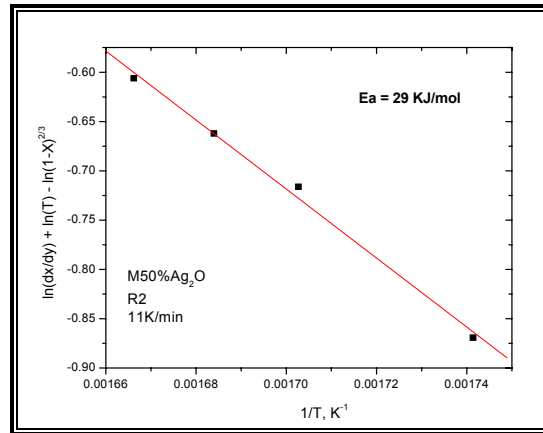


Fig.4.21 Gráfica de Arrhenius de acuerdo a la Ecuación 79 para la reducción no isotérmica de la reacción 33 en la mezcla A con 50% mol Ag_2O .

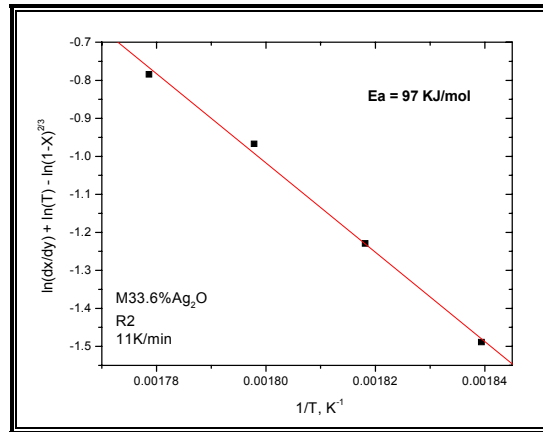


Fig.4.22 Gráfica de Arrhenius de acuerdo a la Ecuación 79 para la reducción no isotérmica de la reacción 33 en la mezcla B con 33.6% mol Ag_2O .

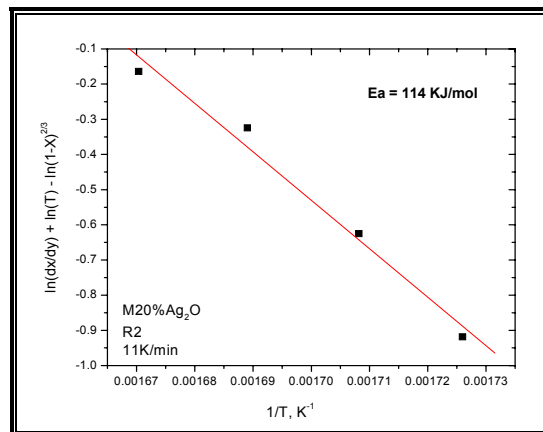


Fig.4.23 Gráfica de Arrhenius de acuerdo a la Ecuación 79 para la reducción no isotérmica de la reacción 33 en la mezcla C con 20% mol Ag_2O .

La Tabla 4.4 resume los sistemas investigados junto a sus reacciones involucradas y las energías de activaciones que conciernen a las reducciones de Ag_2O a Ag (E_{a1}) y MoO_3 a MoO_2 (E_{a2}). Como podemos observar, la energía de activación E_{a1} aumenta con el aumento del contenido de óxido de plata. Un contenido mayor de óxido de plata significa una disminución de partículas de MoO_3 adyacentes a las partículas de Ag_2O , por lo tanto, el gas reactante tendrá un acceso mas libre a las partículas de óxido de plata. Contrariamente, cuando disminuye el porcentaje de óxido de plata aumentan las partículas de MoO_3 adyacentes a las partículas de Ag_2O por lo cual se dificulta el acceso de gas reactante hacia las partículas de Ag_2O y consecuentemente el valor de la energía de activación disminuye.

Tabla 4.4. Muestra los valores de energía de activación obtenidos en las reacciones de la reducción de las diferentes mezclas mecánicas.

Compuesto inicial	Trayecto de reducción	Ea1 (kJ/mol)	Ea2 (kJ/mol)
Ag ₂ O	$Ag_2O + H_2 \rightarrow 2Ag + H_2O$	64	
MoO ₃	$MoO_3 + H_2 \rightarrow MoO_2 + H_2O$		124
	$MoO_2 + 2H_2 \rightarrow Mo + 2H_2O$		
Sistema A 50% mol de Ag ₂ O.	$Ag_2MoO_4 + H_2 \rightarrow 2Ag + MoO_3 + H_2O$	65	
	$MoO_3 + H_2 \xrightarrow[\Delta]{2Ag} MoO_2 + H_2O$		29
	$MoO_2 + H_2 \xrightarrow[\Delta]{2Ag} Mo + 2H_2O$		
Sistema B 33.6% mol de Ag ₂ O.	$Ag_2O + 2MoO_3 + H_2 \rightarrow 2Ag + 2MoO_3 + H_2O$	38	
	$2MoO_3 + 2H_2 \xrightarrow[\Delta]{2Ag} 2MoO_2 + 2H_2O$		97
	$2MoO_2 + 4H_2 \xrightarrow[\Delta]{2Ag} 2Mo + 4H_2O$		
Sistema C 20% mol de Ag ₂ O.	$Ag_2O + 4MoO_3 + H_2 \rightarrow 2Ag + 4MoO_3 + H_2O$		
	$4MoO_3 + 4H_2 \xrightarrow[\Delta]{2Ag} 4MoO_2 + 4H_2O$		114
	$4MoO_2 + 8H_2 \xrightarrow[\Delta]{2Ag} 4Mo + 8H_2O$		

Para las reacciones que concierne la reducción de MoO₃ a MoO₂ la energía de activación (Ea₂) disminuye con el aumento de plata libre producto de la reacción precedente con excepción del sistema C con 20% mol Ag₂O el cual

contiene 33 % at. de plata después de la reducción. Esto indica que la plata libre actúa como catalizador para la reducción de MoO_3 cuando los contenidos de plata, producto de la reducción, son mayores a 33% at. en los compuestos Ag/Mo . Los presentes resultados demuestran que para contenidos de 33% at. de plata (20% mol Ag_2O) el efecto catalítico disminuye considerablemente.

4.4 Caracterización de los Productos Obtenidos por Difracción de Rayos-x y Microscopia Electrónica de Barrido

Los polvos obtenidos después de la reducción con hidrógeno de las diferentes mezclas fueron caracterizados por difracción de rayos-x, con radiación $\text{K}\alpha$ de cobre dichos, estudios muestran la obtención de un material compuesto Ag/Mo , como lo podemos observar en las Figuras 4.24 a 4.26.

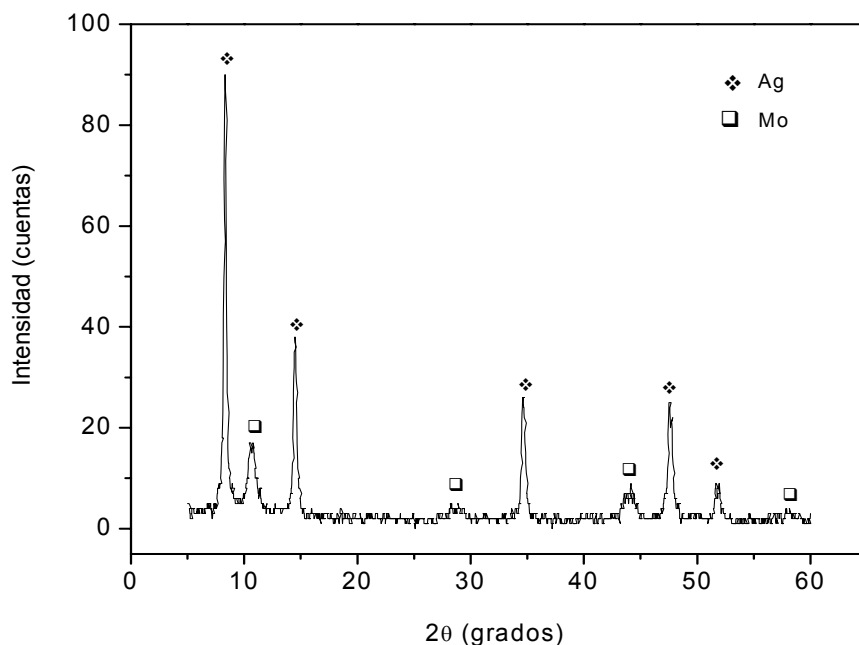


Fig. 4.24 Difractograma obtenido después de la reducción con hidrogeno de la mezcla A con 50% mol Ag_2O .

La Figura 4.25, la cual corresponde a la muestra con 33.6% mol de Ag_2O , indica que la reducción no se llevó a cabo por completo debido a que se observan pequeñas reflexiones de baja intensidad de MoO_3 .

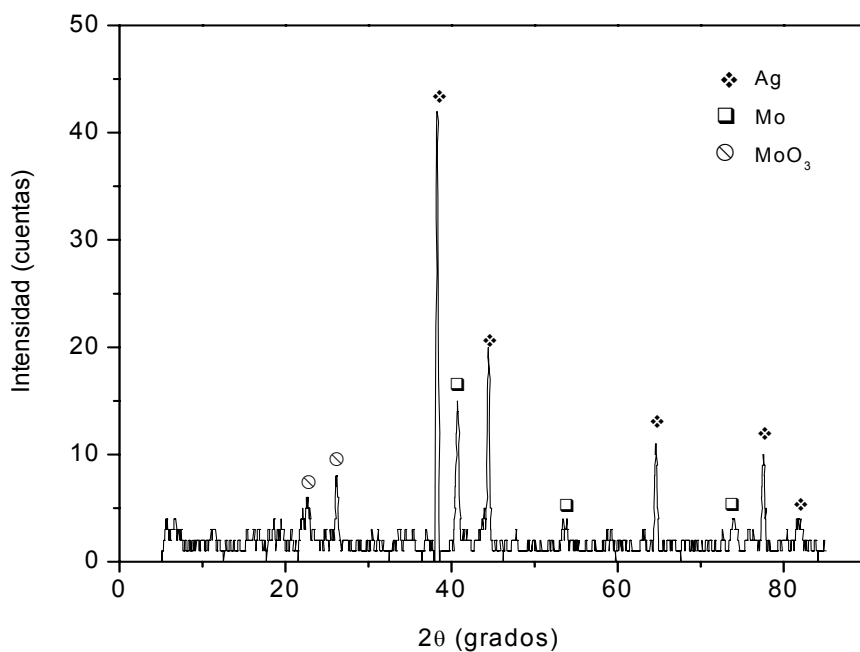


Fig. 4.25 Difractograma obtenido después de la reducción con hidrogeno de la mezcla B con 33.6% mol Ag_2O .

La Figura 4.26, la cual corresponde a la muestra con 20% mol de Ag_2O , indica que la reducción se llevó a cabo por completo debido a que las únicas reflexiones que se observan corresponden a plata y molibdeno.

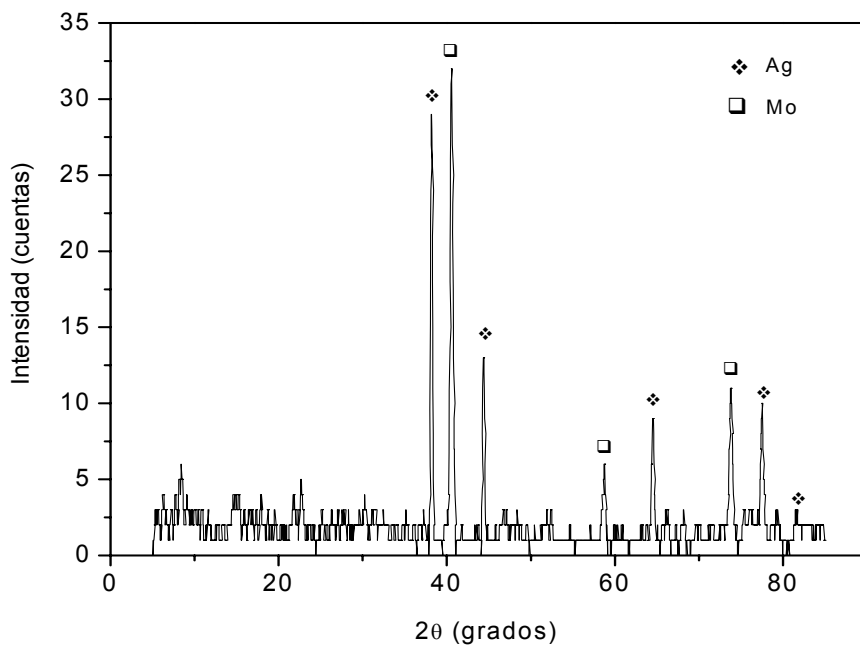


Fig. 4.26 Difractograma obtenido después de la reducción con hidrogeno de la mezcla C con 20% mol Ag_2O .

Las siguientes imágenes muestran las micrografías obtenidas por microscopía electrónica de barrido, la caracterización de la morfología se realizó con la señal de electrones secundarios. En la Figura 4.27 se puede observar la microestructura de los polvos obtenidos de la reducción de Ag_2O la cual presenta una estructura tipo esponjosa, característica de un proceso de reducción con gas, con un tamaño de partícula en el régimen micrométrico. La Figura 4.28 muestra partículas de molibdeno después del proceso de reducción los cuales presentan una morfología tipo hojuela que tienden a aglomerarse.

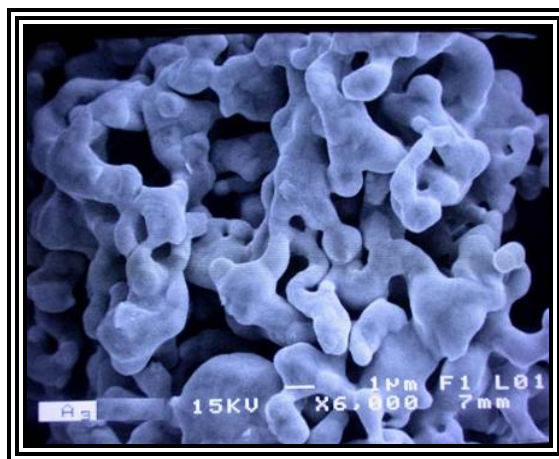


Fig.4.27 Aspecto morfológico de la plata obtenida después de la reducción del Ag_2O puro.

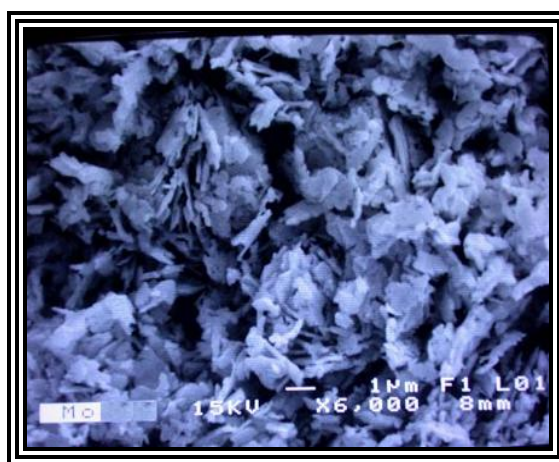


Fig.4.28 Aspecto morfológico del molibdeno obtenido después de la reducción del MoO_3 puro.

Las Figuras 4.29, 4.30 y 4.31 muestran las microestructuras de los compuestos Ag/Mo obtenido, de la reducción de las mezclas mecánicas donde se observa que la fase de plata tiende a cubrir las partículas de molibdeno. Además, se observa una amplia distribución de tamaño de partícula y/o aglomerados.

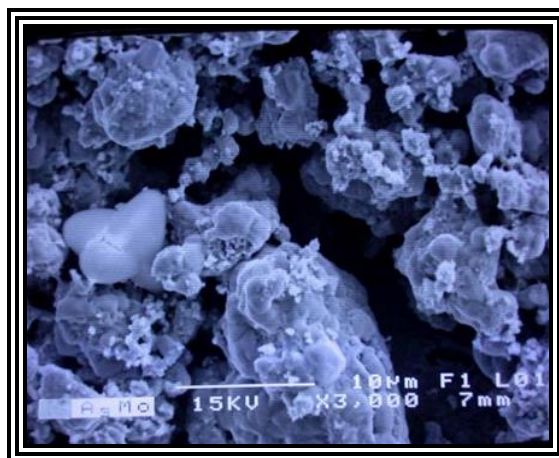


Fig.4.29 Aspecto morfológico obtenida después de la reducción de la mezcla A con 50% mol Ag_2O .

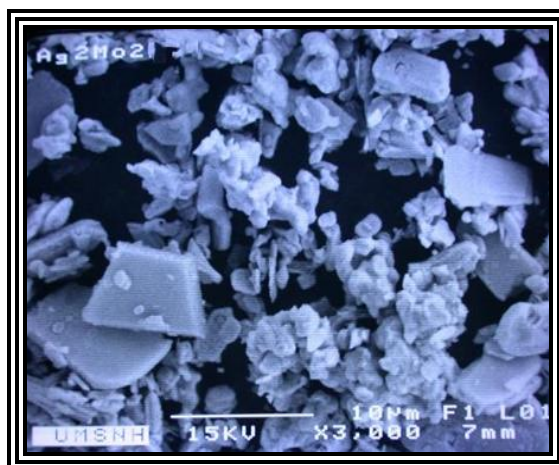


Fig.4.30 Aspecto morfológico obtenida después de la reducción de la mezcla B con 33.6% mol Ag_2O .

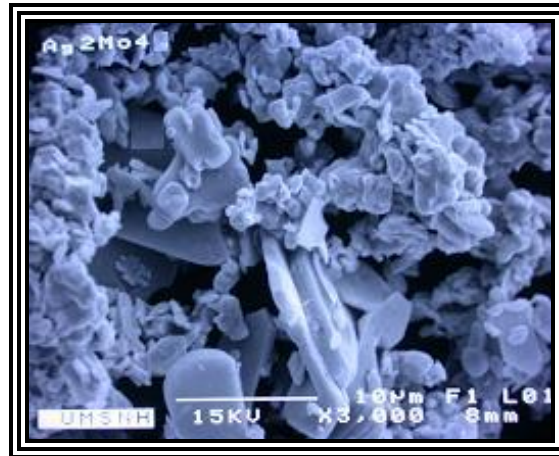


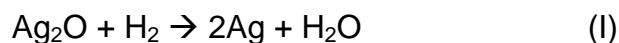
Fig.4.31 Aspecto morfológico obtenida después de la reducción de La mezcla C con 20% mol Ag_2O .

CAPITULO V.- CONCLUSIONES

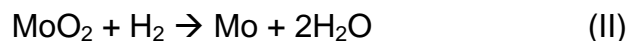
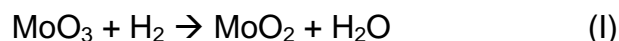
La presente investigación trata del estudio de la cinética de reducción de óxido de plata, trióxido de molibdeno y mezclas de ambos óxidos.

El mezclado mecánico de los polvos de Ag₂O y MoO₃ condujo a obtener estas fases uniformemente distribuidas y en el caso del sistema A con 50% mol Ag₂O se obtuvo un compuesto Ag₂MoO₄ lo cual está establecido en el diagrama de equilibrio Ag₂O-MoO₃.

La reducción isotérmica del óxido de plata se lleva a cabo en una etapa, de acuerdo a la reacción.



La reducción isotérmica de trióxido de molibdeno con hidrogeno se lleva a cabo en dos etapas como se muestra en las siguientes reacciones:



Mientras que la reducción no isotérmica de las mezclas mecánicas procede en tres etapas, primero se reduce el óxido de plata a plata metálica, seguido del trióxido de molibdeno a dióxido de molibdeno y finalmente de dióxido de molibdeno a molibdeno metálico lo cual está en concordancia con los estudios isotérmicos llevados a cabo independientemente.

La plata obtenida en la primera etapa actúa como catalizador para la reacción $\text{MoO}_3 + \text{H}_2 \rightarrow \text{MoO}_2 + \text{H}_2\text{O}$ para los sistemas A y B, mientras que para el sistema C el efecto catalítico de la plata disminuyó considerablemente. De lo anterior se deduce que a porcentajes mayores del 33% at. de Ag, producto de la

reducción, el valor de la energía de activación disminuye conforme se incrementa el contenido de plata además de disminuir la temperatura del procesamiento del compuesto Ag/Mo.

En vista de los parámetros que se utilizaron como alto flujo de hidrogeno, capa delgada de polvo y polvo fino promedio (0.6 micras), no se observó efecto de transferencia de masa, por lo que es razonable asumir que la etapa controlante es la reacción química, además se observó que la velocidad de reducción se incrementa con la temperatura lo cual es característico de procesos químicos los cuales son sensibles a la temperatura.

Los valores de energía de activación obtenidos durante la primera reacción aumentan con el aumento del contenido de óxido de plata, mientras que para la reacción que concierne la reducción de MoO_3 a MoO_2 la energía de activación disminuye con el aumento de plata libre producto de la reacción precedente.

Los estudios obtenidos por difracción de rayos X, muestran que la reducción de mezclas de $\text{Ag}_2\text{O}-\text{MoO}_3$ con hidrogeno producen un material compuesto Ag/Mo en donde las partículas de plata tienden a cubrir las partículas de molibdeno.

Referencias Bibliograficas

1. Levenspiel. O, (1989) Ingeniería de la reacciones Químicas, Editorial Reverte S:A, segunda edición, Capitulo 1, 2 y 12.
2. Julian Szekely, James W. Evans, Hong pong Sohn. (1976), Gas-Solid Reaction, Editorials Academic Press, edition second, chapter 1 y 2.
3. E. Aune Ragnhild, Experimental Techniques in Thermochemical and Thermophysical Measurements at high temperatures Part III, pags. 2-31.
4. Lemus Ruiz José, 1994 Efecto de la carburización en la reoxidación de pellets previamente reducidos. Tesis de maestría,UMSNH(1994).
5. Morales Estrella Ricardo, Hydrogen Reduction Route towards the production of nano-Grained alloys.- Synthesis and Characterization of Fe_2Mo Podwer; Doctoral Thesis, Royal Institute of Technology (2002).
6. Morales Estrella Ricardo 2005 Termoquímica de los procesos metalúrgicos, apuntes de curso.IIM, Morelia Michoacán, México.
7. Morales Estrella Ricardo, Arvanitidis Ioannis, and Sheetharaman Sesadri, 2000 Intrinsic Reduction kinetics of MoO_3 by Hydrogen pp 589-593.
8. J.M. Smith (1990), Ingeniería de la cinética Química, Editorial McGraw-Hill, tercera edicion, capitulo 1, pags.30-47.

9. J. Stolk and A. Manthiram; Chemical synthesis and characterization of low thermal expansion-high conductivity Cu-Mo and Ag-Mo composites; Metallurgical and materials transactions A, 2000 volumen 31, pp 2396-2398.
10. Habashi F. 1980 principles of extractive metallurgy. Ed. Gordon Breach Science Publishers Ltd. 2 (hydrometallurgy) pp
11. González Ortiz Ademar (2002) Estudio de la reducción del óxido férrico en forma de finos con hidrógeno. Tesis de maestría Instituto Tecnológico de Morelia,(2002).
12. J. Skelly and J. W. Evans; Studies in gas-solid reactions: Part I. A structural model for the reaction of porous oxides with a reducing gas; Metallurgical transactions, 1970, volume 2, pp 1691-1696.
13. I. Arvanitidis, X. Xiao, and Seetharaman, Effect of heat and mass transfer on the thermal decomposition of SrCO_3 compacts, Metallurgical and materials transactions B 1999, volume 30 pp 901-907.
14. H. Y. Sohn, the influence of chemical equilibrium on fluid solid reaction rates and the falsification of activation energy, Metallurgical and materials transactions B, 2004, volume 35, pp 121-130.
15. E. Bedolla, C. A. León, E. A. Aguilar, Rev. Metal Madrid, 33(4) 1997 pp 239-248 Aplicación de técnicas no isotérmicas en la reducción de tres minerales de hierro.

16. Adrián Figueroa Rodríguez, (1997), Termodinámica, Libro impreso en los talleres del departamento de comunicación y difusión del instituto tecnológico de Morelia, Capítulos del 1 al 6.
17. Estrada Solís Raúl, 2003 Cinética de formación de carburo de hierro a partir de finos de Hematina empleando gases carburantes, Tesis de maestría Instituto Tecnológico de Morelia, (2003).
18. Werner W. Schulmeyer, M Hugo Orther, Mecanismos of the hydrogen reduction of molybdenum oxides, International Journal of refractory Metals & hard materials 20 (2002), pp 261-269.
19. Du Sichen and S. Seetharaman, Application of a nonisothermal thermogravimetric method to the kinetic study of the reduction of metallic oxides. Part I A general treatment and its application to the reduction of the oxides of molybdenum y hydrogen, Metallurgical transactions B, 1992, vol 23 No. 3 pp 318-324.
20. Du Sichen and S. Seetharaman, Application of a nonisothermal thermo gravimetric method to the kinetic study of the reduction of metallic oxides: part II A theoretical treatment of powder reduction and its Application to the reduction of tungsten oxide by hydrogen; Metallurgical transactions, B, 1993, vol 24 No. 3 pp 475-480.
21. Arvanitidis, Du sichen and S. Seetharaman, Metall Mater. Trans. B, 1996. 27B, pp 409-416.

22. R. Morales, I. Arvanitidis, Du Sichen, and S. Seetharaman, Reduction of Fe_2MoO_4 by hydrogen gas, Metallurgical and Materials transactions B, 2002, vol 33B pp 589-594.
23. K. Jammshidi, H Abdizadeh, S:A: Seyyed Ebrahimi, K Hanai, Metallothermic reduction of MoO_3 through making Ni-Mo alloys by the ESR method, International Journal of refractory Metals & Hard Materials 22 (2004) pp 243-245.
24. José J. Gervacio Arciniega, J. Cruz-Mandujano, R. Morales, Julio C. Juárez Tapia, Measurement of Light reflection in silver, molybdenum and alloy silver-molybdenum depending on the wavelength, (2006), vol. 6046, 604618-1
25. Raymond Chang, (1998) Química, Mc Graw hill, Sexta edición pp 528-530.
26. A.A. El-Geassy and M.I. Nasr, influence of the original structure on the Kinetics of the hydrogen reduction of hematite compacts, Transaction ISIJ, 28, 1998 pp.650-658.
27. A.A. El-Geassy K.A. SAETA and S.Y. EZZ, Mechanism of iron Oxide Reduction with hydrogen/ carbon monoxide mixtures, transactions ISIJ, 17, 1977 pp 629-635.