Estudio de mecanismos de reducción heterogénea sólido-gas a alta temperatura de ferrita cúprica con monóxido de carbono (*)

A. Quiero* y I. Wilkomirsky**

Resumen

El presente trabajo, estudia los mecanismos de reducción de la ferrita cúprica con monóxido de carbono a 850 °C, con pruebas realizadas en un reactor horizontal. Las pruebas experimentales se realizaron con partículas de tamaño macroscópico (entre 5 y 10 mm), relación $CO/(CO+CO_2)$ de 0,50 y tiempo de reacción de 1, 5, 15, 30 y 60 min. Basándose en observaciones de micrografías y análisis mediante microsonda electrónica realizados a partículas reaccionadas, en los tiempos ya mencionados, se plantea el mecanismo global de reducción en el cual el cobre metálico se forma mediante dos mecanismos simultáneos. El primero, mediante la transformación secuencial $CuO*Fe_2O_3 \rightarrow CuO \rightarrow Cu_2O \rightarrow Cu$ y el segundo, mediante la ruta $CuO*Fe_2O_3 \rightarrow Cu_{0,5}Fe_{2,5}O_4 \rightarrow Cu_xFe_{3-x}O_4 \rightarrow Cu$. Asimismo, el hierro se reduce a través de dos mecanismos simultáneos, vía $CuO*Fe_2O_3 \rightarrow Cu_{0,5}Fe_{2,5}O_4 \rightarrow Cu_xFe_{3-x}O_4 \rightarrow Fe_2O_3 \rightarrow Fe_3O_4 \rightarrow FeO$ o siguiendo la ruta $CuO*Fe_2O_3 \rightarrow Cu_{0,5}Fe_{2,5}O_4 \rightarrow Cu_xFe_{3-x}O_4 \rightarrow Fe_3O_4 \rightarrow FeO$

Palabras clave

Mecanismo. Reducción. Ferrita. Cúprica. CO.

Study of mechanisms of heterogeneous reduction solid-gas at high temperature of copper ferrite with carbon monoxide

Abstract

The mechanism of copper ferrite reduction in the carbon monoxide system, is investigated in this work. Tests were carried out in a horizontal reactor at 850 °C under the following parameters were studied: coarse particles (5 to 10 mm), ratio CO/(CO+CO₂) of 0.50 and time of reaction of 1, 5, 15, 30 and 60 min. Based on analysis by micrographies and electron microprobe for the partially reacted particles it allows to propose global mechanism of reduction in which metallic copper is formed by means of two simultaneous mechanisms. One pathway by sequential transformation of tenorite and cuprite CuO*Fe₂O₃ \rightarrow CuO \rightarrow Cu₂O \rightarrow Cu and the another pathway by intermediates of poly-spinels CuO*Fe₂O₃ \rightarrow Cu_{0.5}Fe_{2.5}O₄ \rightarrow Cu_xFe_{3-x}O₄ \rightarrow Cu. Likewise, the iron is reduced across two simultaneous mechanisms, route CuO*Fe₂O₃ \rightarrow Cu_{0.5}Fe_{2.5}O₄ \rightarrow Fe₂O₃ \rightarrow Fe₃O₄ \rightarrow FeO or following the route CuO*Fe₂O₃ \rightarrow Cu_{0.5}Fe_{2.5}O₄ \rightarrow Cu_xFe_{3-x}O₄ \rightarrow Fe₃O₄ \rightarrow FeO.

Keywords

Mechanism. Reduction. Copper. Ferrite. CO.

1. INTRODUCCIÓN

Ferrita es el nombre genérico dado a óxidos mixtos de formula general M*Fe₂O₄, en la que M es un metal monovalente: cobre, plata u otros o un metal bivalente: cobre, manganeso, cinc, níquel, cobalto, hierro u otros^[1].

En la metalurgia extractiva, la ferrita de metales básicos tiene una importancia relativamente grande. Por ejemplo, en los procesos pirometalúrgicos de cobre, las ferritas de cobre formadas durante la tostación de minerales sulfurados son difíciles de lixiviar en forma rentable debido a su relativa insolubilidad por debajo de 50 °C, en soluciones diluidas de ácido. Por otra parte, en la fundición de concentrados de cobre, la magnetita y otras soluciones de ferritas se han postulado como causa de pérdida de cobre en las escorias de hornos de reverbero y convertidores. Estos compuestos se encuentran en los falsos fondos formados en los hornos de fundición.

^(*) Trabajo recibido el día 1 de julio de 2003 y aceptado en su forma final el día 11 de noviembre de 2003.

^(*) Departamento de Metalurgia, Universidad Arturo Prat, Av. Arturo Prat 2120, Iquique, Chile.

^(**) Departamento de Metalurgia, Universidad de Concepción, Edmundo Larenas 270, Concepción, Chile.

Las ferritas de cobre comienzan a formarse a temperaturas cercanas a 700 °C, si existe un contacto intimo entre los óxidos de cobre y de hierro. La ferrita cúprica es estable a temperaturas por debajo de 1.100 °C; en cambio, la ferrita cuprosa es estable a temperaturas más elevadas^[1].

En cuanto a sus propiedades físicas, las ferritas son ferromagnéticas y semiconductoras en estado puro, así como en soluciones sólidas con otros compuestos.

La reducción de ferrita cúprica en sistemas sólido-gas, utilizando monóxido de carbono fue estudiada por Gvelesciani y Nesterova^[2], para partículas <200 mallas, temperaturas de 400, 500 y 600 °C y presiones de monóxido de carbono de 10, 50, 250 y 450 mmHg, demostrando que es factible la reducción de ferrita cúprica obteniendo como productos una fase espinela no caracterizada, cobre y hierro metálico. Posteriormente, Bezginova *et al.*^[3] realizaron un estudio para el mismo tamaño de partículas, temperaturas de 700, 800, 900 y 1.000 °C y presión de monóxido de carbono de 100 mmHg, en la que propusieron la formación de la ferrita no estequeométrica, Cu_{0,5}Fe_{2,5}O₄ y Cu_xFe_{3-x}O₄, delafosita, magnetita, wustita, hierro y cobre metálico.

Como se mencionó, la ferrita de cobre posee propiedades magnéticas que han sido caracterizadas midiendo el comportamiento de propiedades físicas como coercitividad, temperatura de Curie, efecto Mossbauer y saturación magnética. Existen varios estudios, para distintos tipos de ferritas de cobre: sobre migración o difusión catiónica que acontece en los sitios tetraédricos y hexaédricos ubicados en el interior de la red cristalina; sobre la distribución y estabilidad catiónica dentro de dicha red cristalina y de las fases presentes.

Ristic *et al.*^[4] y Kester *et al.*^[5], estudiaron, por análisis DRX, las fases que se forman al calentar briquetas mezcladas estequeométricamente con tenorita y hematita a diferentes temperaturas y tiempos de reacción, encontrando que a 1.000 °C, por 10 h, se forma ferrita cúprica con una red cristalina cúbica, que es estable hasta, aproximadamente, 360 °C ^[2, 3 y 4]. Por debajo de esta temperatura, cambia su estructura cristalina a tetraédrica.

Tailhades et al. [6] midieron la variación de la coercitividad y la saturación magnética en ferrita cúprica, recocida a temperaturas entre 25 y 600 °C y, posteriormente, templada. La coercitividad permaneció constante para las temperaturas de temple, entre 25 y 250 °C. Sobre 350 °C, las fuerzas coercitivas decrecieron drásticamente, debido a la migración del ion cúprico desde los sitios octaédri-

cos (B) hacia los tetraédricos (A) de la red cristalina, lo que se reveló por la variación de la distorsión tetraédrica (c/a) de la celda unitaria, que disminuyó desde 1,06 hasta 1,05.

Kuehn *et al.*^[7] estudiaron la estabilidad de la ferrita cúprosa no estequiométrica, $Cu_{0,5}Fe_{2,5}O_4$, que por extrapolación de sus resultados experimentales se descompondría, instantáneamente, sobre los 570 °C. Informan que, en esta ferrita, el cobre está presente en la forma de ion cuproso y el hierro en la de ion férrico. Midieron, también, el parámetro cristalino de esta ferrita a varias temperaturas, corroborando los valores que utilizaron otros investigadores [3]. Además, propusieron que la distribución catiónica para esta ferrita es $\left(Cu_{0,24}^+Fe_{0,76}^{+3}\right)_A \left(Cu_{0,26}^+Fe_{1,74}^{+3}\right)_B O_4$. Yamaguchi y Shiraishi [8] estudiaron la cinética

Yamaguchi y Shiraishi^[8] estudiaron la cinética de la descomposición de la ferrita cúprosa no estequiométrica, Cu_{0,5}Fe_{2,5}O₄, que ocurre sobre 330 °C. Los compuestos formados en dicha descomposición son la delafosita, CuFeO₂, y la hematita, Fe₂O₃, obteniendo la descomposición más rápida para una temperatura de 750 °C.

Kester y Gillot^[9] y Kester *et al.*^[10] estudiaron la distribución catiónica de la ferrita no estequiométrica, $Cu_xFe_{3-x}O_4$, para x=0,32, y propusieron para la misma los valores: $\left(Cu_{0,16}^+Fe_{0,84}^{+3}\right)$. Estos valores, al expresarlos como % atómico, corresponden: $x\left(Cu_{0,096}^{+2}Cu_{0,064}^+Fe_{1,384}^{+3}Fe_{0,456}^{+2}\right)_RO_4^{-2}$ para el cobre,

50 % de (Cu⁺)_A, 20 % de (Cu⁺)_B, 30 % de (Cu⁺²)_B; y para el hierro, 31,34 % de (Fe⁺³)_A, 51,64 % de (Fe⁺³)_B y 17,02 % de (Fe⁺²)_B.

Kester *et al.*^[10] estudiaron las distintas valencias

Kester *et al.*^[10] estudiaron las distintas valencias del cobre en la ferrita cúprica y en la ferrita no estequiométrica, Cu_xFe_{3-x}O₄, concluyendo que el enlace catión-oxigeno es más covalente sobre los sitios tetraédricos (A) que sobre los octaédricos (B), por lo que estos últimos serán menos estables. Por último, en el caso particular de la ferrita no estequiométrica, se obtiene una gráfica representando la fracción de sitios ocupados por el Cu⁺ en los sitios A, Cu⁺ en los sitios B y Fe⁺² en los sitios B, para 0,1<x<0,5, cuya tendencia indica que la cantidad de Fe⁺² disminuye bruscamente, a medida que aumenta x, y por extrapolación de la figura desaparece para, aproximadamente, x=0.7.

Kester *et al.*^[5] informan que la ferrita cúprica preparada, sobre 1.000 °C, por reacción sólido-sólido, tiene alta pureza y una relación metal/oxígeno muy cercana a 3/4, y explican, también, que los cationes localizados en los sitios octaédricos son más

reactivos que los localizados en los sitios tetraédricos.

2. DIAGRAMA COMBINADO DE CHAUDRON Y BOUDOUARD

En el sistema Cu-Fe-O-C existen muchos equilibrios posibles, cuya distribución responde al diagrama combinado de Boudouard y Chaudron, que muestra las especies en equilibrio termodinámico, con cada temperatura y composición de los gases reductores.

En la figura 1, se ha trazado el diagrama de Boudouard en conjunto con los equilibrios de Chaudron para el sistema Cu-Fe-O-C. La transformación secuencial definida tras el diagrama sería, de ferrita cúprica a ferrita cuprosa (delafosita) con hematita, reduciéndose la ferrita cuprosa a cobre metálico y magnetita. Además, este diagrama muestra que la reducción de ferrita cúprica con monóxido de carbono ocurre a presiones muy bajas de CO, predominando la reducción dada por la ecuación (1) siguiente:

$$2CuO*Fe_2O_3(s)+CO(g) \rightarrow Cu_2O*Fe_2O_3+Fe_2O_3+CO_2$$
 (1)

El cobre se reduce desde Cu⁺² (presente en la ferrita cúprica) hasta Cu⁺ (presente en la ferrita cuprosa); en cambio, en el hierro no tendría lugar reducción alguna.

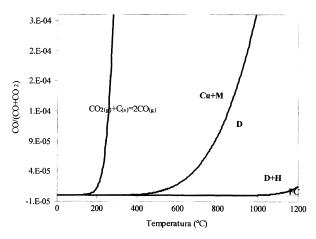


Figura 1. Diagramas de Boudouard y Chaudron para el equilibrio Cu-Fe-O-C, de la reducción de ferrita cúprica y ferrita cuprosa. FC: ferrita cúprica, D: delafosita, H: hematita y M: magnetita. Datos obtenidos de software HSC 3.02^[11].

Figure 1. Boudouard and Chaudron diagrams for the equilibrium Cu-Fe-O-C, of the reduction of cupric ferrite and cuprous ferrite. FC: cupric ferrite, D: delafossite, H: hematite and M: magnetite. Information obtained of software HSC 3.02^[11].

La reducción de ferrita cuprosa con monóxido de carbono, ocurre a presiones muy bajas de CO, predominando la reducción dada por la ecuación (2), mostrada a continuación:

$$^{3}/_{4} \text{Cu}_{2}\text{O}*\text{Fe}_{2}\text{O}_{3}(s)+\text{CO}(g) \rightarrow ^{3}/_{2}\text{Cu}+^{1}/_{2}\text{Fe}_{3}\text{O}_{4}+\text{CO}_{2}$$
 (2)

El cobre se reduce desde Cu⁺ (presente en la ferrita cuprosa) hasta Cu⁰; en cambio, el hierro comenzaría la reducción del Fe₂O₃, formándose magnetita

El análisis anterior no propone la formación de óxidos de cobre; sin embargo, a continuación, se muestra la factibilidad de reducción de óxidos de cobre y de hierro con CO, ya que se encontró presencia de estos óxidos en las experiencias realizadas, tal y como se plantea, posteriormente, en el mecanismo de reducción propuesto en este trabajo.

En la figura 2, se ha trazado el diagrama de Boudouard, en conjunto con los equilibrios de Chaudron para los sistemas conocidos Cu-O-C y Fe-O-C. Puede observarse que, a baja temperatura y baja presión parcial de CO, la magnetita es estable, mientras que, con suficiente temperatura y presión parcial de CO, se forma wustita y, finalmente, con mayor presión de CO, se forma hierro metálico.

Por tanto, la secuencia de reducción para obtener hierro metálico a través de la reducción de sus óxidos mediante CO es $Fe_2O_3 \rightarrow Fe_3O_4 \rightarrow FeO \rightarrow Fe$; sin embargo, para temperaturas inferiores a 615 °C, aproximadamente, y relaciones CO/(CO+CO₂) superiores a 0,5, es posible la reducción directa de magnetita a hierro metálico, $Fe_3O_4 \rightarrow Fe$. En la

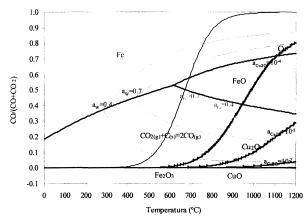


Figura 2. Diagramas de Boudouard y Chaudron para el equilibrio Cu-O-C y para el equilibrio Fe-O-C. Datos obtenidos de software HSC 3,02^[11].

Figure 2. Boudouard and Chaudron diagrams for the equilibrium Cu-O-C and for the equilibrium Fe-O-C. Information obtained of software HSC 3.02^[11].

figura 2, se aprecia un punto invariante para una temperatura de 615 °C y CO/(CO+CO₂) \approx 0,53, considerando todas las actividades unitarias.

Por otra parte, resulta factible, termodinámicamente, la reducción de óxidos de cobre (tenorita y cuprita) o de ferritas (cúprica y cuprosa) a cobre elemental e, incluso, es posible, termodinámicamente, esa reducción, a temperatura y presión de CO moderadas. Al contrario, la reducción de óxidos de hierro (magnetita, hematita y wustita) a hierro elemental tiene diferentes condiciones. El paso de magnetita a wustita requiere, para temperaturas moderadas, presiones parciales de CO superiores a las necesarias para la reducción del Cu₂O, en tanto que, la reducción de wustita a hierro elemental requiere de alta temperatura y alta presión parcial de CO.

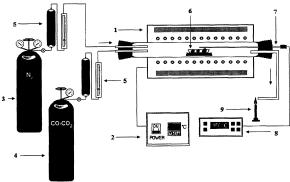
3. PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

Para el desarrollo de este trabajo se fabricó ferrita cúprica sintética, formando briquetas con la mezcla estequiométrica de CuO+Fe₂O₃, que se calentaron al aire en un horno de mufla, durante 10 h, a 1.000 °C, obteniéndose, así, ferrita cúprica con una pureza cercana al 100 %.

Las pruebas experimentales para tiempos de reacción prolongados se realizaron en un reactor de lecho estático, en el que reaccionan partículas de tamaño macroscópico (entre 5 y 10 mm), con tiempos de reacción de 1 a 60 min, temperatura de 850 °C y relación CO/(CO+CO₂) de 0,50. Se realizaron análisis micrográficos a las muestras reaccionadas, con aumento entre 50 y 1.000X. Se realizó un análisis de microsonda a las fases presentes para determinar la composición química. Se determinaron las masas inicial y final de cada muestra.

El horno horizontal utilizado para estas experiencias tiene en su interior un tubo de cuarzo de 6 cm de diámetro y 90 cm de largo, dentro del cual se ubicó una navecilla con las partículas de ferrita cúprica, reducidas con el gas reductor introducido por un extremo del tubo. Un esquema del reactor se muestra en la figura 3.

El calentamiento se realizó en medio inerte, insuflando N2 gaseoso, elevando su temperatura en forma progresiva, a razón de 50 °C cada 15 min, y manteniendo la temperatura constante, durante 15 min después de cada incremento de 200 °C, hasta alcanzar la temperatura de trabajo. Una vez alcanzada esta temperatura, se detuvo el flujo de N_2 , al mismo tiempo que se adicionó un flujo volumétrico, igual, de CO/CO₂, para comenzar la re-



- Horno eléctrico horizontal.
 Bombona de N₂
- 2: Controlador de temperatura.4: Bombona de mezcla CO/CO₂.6: Navecilla con partículas de ferrita cúprica.
- 5: Flujometro y lecho de silica gel.
- Termocupla.
- Figura 3. Esquema del reactor horizontal utilizado en las pruebas experimentales de reducción de ferrita cúprica a 850 °C con CO, a partículas entre 5 a 10 mm.
- 1: Horno eléctrico horizontal.
- 2: Controlador de temperatura.
- 3: Bombona de No
- 4: Bombona de mezcla CO/CO₂.
- 5: Flujómetro y lecho de silica gel.
- 6: Navecilla con partículas de ferrita cúprica.
- 7: Termocupla.
- 8: Registrador de temperatura.
- 9: Mechero.

Figure 3. Diagram of horizontal furnace used in test of reduction of cupric ferrite at 850 °C with CO, using particles to 5 to 10 mm.

- 1: Electrical horizontal furnace.
- 2: Controller of temperature.
- 3: Nitrogen
- 4: Mixture CO/CO₂.
- 5: Flux meter and bed of silica gel.
- 6: Crucible of cupric ferrite.
- 7: Thermocouple.
- 8: Recording of temperature.
- 9: Burner of CO's combustion.

ducción. Alcanzado el tiempo de reducción deseado, se interrumpió el flujo de gas reductor y, nuevamente, se insufló N₂ para enfriar las muestras en medio inerte y controladamente, con el descenso progresivo de temperatura nominal, a razón de 50 °C cada 15 min, manteniendo la temperatura constante, durante 15 min después de cada descenso de 200 °C, hasta alcanzar la temperatura ambiente. Con las muestras obtenidas se fabricaron briquetas, que se cortaron y pulieron para efectuar un estudio microscópico y un análisis de microsonda.

La reducción del hierro se dirigió a la formación de wustita (FeO), por lo que la relación $CO/(CO+CO_2)$ utilizada en el gas es 0,5, como se desprende de la figura 2, pues en un proceso industrial es deseable obtener el cobre, como producto, y el hierro en la escoria, como FeO.

4. RESULTADOS Y DISCUSIONES

Los resultados experimentales de las pruebas de reducción en lecho estático se muestran en la tabla I. Cada tiempo de reducción se repitió con tres muestras de ferrita cúprica.

De cada tiempo de reducción se eligieron dos muestras, con las que se fabricaron briquetas para su análisis micrográfico y de microsonda.

4.1. Análisis micrográfico y de microsonda electrónica

El volumen molar de la ferrita cúprica (44,96 cm³/mol) es 6,13 % mayor que la suma de los volúmenes molares de los compuestos a partir de los que se forma (tenorita, 12,24 cm³/mol y hematita, 30,13 cm³/mol). El análisis micrográfico de partículas de ferrita sin reaccionar, con aumento mayor de 1.000X, indica que, estas, presentan poros debido, posiblemente, al proceso de fabricación. Para una mayor densidad se habría requerido una presión mayor sobre la mezcla de los compuestos, un menor tamaño de las partículas y efectuar la compresión bajo vacío.

4.1.1. Tiempo de reacción, 1 min

En la figura 4 se observa una micrografía, con aumento de 100X, de una partícula reaccionada durante 1 min, a 850 °C, con una relación CO/(CO+CO₂) de 0,50. Se observa la formación de un frente de reacción, expresado por un cambio en el color de la matriz que se debe a la formación de una fase dispersa, cuyo color indica que estaría compuesta por cobre metálico disperso. Esta zona se ha denominado "zona reaccionada exterior". La

Tabla I. Resultados obtenidos para partículas de tamaño macroscópico (entre 5 y 10 mm) en lecho estático, a 850 °C y relación CO/(CO+CO₂) de 0,50

Table I. Final result for particles of macroscopic size (between 5 to 10 mm) in static bed, at 850 °C a CO/(CO+CO₂) ratio of 0,50

Tiempo de reacción (min)	Pérdida de peso (%)	Fracción transformada
1	0.872	6.52
5	5.968	44.64
15	10.510	78.61
30	10.842	81.09
60	11.429	85.48

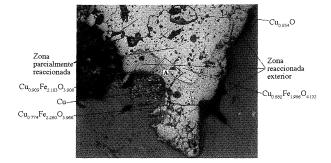


Figura 4. Partícula reaccionada a 850 °C con una relación de gases CO/(CO+CO₂) de 0,0 y tiempo de reacción 1 min. (100X).

Figure 4. Reacted particle at 850 °C with a $CO/(CO+CO_2)$ ratio of 0.50 and reaction time of 1 min. (100X).

formación de múltiples zonas o de una nucleación dispersa es coincidente con lo planteado en trabajos previos^[2 y 3], en los que se indica, además, que la cantidad de zonas reaccionantes depende del grado de reducción. Para 1 min de reacción, se observó la formación de un gran número de centros activos de reacción, lo que provoca un aumento de la velocidad de reacción, con formación de nuevas fases.

En dicha zona reaccionada exterior, aún con un corto tiempo de reacción, una fracción del cobre total se reduce hasta cobre metálico, que se distribuye homogéneamente en la zona, con partículas o glóbulos de tamaño muy pequeño, apreciables con aumento de 750X, y de carácter multizonal, tal como se muestra en la figura 5, en la que se empleó una microsonda de imágenes de electrones retrodispersados (BEI), que permite una identificación, más fácil, de algunas de las fases. La micrografía se muestra en la figura 5 y corresponde a la zona A de la figura 4.

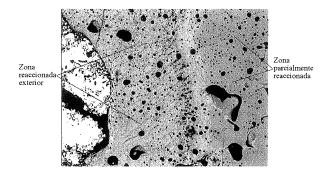


Figura 5. Partícula reaccionada a 850 °C con una relación de gases $CO/(CO+CO_2)$ de 0,50 y tiempo de reacción 1 min (750X). Zona A en figura 4.

Figure 5. Reacted particle at 850 °C with a CO/(CO+CO₂) ratio of 0.50 and reaction time of 1 min. (750X). Zone A into figure 4.

Además, se observa que la zona reaccionada exterior presenta diferentes fases de tamaño pequeño, que conforman una zona heterogénea que no puede ser caracterizada por la microsonda, ya que presenta superficie y forma irregular, dificultando el análisis de la microsonda que se realizó, solamente, sobre dos puntos (Fig. 4) que presentaron homogeneidad, en una zona levemente superior a 3 mm de lado.

El tamaño promedio de la zona reaccionada exterior se midió utilizando el software "Enterprise" [11] conectado a un microscopio metalográfico, que tomó 10 medidas en distintos puntos de la partícula, obteniéndose un valor promedio de 0,1244 mm, para 1 min de reacción, por lo que la velocidad promedio de avance de interfase de esta zona es $2.073 \cdot 10^{-6}$ m/s ó $2.073 \, \mu/s$.

En la figura 4, se muestra otra zona que se ha denominado "parcialmente reaccionada", en la que se formó un compuesto de composición aproximada al CuO, que delimita el espesor de la misma, lo que permite una medida de la velocidad de difusión del gas en la ferrita cúprica. En la figura 6 se observa una foto BEI, con aumento de 40X, en la que observa el espesor de dicha zona debido a la formación de oxido cúprico que determinó la microsonda y que, aproximadamente, es de 2.330 mm, en 1 min de reacción, lo que indica que la velocidad de difusión del gas es, aproximadamente, $38,83\cdot10^{-6}$ m/s o $38,83~\mu/s$

En la figura 7 se muestra, en una imagen micrográfica, la zona parcialmente reaccionada, que se distingue por presentar cambios físicos, producto de la formación de microgrietas apreciables con aumento de 100X. Estas microgrietas pueden for-

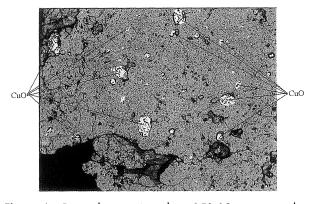


Figura 6. Partícula reaccionada a 850 °C con una relación de gases $CO/(CO+CO_2)$ de 0,50 y tiempo de reacción 1 min (750X). Zona A en figura 4.

Figure 6. Reacted particle at 850 °C with a CO/(CO+CO $_2$) ratio of 0.50 and reaction time of 1 min. (750X). Zone A into figure 4.

Rev. Metal. Madrid 39 (2003) 428-442

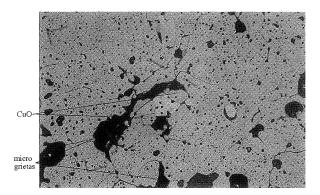


Figura 7. Partícula reaccionada a 850 °C con una relación de gases CO/(CO+CO₂) de 0,50 y tiempo de reacción 1 min. (100X).

Figure 7. Reacted particle at 850 °C with a $CO/(CO+CO_2)$ ratio of 0.50 and reaction time of 1 min. (100X).

marse por efecto de las reacciones químicas del gas que, además, se favorecen por la presencia de zonas microporosas, producto del proceso de fabricación de la ferrita cúprica. Una vez que el gas penetra por las microgrietas, reacciona con la superficie interna de las mismas, formando nuevas especies como, por ejemplo, el oxido cúprico, cuyo volumen molar es 12,23 cm³/mol, menor que el de la ferrita cúprica inicial, que es de 44,96 cm³/mol, aumentando el tamaño de la microgrieta inicial, por una disminución de un 62,6 % del volumen molar de la fase presente en la zona de reacción. Esto, aumenta la porosidad de la zona, por crecimiento del tamaño de las microgrietas, formando zonas en las cuales existe difusión preferencial del gas reductor, catalizando el proceso global de reducción hasta cobre metálico y wustita.

Un caso particular de formación de CuO se muestra en la figura 8 (foto BEI) y se analizó mediante microsonda, en la que junto con la formación de la tenorita (CuO), se produce una disminución del contenido de cobre de la fase espinela, vecina a la tenorita formada. La microsonda determinó composiciones de estas fases vecinas, cuyos indicaron resultados la presencia $Cu_{0.889}Fe_{2.035}O_{4.077}$ y $Cu_{0.878}Fe_{2.002}O_{4.120}$, lo que muestra que el óxido cúprico se forma a expensas del cobre presente como ión cúprico en la ferrita cúprica, dejando una ferrita deficitaria en cobre, no estequiométrica. También, se observa la formación de una ferrita cuya relación Cu/Fe es 0,968, que corresponde, aproximadamente, a la composición de la delafosita o ferrita cuprosa, cuyo origen se postulará en análisis posteriores

Con respecto a esta transformación, Bezginova et al. [3] concluyen que, en la primera etapa de la

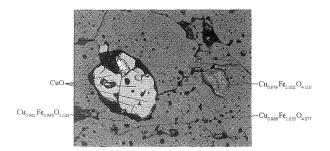


Figura 8. Partícula reaccionada a 850 °C con una relación de gases $CO/(CO+CO_2)$ de 0,50 y tiempo de reacción 1 min. (330X).

Figure 8. Reacted particle at 850 °C with a $CO/(CO+CO_2)$ ratio of 0.50 and reaction time of 1 min. (330X).

reducción se forma una solución sólida compuesta por las espínelas CuFe₂O₄ y Cu_{0,5}Fe_{2,5}O₄. Los análisis de microsonda de muestras obtenidas son compatibles con la existencia de la solución sólida propuesta por Bezginova *et al.*^[3]. El cálculo indica que, la fase Cu_{0,889}Fe_{2,035}O_{4,077} corresponde a 0,80CuFe₂O₄ + 0,17Cu_{0,5}Fe_{2,5}O₄ y la fase Cu_{0,878}Fe_{2,002}O_{4,120} corresponde a 0,796CuFe₂O₄ + 0,164Cu_{0,5}Fe_{2,5}O₄, lo que no descarta la conclusión de los investigadores citados^[3], pero tampoco la puede reafirmar ya que el análisis de microsonda no discrimina si existe esta solución sólida, puesto que solo determina cantidades totales de hierro y cobre, en cada fase.

Puede plantearse una proposición mas general, enunciando que, junto con la formación de CuO ocurre la formación de la ferrita no estequiométrica, $Cu_xFe_{3-x}O_4$, sobre la que, diversos trabajos previos, informan que forma una solución sólida con ferrita cúprica, solución que sería la determinada por la microsonda.

La reacción química propuesta para el proceso de reducción descrito sería, por tanto, la siguiente:

$$\left(1 + \frac{2}{1-x}\right) CuFe_2O_{4(s)} + CO_{(g)} = 3CuO_{(s)} +$$

$$+ \left(\frac{2}{1-x}\right) Cu_xFe_{3-x}O_{4(s)} + CO_{2(g)}, \cos 0, 5 \le x < 1$$
(3)

la cual, es válida para el caso particular en que x=0,5, como plantearon Bezginova et al. [3].

Para las ferritas no estequeométricas, de composición Cu_xFe_{3-x}O₄, en que 0<x≤1, no se tienen datos de sus propiedades físico-químicas, como tampoco datos termodinámicos que puedan incluirse en este estudio para analizar, por ejemplo, la factibilidad termodinámica de que ocurra la re-

acción anterior de formación y/o de transformación, existiendo, solamente, referencias a estudios de sus propiedades magnéticas, en las que se caracteriza como una fase metaestable^[4, 6, 7, 10 y 13]. De esta gama de espinelas no estequiométricas que se pueden formar, existe mayor cantidad de estudios para la espinela no estequiométrica, en la que x=0,5, pero, tales estudios no se han enfocado hacia la obtención de sus propiedades termodinámicas. En las publicaciones mencionadas^[4, 6, 7, 10 y 13] se señala que el estado de oxidación de los iones cobre, en esta espinela, no es constante sino que varía entre la forma cúprica y cuprosa, permaneciendo el hierro en la forma de ión férrico.

Además de la precipitación de cobre metálico disperso en multizonas y de tamaño pequeño, existen zonas preferenciales en las que ha nucleado cobre metálico, cuyo tamaño se puede apreciar en micrografías con aumento de 200X, como se muestra en la figura 9.

El cobre metálico se forma a partir de la reducción de tenorita, que se reduce a cuprita y, posteriormente, a cobre metálico, según indican trabajos previos. Esta zona preferencial proviene de una zona en la que precipita tenorita como la mostrada en la figura 9, que, posteriormente, se reduce con la secuencia ya mencionada, CuOÆCu₂OÆCu, con una disminución en el volumen molar, entre tenorita y cobre metálico, de 41,91 %, cifra que muestra la diferencia que existe entre el volumen que ocupa cada una de las fases dentro de la zona preferencial de nucleación de cobre, apreciable en la figura 9.

El volumen molar del cobre metálico es 7,11 cm³/mol, siendo un 15,81 % del volumen molar inicial correspondiente a la ferrita cúprica. Una estimación visual del porcentaje volumétrico del

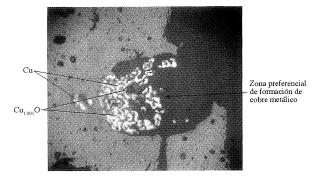


Figura 9. Partícula reaccionada a 850 °C con una relación de gases CO/(CO+CO₂) de 0,50 y tiempo de reacción 1 min. (200X).

Figure 9. Reacted particle at 850 °C with a $CO/(CO+CO_2)$ ratio of 0.50 and reaction time of 1 min. (200X).

cobre metálico respecto al volumen total en la zona preferencial en la que precipitó, muestra que es superior al 15,81 % mencionado, por lo que debería existir una contribución adicional de cobre metálico, producida por una migración catiónica, a pesar del pequeño tiempo de reacción (1 min).

4.1.2. Tiempo de reacción, 5 min

Para partículas con tiempo de reacción de 5 min, a 850 °C y una relación CO/(CO+CO₂) de 0,50, se forma, igualmente, la interfase exterior de reacción que se midió utilizando el software "Enterprise"^[12], la cual, tiene un espesor de 0,594 mm, por lo que la velocidad de avance es 1,98·10⁻⁶ m/s o 0,119 mm/min. Este valor difiere, en un 4,7 %, del valor calculado con anterioridad, por lo que se puede utilizar el promedio aritmético de ambos valores, de 0,122mm/min o 2,02·10⁻⁶ m/s.

En la figura 10 se muestra la interfase entre la zona reaccionada exterior y la parcialmente reaccionada, apreciándose la precipitación de cobre metálico en un proceso multizonal, con mayor cantidad de zonas reaccionantes que para 1 min de reacción, debido al mayor tamaño de la zona reaccionada. Como se estableció, también, en trabajos previos^[2 y 3], estos centros provocan un aumento de la velocidad de reacción y la formación de nuevas fases.

En la figura 10 se muestra una micrografía, con aumento de 1.000X, para una partícula reaccionada. Al realizar un análisis general, se aprecia que aparece la interfase entre la zona reaccionada exte-

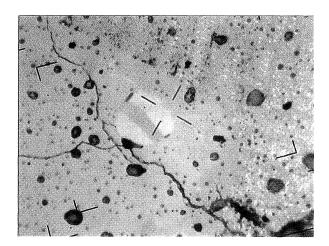


Figura 10. Partícula reaccionada a 850 °C con una relación de gases CO/(CO+CO₂) de 0,50 y tiempo de reacción 5 min. (1.000X).

Figure 10. Reacted particle at 850 °C with a $CO/(CO+CO_2)$ ratio of 0.50 and reaction time of 5 min. (1000X).

Rev. Metal. Madrid 39 (2003) 428-442

rior y la zona parcialmente reaccionada, con menor definición, comparada con la partícula reaccionada 1 min.

La morfología de los compuestos de la figura 11 muestra que existen cambios morfológicos marcados para todas las zonas reaccionadas o parcialmente reaccionadas, ya que se forman y/o crecen nuevas zonas con microporos y microgrietas, como consecuencia de la formación de nuevos compuestos. Además, al comparar la nueva morfología entre las zonas, para 1 y 5 min, se aprecia que son diferentes en forma y tamaño, con zonas preferenciales de nucleación que ocupan un volumen considerable del total del volumen inicial. En algunas de ellas, ha tenido lugar el proceso de reducción completo para el cobre. En otra zona (ubicada en la parte inferior izquierda de la figura 11), que corresponde a una zona en desarrollo, se determinó, mediante microsonda, que el cobre está presente como CuO y Cu2O, ambos con presencia de hierro. La formación de las zonas preferenciales de nucleación de cobre metálico acontece, también, en la zona parcialmente reaccionada e, incluso, con formación de zonas compuestas, casi en su totalidad, por dicha fase y, cuyo tamaño, es considerable, como se puede observar en la zona inferior derecha de la figura 11. Para una evaluación más detallada se realizó un análisis de las diferentes zonas presentes en la figura 11, dividiéndola en zonas y utilizando, para cada división, micrografías con mayor aumento.

La figura 12, que corresponde a la zona A de la figura 11 con aumento de 400X, muestra una zona en desarrollo, en la que ha ocurrido la reducción del oxido cúprico a oxido cuproso. Se aprecia que el CuO, en contacto con el gas reductor, se redujo

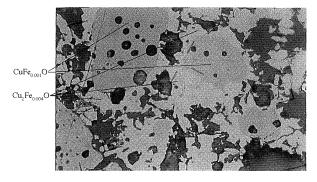


Figura 11. Partícula reaccionada a 850 °C con una relación de gases CO/(CO+CO₂) de 0,50 y tiempo de reacción de 5 min. (100X).

Figure 11. Reacted particle at 850 °C with a $CO/(CO+CO_2)$ ratio of 0.50 and reaction time of 5 min. (100X).

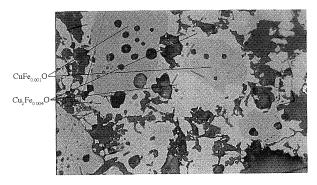


Figura 12. Partícula reaccionada a 850 °C con una relación de gases CO/(CO+CO₂) de 0,50 y tiempo de reacción de 5 min. (400X). Zona A en figura 11.

Figure 12. Reacted particle at 850 °C with a CO/(CO+CO₂) ratio of 0.50 and reaction time of 5 min. (400X). Zone A into figure 11.

a Cu₂O, comenzando por el área periférica, que comienza a reaccionar hacia el interior aproximándose, este subsistema CuO-Cu₂O, a un modelo de núcleo no reaccionado, en el cual, el núcleo está compuesto de oxido cúprico y los bordes de oxido cuproso.

La figura 13 corresponde a la zona B de la figura 11 y, en ella, se observa el borde de la zona microporosa, en la que ocurre la reducción secuencial a Cu₂O y, luego, a cobre metálico. Al analizar las fases presentes en los bordes de la matriz de ferrita, mediante microsonda, se determinó que existe una espinela cuasi-estequeométrica Cu/Fe de 1/0,998, que corresponde, con gran aproximación, a la composición de la ferrita cuprosa, CuFe_{0,998}O₂, y cuya presencia concuerda con lo establecido en los trabajos previos^[2-4, 6, 7, 10 y 13].

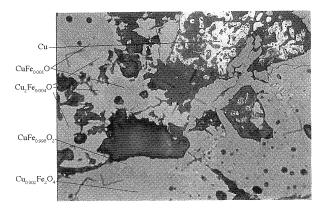


Figura 13. Partícula reaccionada a 850 °C con una relación de gases CO/(CO+CO₂) de 0,50 y tiempo de reacción de 5 min. (400X). Zona B en figura 11.

Figure 13. Reacted particle at 850 °C with a $CO/(CO+CO_2)$ ratio of 0.50 and reaction time of 5 min. (400X). Zone B into figure 11.

El diagrama de Chaudron-Boudouard, de la figura 1, propone que la formación de la ferrita cuprosa se produce de acuerdo a la reacción (1), en la que los productos finales son ferrita cuprosa y hematina.

No obstante, también es posible la formación de delafosita y hematita, a partir de la descomposición de la ferrita no estequeométrica, $Cu_{0,5}Fe_{2,5}O_4$, planteada en trabajos previos^[7, 8 y 14] y cuya reacción de descomposición es:

$$4Cu_{0.5}Fe_{2.5}O_{4(s)} = Cu_2O*Fe_2O_{3(s)}+4Fe_2O_{3(s)}$$
 (4)

El ΔG⁰, para 850 °C y considerando actividades unitarias, es de –38,34 kcal/mol para la ecuación (1) y de –11,92 kcal/mol para la ecuación (4). El valor de energía libre para la ferrita no estequeométrica, Cu_{0,5}Fe_{2,5}O₄, se estimó, considerando el promedio aritmético de la energía libre de la ferrita cúprica y de la magnetita, ya que su composición corresponde a un valor intermedio de ambas espínelas. Ambos valores indican que, termodinámicamente, son factibles ambas reacciones.

Para complementar el análisis micrográfico se muestra una foto BEI, en la figura 14, que corresponde a la zona C de la figura 11. Se aprecia que la fase más clara corresponde a cobre metálico y que, en algunas zonas, se alcanzó la reducción total del cobre, en tanto que en otras zonas se está desarrollando, como en la zona ubicada en el borde superior izquierdo de la micrografía que se muestra y analiza con mas detalle en la figura 14. En los bordes de la matriz, el análisis de la microsonda indica la formación de una espinela con una composición

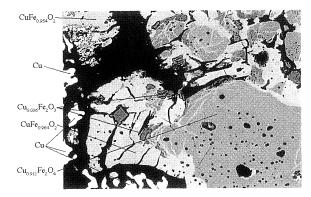


Figura 14. Partícula reaccionada a 850 °C, con una relación de gases CO/(CO+CO₂) de 0,50 y tiempo de reacción de 5 min. (600X). Zona C en figura 11.

Figure 14. Reacted particle at 850 °C with a CO/(CO+CO₂) ratio of 0.50 and reaction time of 5 min. (600X). Zone C into figure 11.

similar a la ferrita cuprosa, CuFeO₂, la cual, se forma dentro de la espinela cúprica, desde el estado cúprico a cuproso. Esta reducción heterogénea ocurre por la reacción entre la ferrita cúprica y el monóxido de carbono, que difunde, preferentemente, por grietas o imperfecciones, mediante el proceso explicado anteriormente. En la parte central izquierda de la micrografía, el análisis de microsonda determinó la existencia de una zona de composición Cu_{0,036}Fe₂O₃, que corresponde, muy aproximadamente, a la composición del óxido férrico.

En la figura 14 se observa que, en las zonas en que está presente la ferrita cuprosa se forman microgrietas y zonas con rompimiento de la matriz, lo que puede deberse al aumento, en un 24,5 %, del volumen molar, por transformación de ferrita cúprica a ferrita cuprosa.

Esta ferrita cuprosa, recién formada, continua reaccionando con el monóxido de carbono presente en el gas. Según Bezginova *et al.*^[3], el proceso de reducción se desarrolla en dos zonas de reacción, Cu_xFe_{3-x}O₄/CuFeO₂ y CuFeO₂/Cu, preponderantemente, en esta ultima. Si se estima válida esta suposición, ocurriría la reacción química siguiente:

$$\left(0.25 + \frac{1}{2(1-x)}\right) Cu_{2}O * Fe_{2}O_{3(s)} + CO_{(g)} =$$

$$= \left(1 + \frac{1}{2(1-x)}\right) Cu_{(s)} + \left(\frac{1}{2(1-x)}\right) Cu_{x}Fe_{3-x}O_{4(s)} + CO_{2(g)}$$
, con $0 \le x < 0.5$

En la figura 15, que corresponde a la zona D de la figura 11, se aprecia la formación de una zona de reacción, $CuFeO_2/Cu$, ya que la matriz tiene una composición muy cercana a la ferrita cuprosa. Dentro de ella, comienza la precipitación de cobre metálico, que resulta distinguible por su color y hábito característico, existiendo además la ferrita no estequiométrica, de composición $Cu_{0,091}Fe_{2,880}O_{4,029}$, que encaja, muy aproximadamente, en la composición general, $Cu_xFe_{3-x}O_4$, todo lo cual corresponde a la reducción propuesta en la ecuación (5).

Al analizar la zona central de la partícula, se observa que el gas difundió hasta esta zona ya que se observan transformaciones físicas, como la aparición de microgrietas de tamaño mayor que el original, apreciables con baja potencia en el microscopio. Esto, se corresponde con el cálculo de la velocidad de difusión de la zona parcialmente reaccionada: para 1 min de reacción, este valor es 2,33 mm/min, lo que representa una penetración de, aproximadamente, 11,65 mm en 5 min. Consi-

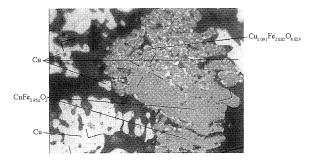


Figura 15. Partícula reaccionada a 850 °C, con una relación de gases CO/(CO+CO₂) de 0,50 y tiempo de reacción 5 min. (1.000X). Zona D en figura 11.

Figure 15. Reacted particle at 850 °C with a $CO/(CO+CO_2)$ ratio of 0.50 and reaction time of 5 min. (1000X). Zone D into figure 11.

derando que la partícula tiene una forma, aproximadamente cuadrada, de, unos 7 mm de lado, se concluye que, en 5 min, el gas alcanzó el centro de la partícula.

4.1.3. Tiempo de reacción, 15 min

En la figura 16 se observa una micrografía con 100X de aumento, de una partícula reaccionada durante 15 min, a 850 °C y una relación CO/(CO+CO₂) de 0,50, en la que se observa la zona centro de la partícula (zona A), donde, a diferencia de las partículas reaccionadas a 1 y 5 min, se han formado microgrietas de tamaño, comparativamente, grande y apreciables con baja potencia (100X).

También, se aprecia el cambio morfológico que tiene la partícula en el centro, lo que indicaría que

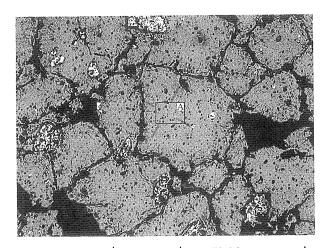


Figura 16. Partícula reaccionada a 850 °C, con una relación de gases CO/(CO+CO₂) de 0,50 y tiempo de reacción 15 min. (100X).

Figure 16. Reacted particle at 850 °C with a CO/(CO+CO₂) ratio of 0.50 and reaction time of 15 min. (100X).

el gas reductor difundió hasta el centro de la partícula, además de mostrar la formación de zonas preferenciales de nucleación de cobre metálico.

La partícula analizada, para este caso, tenía un tamaño aproximado de 7x5 mm. El valor promedio de las velocidades de avance de la interfase entre la zona reaccionada exterior y la zona parcialmente reaccionada, obtenida para los tiempos de reacción 1 y 5 min, fue de 0,122 mm/min; por tanto, la penetración lineal correspondiente a 15 min de reacción sería de 1,83 mm. Este valor es menor que la distancia mínima que debe recorrer el gas para llegar al centro de la partícula; sin embargo, para 15 min de reacción, no se observa esta interfase, ya que la figura 16 muestra una zona centro completamente reaccionada, con formación de zonas preferenciales de precipitación de cobre metálico, cambios en la morfología, aumento de porosidad y formación de microgrietas, por lo que se puede concluir que la difusión del gas no tiene una dependencia lineal con el tiempo.

Si se supone que, para 15 min de reacción, el avance del frente fue de 3,5 mm (correspondientes al radio de la zona mas ancha de la partícula), la difusión del gas tiene una dependencia cuadrática con el tiempo, obteniéndose el polinomio y=0,0116t²+0,0579t+0,0235, con r²=0,998, donde, y es la penetración del gas (mm) y t, el tiempo de reacción (min).

En la figura 17 (que corresponde a la zona A de la figura 16, con aumento de 1.000X), se observa, nuevamente, una precipitación de cobre metálico en multizonas, semejante a la observada en los ca-

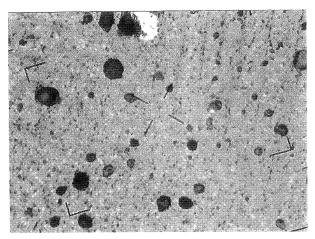


Figura 17. Partícula reaccionada a 850 °C, con una relación de gases CO/(CO+CO₂) de 0,50 y tiempo de reacción 15 min. (1.000X). Zona A en figura 16.

Figure 17. Reacted particle at 850 °C with a CO/(CO+CO₂) ratio of 0.50 and reaction time of 15 min. (1000X). Zone A into figure 16.

sos anteriores, para 1 y 5 min de reacción, lo que concuerda con trabajos previos^[2 y 3], pero con la diferencia de que, para 1 y 5 min de reacción, ocurría en zonas periféricas de la partícula y, en este caso, sucede en el centro, producto del avance del proceso global de reducción de la ferrita cúprica, que ocurre, ahora, en el centro de la partícula.

Para comprobar la existencia de migración catiónica de cobre durante el proceso, se muestran dos micrografías de una misma partícula, en las figuras 18 y 19. La figura 18 corresponde al borde de la partícula y la figura 19 al centro de ésta, ambas, con aumento de 400X. Se puede apreciar que existiría migración catiónica de cobre durante el

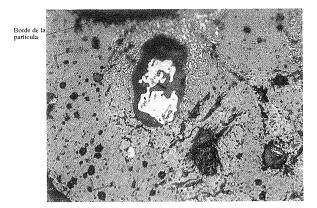


Figura 18. Partícula reaccionada a 850 °C, con una relación de gases $CO/(CO+CO_2)$ de 0,50 y tiempo de reacción 15 min. (400X).

Figure 18. Reacted particle at 850 °C with a $CO/(CO+CO_2)$ ratio of 0.50 and reaction time of 15 min. (400X).

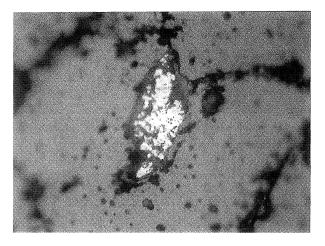


Figura 19. Partícula reaccionada a 850 °C, con una relación de gases CO/(CO+CO₂) de 0,50 y tiempo de reacción 15 min. (400X).

Figure 19. Reacted particle at 850 °C with a CO/(CO+CO₂) ratio of 0.50 and reaction time of 15 min. (400X).

proceso, considerando que la zona preferencial de precipitación de cobre de la figura 18 se formó al inicio del proceso global y la zona preferencial de precipitación de cobre de la figura 19 se formó al final del mismo. Se puede observar que, en la figura 18, hay un gradiente de concentración de cobre metálico hacia la zona central de precipitación de cobre, posiblemente, como resultado de un proceso de migración catiónica.

En la zona preferencial de precipitación de cobre metálico (Fig. 18), se observa que la migración catiónica de cobre ocurre desde la matriz hacia zonas con formación de microgrietas y otras zonas porosas donde, probablemente, se inicia el proceso de nucleación de cobre que resulta en zonas preferenciales de precipitación de cobre metálico. Puesto que, también, existen otras zonas porosas vecinas hacia las que no ha migrado el cobre, es posible que, en ciertas zonas, existan condiciones de superficie que permitan el inicio de la nucleación de cobre metálico, en tanto que, en otras, no ocurre este proceso.

En la figura 18 se midió^[12] el espesor de la banda formada por la migración de cobre metálico desde la matriz hacia el borde de la zona porosa, obteniendo un valor promedio de 0,021 mm.

En la figura 19 (400X), se observa que, la zona preferencial de formación de cobre metálico parece haberse completado ya que no existe migración catiónica, significativa, de cobre. Se puede observar, también, en la misma figura, que el cobre precipitado está en contacto físico, en gran parte de la periferia, con la matriz que le dio origen, de tal forma que, la migración catiónica, efectivamente, pudo haber tenido lugar. Si se compara con la figura 18, se observa que el cobre, sólo está en contacto con la matriz en un punto (abajo), donde hay menor gradiente de cobre, lo que indicaría que la barrera física impide que se complete la precipitación.

En las figuras 20 y 21 se observa la presencia de dos óxidos de hierro, de composiciones aproximadas a Fe_2O_3 y FeO. La formación de hematita se produce de acuerdo a la reacción (1) o por la descomposición de la ferrita no estequeométrica dada por (4). Posteriormente, continua la reducción del hierro en la secuencia $Fe_2O_3 \rightarrow Fe_3O_4 \rightarrow FeO$ [2, 3 y 15]. En otras zonas de la partícula se encontraron fases de composición cercana al Fe_3O_4 , cuya formación se puede atribuir a la secuencia anterior. Sin embargo, también pudiera ocurrir una formación directa de magnetita, producto del empobrecimiento de cobre cationico de

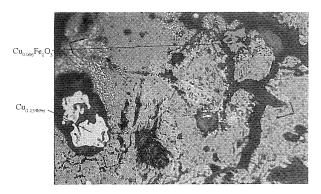


Figura 20. Partícula reaccionada a 850 °C, con una relación de gases CO/(CO+CO₂) de 0,50 y tiempo de reacción de 15 min. (400X).

Figure 20. Reacted particle at 850 °C with a $CO/(CO+CO_2)$ ratio of 0.50 and reaction time of 15 min. (400X).

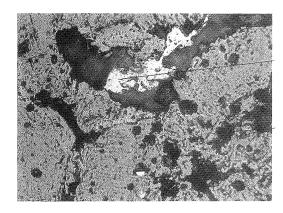


Figura 21. Partícula reaccionada a 850 °C, con una relación de gases CO/(CO+CO₂) de 0,50 y tiempo de reacción de 15 min. (400X).

Figure 21. Reacted particle at 850 °C with a CO/(CO+CO₂) ratio of 0.50 and reaction time of 15 min. (400X).

la ferrita no estequiométrica, $Cu_xFe_{3-x}O_4$, como se planteó en trabajos previos^[2 y 3], cuyo proceso de reducción podría responder a la siguiente reacción química:

$$\begin{split} &\left(\frac{3}{4x}\right)\!Cu_{x}Fe_{3-x}O_{4(s)}+CO_{(g)}=\frac{3}{4}Cu_{(s)}+\\ &+\left(\frac{1}{4}+\frac{3}{4x}\right)\!Fe_{3}O_{4(s)}+CO_{2(g)},\,con\,0< x<0,5 \end{split}$$

4.1.4. Tiempo de reacción, 30 min

Al igual que las partículas que reaccionaron a 15 min, en la zona central se han formado microgrietas de tamaño relativamente grande y apreciable con baja potencia. También, se observan cambios morfológicos y zonas preferenciales de formación

de cobre metálico, bien definidas. Igualmente, se aprecia una precipitación de cobre metálico en multizonas, semejante a la observada en los casos anteriores, para 1, 5 y 15 min de reacción.

4.1.5. Tiempo de reacción, 60 min

En las figuras 22 y 23 se presentan dos micrografías, con 100X de aumento, de una partícula reaccionada, durante 60 min, a 850 °C, con una relación CO/(CO+CO₂) de 0,50. En ellas, se observan dos zonas vecinas, con presencia de cambios morfológicos significativos y diferentes entre sí, en forma y tamaño, apreciables, claramente, con baja

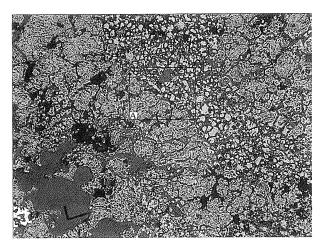


Figura 22. Partícula reaccionada a 850 °C, con una relación de gases CO/(CO+CO₂) de 0,50 y tiempo de reacción 60 min. (100X).

Figure 22. Reacted particle at 850 °C with a CO/(CO+CO₂) ratio of 0.50 and reaction time of 60 min. (100X).

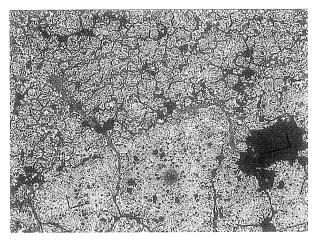


Figura 23. Partícula reaccionada a 850 °C, con una relación de gases CO/(CO+CO₂) de 0,50 y tiempo de reacción 60 min. (100X).

Figure 23. Reacted particle at 850 °C with a CO/(CO+CO₂) ratio of 0.50 and reaction time of 60 min. (100X).

potencia (100X). Destaca la fuerte fragmentación de la partícula, con presencia de múltiples zonas porosas y fracturadas, producidas por la variación volumétrica entre la ferrita cúprica inicial y los productos de reducción finales (Cu y FeO).

En la figura 22 se observa un nuevo compuesto, en la forma masiva de una fase de color gris, con morfología y tamaño diferente de los compuestos vecinos. La zona A se aprecia con más detalle en la figura 24, con un aumento de 400X, en la que mediante microsonda se determinó la presencia masiva de un compuesto con composición similar a FeO. Al igual que en los casos anteriores, se observa una precipitación de cobre metálico en multizonas.

En la figura 24 se puede apreciar que el proceso global de reducción ha alcanzado su fase final, ya que denota la presencia masiva de un compuesto de composición muy cercana a la wustita con trazas, solamente, de cobre. La formación de este oxido se debe a la reducción de magnetita formada con anterioridad^[2, 3 y 15].

4.2. Mecanismo propuesto para la reducción de ferrita cúprica

Un mecanismo global, posible, para la reducción de la ferrita cúprica sería el expresado en el esquema de la figura 25, según se desprende del análisis anterior.

5. CONCLUSIONES

 Las pruebas en reactor de lecho estático, con partículas macroscópicas, permitieron proponer

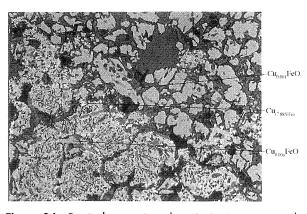


Figura 24. Partícula reaccionada a 850 °C, con una relación de gases CO/(CO+CO₂) de 0,50 y tiempo de reacción de 60 min. (400X).

Figure 24. Reacted particle at 850 °C with a CO/(CO+CO₂) ratio of 0.50 and reaction time of 60 min. (400X).

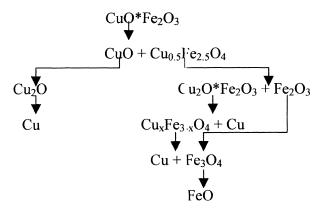


Figura 25. Mecanismo de reducción de ferrita cúprica con monóxido de carbono a alta temperatura.

Figure 25. Reduction mechanism of cupric ferrite with carbon monoxide at high temperature.

un mecanismo de reacción, ya que las diferentes fases formadas pudieron observarse bajo el microscópio y analizarse mediante microsonda, comprobándose que la reducción a cobre metálico es completa y obteniéndose cobre metálico y wustita como productos finales, por dos caminos diferentes que se proponen como mecanismos de reducción.

- Un primer mecanismo, considera como etapa inicial la reducción de ferrita cúprica con monóxido de carbono para formar la ferrita $Cu_{0.5}Fe_{2.5}O_4$ y tenorita (CuO), que se reduce a cuprita (Cu2O) y, posteriormente, a cobre metálico. Este proceso ocurre, principalmente, en zonas preferenciales de precipitación de cobre, cuyo tamaño final es, considerablemente, mayor que el cobre depositado mediante el segundo mecanismo propuesto. Además, su volumen final se incrementa por un proceso de migración catiónica de cobre, aumento que está relacionado con el contacto físico que tenga el cobre depositado con la matriz. En caso contrario, el cobre que migra desde la matriz hacia la zona preferencial se deposita en los limites de la zona, por no existir un contacto físico con el cobre precipitado.
- El segundo mecanismo de precipitación de cobre que se propone considera que la ferrita cúprica, al reaccionar con monóxido de carbono forma una ferrita no estequeométrica de composición Cu_{0,5}Fe_{2,5}O₄, que se descompone, formando la ferrita cuprosa o delafosita (CuFeO₂) y hematita (Fe₂O₃). La ferrita cuprosa, a su vez, al reaccionar con monóxido de carbono forma una ferrita no estequeométrica empobrecida en cobre, de composición Cu_xFe_{3-x}O₄ con valores

de x cercanos a cero y cobre metálico, como otra fase separada. Posteriormente, la ferrita $Cu_xFe_{3-x}O_4$ continua su reducción con monóxido de carbono, formando magnetita (Fe_3O_4) y cobre metálico. El cobre metálico formado mediante este mecanismo presenta diferentes morfologías, a diferencia del cobre precipitado por el mecanismo anterior, presentándose en fases de tamaño inferior a 3 mm, rodeadas por ferrita no estequeométrica, magnetita o wustita, dependiendo del grado de reducción del hierro.

- La reducción de los óxidos de hierro ocurre de acuerdo a lo planteado en la conclusión anterior, según dos mecanismos. La descomposición planteada es Cu_{0,5}Fe_{2,5}O₄→CuFeO₂ + Fe₂O₃. A partir de esta descomposición, tiene lugar, por una parte, la reducción de la ferrita cuprosa a ferrita no estequiométrica empobrecida en cobre (Cu_xFe_{3-x}O₄ con x→0), continuando su reducción a magnetita (Fe₃O₄) y wustita (FeO) y, por otra, la reducción de la hematita, que obedece a la conocida secuencia de reducción de Fe₂O₃→Fe₃O₄→ FeO.
- El frente de avance de la reducción con CO forma dos zonas dentro de la ferrita cúprica: la primera, es una zona reaccionada exterior, delimitada por la formación de cobre metálico en microfases dispersas muy pequeñas y la zona reaccionada exterior, delimitada por la formación de tenorita. La velocidad de avance de la zona reaccionada exterior es, aproximadamente, de 2,07 μm/s y la de la zona parcialmente reaccionada es de 38,83 μm/s.

REFERENCIAS

- [1] O. HERREROS, Tesis de Magister, Facultad de Ingeneria, Universidad de Concepción, 1987.
- [2] G. GVELESCIANI y T. NESTEROVA, Met. Tsvet. Redk. Metal. (1967) 56-60.
- [3] L. Bezginova, V. Balakirev, V. Vladimirov, y V. Avdiukov, Metallurgiya (1979) 41-52.
- [4] M. Ristic, B. Hannoyer, S. Popovic, S. Music y N. Bajraktaraj, *Mater. Sci. Eng.* B77 (2000) 73-82.
- [5] E. Kester, P. Perriat, B. Gillot, Ph. Tailhades y A. Rousset, Solid State Ionics 101-103 (1997) 457-463.
- [6] PH. TAILHADES, C. VILLETTE, A. ROUSSET, G. KULKARNI, K. KANNA, C. RAO y M. LENGLET, J. Solid State Chem. 141 (1998) 56-63.
- [7] K. KUEHN, D. SRIRAM, S. BAYYA, J. SIMMINS y R. SNYDER, J. Mater. Res. 7 (2000) 1.635-1.641.
- [8] T. Yamaguchi y T. Shiraishi, *J. Am. Ceram. Soc.* 11 (1971) 556-558.

Estudio de mecanismos de reducción heterogénea sólido-gas a alta temperatura de ferrita cúprica con monóxido de carbono A. QUIERO Y I. WILKOMIRSKY

- [9] E. KESTER y B. GILLOT, J. Phys. Chem. Solids 8 (1998) 1.259-1.269.
- [10] E. Kester, B. Gillot, C. Villette, Ph. Tailhades y A. ROUSSET, Thermochim. Acta 297 (1997) 71-78.
- [11] SOFTWARE HSC 3.02, Datos Termodinámicos, Outokumpu Research Oy, Pori, Finland, 1997.
- [12] SOFTWARE ENTERPRISE, 2002.

- [13] E. Kester, B. Gillot, P. Perriat, Ph. Dufour, C. Villette, Ph. Tailhades y A. Rousset, *J. Solid State Chem.* 1 (1996) 7-14.
- [14] T. YAMAGUCHI y H. SUTOH, Ceramurgia Int. 4 (1977) 133-136.
- [15] L. COUDURIER y I. WILKOMIRSKY, Fundamentos de los Procesos Metalúrgicos, Serie de Metalurgia Extractiva, Univ. de Concepción, 1971, pp. 204-239.

442