



**CENTRO DE INVESTIGACIÓN Y DE ESTUDIOS AVANZADOS  
DEL INSTITUTO POLITÉCNICO NACIONAL**

**UNIDAD QUERÉTARO**

**Estudio de Propiedades de Transporte Térmico y su  
Correlación Microestructural del Mineral de Hierro  
Peletizado**

Tesis que presenta

**Gilberto Vázquez García**

Para obtener el Grado de

Maestro en Ciencias

En la Especialidad de

Materiales

Director de tesis: Dr. José Martín Yáñez Limón

**CINVESTAV I.P.N.**  
SECCION DE INFORMACION  
Y DOCUMENTACION

Santiago de Querétaro, Qro.

Agosto de 2004

**CINVESTAV  
IPN  
ADQUISICION  
DE LIBROS**

CLASIF.: TA404.2 V40 2004
ADQUIS.: 851 - 035
FECHA: 1/02/05
PROCED.: 004 - 2005
\$ _____

LD 116146 1001

*A mis padres*

**Pina y Gil**

*Por todo el amor, confianza y apoyo brindado para emprender y alcanzar mis proyectos.*

*A quienes les debo más que la vida... todo lo que soy.*

*A mi esposa e hijos*

**Tere, André y Regina**

*A los que agradezco todo el apoyo incondicional y cariño que me han manifestado, y en consecuencia, deseo se logren sus sueños.*

*Quienes ahora y siempre... formamos el mejor equipo.*

*A mi hermana*

**Roxana**

*Por los consejos y las palabras de aliento... siempre en el momento oportuno.*

# *Agradecimientos*

*A mi asesor:*

**Dr. José Martín Yáñez Limón**

*Mi más profundo y sincero agradecimiento por haber aceptado dirigir este proyecto de tesis, por su gran apoyo y sobre todo... su paciencia.*

*A los doctores:*

**L. Gerardo Trápaga Martínez y Alejandro Manzano Ramírez**

*Por su apoyo y consejo en la revisión de esta tesis.*

*A todos mis profesores de maestría y compañeros de generación.*

*Un agradecimiento especial al Ing. **R. Flores Farías**, Q. en A. **M. A. Hernández Landaverde**, Ing. **J.E. Urbina Álvarez**, I. Q. **M.C. Delgado Cruz**, M.C. **L. Avilés Arellano**, M.C. **R. Mayén Mondragón**, M.C. **J. C. Rubio Ávalos**, Q. en A. **J. J. Veles Medina**, Ing. **F. Rodríguez Melgarejo** y A. **Galindo Sifuentes**, por su apoyo técnico, amistad y sobre todo por dedicarme parte de su tiempo.*

*A mis compañeros de laboratorio **Rive Farías**, **Rodrigo Mayén**, **Rubén Medina**, **Gustavo Mosqueda**, **Sadi Farías** y **Flor Ochoa**. Por hacer de este recinto... el mejor.*

*A toda la comunidad que conforma el **CINVESTAV-Unidad Querétaro:**  
personal académico, administrativo y auxiliar de investigación.*

*Al Dr. **Rafael Ramírez Bon**, por el estímulo entregado a través del proyecto  
“Crecimiento e Impurificación de Materiales Semiconductores para Aplicaciones  
Fotovoltaicas” con referencia 34514-U.*

*Al **Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología**, por la beca otorgada  
durante mi estancia académica.*

*Al **CONCyTEQ**, por la beca concedida para la conclusión de este trabajo.*

*A los Ingenieros Mario Ruiz Sandoval, Ing. Miguel Ángel Ramos y en especial al  
Ing. Antonio Aguilar Casillas del **consorcio minero “Benito Juárez”  
Peña colorada S.A. de C.V.**, por proporcionar la materia prima esencial en  
este proyecto y el apoyo recibido a través del proyecto CINVESTAV-Peña Colorada.*

# CONTENIDO GENERAL

LISTA DE FIGURAS.....	X
LISTA DE TABLAS .....	XV
RESUMEN.....	XVII
ABSTRACT.....	XIX
INTRODUCCIÓN .....	1
OBJETIVOS .....	3
METAS.....	5
Capítulo 1      FUNDAMENTOS TEÓRICOS .....	7
1.1. INTRODUCCIÓN .....	7
1.2. ECUACIÓN DE DIFUSIÓN DE CALOR Y ONDAS TÉRMICAS .....	8
1.3. FUNDAMENTOS DE LA ESPECTROSCOPIA FOTOACÚSTICA .....	13
1.3.1. MODELO DE DIFUSIÓN FOTOTÉRMICA .....	14
1.3.2. LA TÉCNICA DE LA CELDA FOTOACÚSTICA ABIERTA (CFA).....	22

1.4.	FUNDAMENTOS DE LA ESPECTROSCOPIA FOTOPIROELÉCTRICA.....	27
1.4.1.	MODELO DE GENERACIÓN DE LA SEÑAL PIROELÉCTRICA.....	28
1.4.2.	LA TÉCNICA FOTOPIROELÉCTRICA.....	37
1.4.3.	SIMULACIÓN NUMÉRICA DEL EFECTO PIROELÉCTRICO.....	40
1.5.	NORMALIZACIÓN DE LA DIFUSIVIDAD TÉRMICA EFECTIVA EN TÉCNICAS FOTOTÉRMICAS MODULADAS.....	43
Capítulo 2	TÉCNICAS ADICIONALES DE CARACTERIZACIÓN.....	45
2.1	INTRODUCCIÓN.....	45
2.2	DIFRACCIÓN DE RAYOS X (DR-X).....	46
2.3	ESPECTROSCOPIA DE INFRAROJO (IR).....	50
2.4	ESPECTROSCOPIA RAMAN.....	52
2.5	CALORIMETRÍA DIFERENCIAL DE BARRIDO (DSC).....	56
2.6	MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE BARRIDO (ESEM).....	62
Capítulo 3	GENERALIDADES DEL MINERAL DE HIERRO.....	67
3.1	INTRODUCCIÓN.....	67
3.2	EL MINERAL DE HIERRO EN MÉXICO.....	68
3.3	ESTRUCTURAS CRISTALINAS.....	70
3.2.1.	MAGNETITA.....	74
3.2.2.	HEMATITA.....	75
3.2.3.	MAGHEMITA.....	76
Capítulo 4	PREPARACIÓN DE MUESTRAS.....	79
4.1	INTRODUCCIÓN.....	79
4.2	GENERALIDADES DEL PROCESO DE COCIMIENTO.....	80
4.3	PREPARACIÓN Y OBTENCIÓN DE LAS MUESTRAS A TRATAR.....	83
Capítulo 5	RESULTADOS EXPERIMENTALES.....	89

5.1	CALORIMETRÍA DIFERENCIAL DE BARRIDO .....	89
5.2	POROSIDAD APARENTE .....	92
5.3	MEDICIONES DE DIFUSIVIDAD TÉRMICA POR LA TÉCNICA FOTOACÚSTICA .....	93
5.4	DETERMINACIÓN DE LA DIFUSIVIDAD TÉRMICA MEDIANTE LA TÉCNICA FOTOPIROELÉCTRICA .....	97
5.5	ESTIMACIÓN DE TIEMPOS DE TERMALIZACIÓN .....	100
5.6	DIFRACCIÓN DE RAYOS X .....	103
5.7	DIFUSIVIDAD TÉRMICA EN FUNCIÓN DE LA POROSIDAD .....	110
5.8	DIFUSIVIDAD TÉRMICA EN FUNCIÓN DE LA ZONA RADIAL EN EL PELET COCIDO.....	112
5.9	MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE BARRIDO AMBIENTAL.....	114
5.10	ESPECTROSCOPIA INFRAROJO Y ESPECTROSCOPIA RAMAN ..	122
5.11	RESULTADOS ADICIONALES .....	127
Capítulo 6	ANÁLISIS Y DISCUSIÓN DE RESULTADOS .....	135
Capítulo 7	CONCLUSIONES Y PERSPECTIVAS.....	145
	BIBLIOGRAFÍA .....	149
	ANEXOS.....	153



## LISTA DE FIGURAS

Figura 1.1 mecanismos de generación de la señal fotoacústica. (a) difusión térmica, (b) expansión térmica, (c) flexión termoelástica y (d) efecto fotobárico. ....	14
Figura 1.2 esquema de la celda fotoacústica cerrada convencional. ....	15
Figura 1.3 condiciones ópticas y térmicas utilizadas en las aproximaciones de la ecuación 1.21, así como la expresión final de la amplitud y su representación gráfica. ....	21
Figura 1.4 esquema de la celda fotoacústica abierta. ....	23
Figura 1.5 montaje experimental de la celda fotoacústica abierta. ....	24
Figura 1.6 celda fotoacústica. ....	25
Figura 1.7 geometría unidimensional del sistema piroeléctrico. ....	29
Figura 1.8 celda piroeléctrica. ....	38
Figura 1.9 montaje experimental de la celda fotopiroeléctrica. ....	39
Figura 1.10 señal piroeléctrica completa de acuerdo a la expresión en función de la frecuencia de una muestra ópticamente opaca, piroeléctrico ópticamente opaco y térmicamente grueso. ....	41
Figura 1.11 gráfica comparativa de la señal piroeléctrica completa en función de la frecuencia de modulación de una muestra ópticamente opaca, piroeléctrico ópticamente opaco y térmicamente grueso, contra la aproximación de una muestra térmicamente delgada. ....	42
Figura 1.12 gráfica comparativa de la señal piroeléctrica completa en función de la frecuencia de modulación de una muestra ópticamente opaca, piroeléctrico ópticamente opaco y térmicamente grueso, contra la aproximación de una muestra térmicamente gruesa. ....	43

Figura 2.1 diagrama esquemático de la difracción de rayos x. ....	47
Figura 2.2 geometría dada en la difracción de rayos x. ....	48
Figura 2.3 tipos de vibraciones moleculares (flexión y torsión).....	52
Figura 2.4 origen de la dispersión rayleigh y raman.....	55
Figura 2.5 disposición de los sensores de temperatura. s (muestra), r (referencia). ...	57
Figura 2.6 (izquierda) esquema de los termopares, (superior derecho) detector cerámico dsc, (inferior derecho) colocado de crisoles sobre el detector.....	58
Figura 2.7 corte transversal de una celda de dsc.....	59
Figura 2.8 comportamiento típico de un termograma.....	61
Figura 2.9 esquema del funcionamiento del microscopio electrónico de barrido ambiental (esem).....	64
Figura 2.10 señales ocasionadas por la interacción del haz de electrones incidente. .	65
Figura 3.1 mineral de hierro.....	69
Figura 3.2 arreglo cristalino en óxidos de hierro. número de coordinación (a) 4, (b) 6. .....	73
Figura 4.1 pelet de mineral de hierro verde. ....	80
Figura 4.2 pelet de mineral de hierro cocido.....	82
Figura 4.3 dibujo isométrico y acotaciones de dado para pastillas (acotaciones en mm). ....	84
Figura 4.4 prensa de compresión. ....	85
Figura 4.5 cortadora de disco de diamante.....	86
Figura 5.1 análisis termogravimétrico del mineral de hierro verde en atmósfera de argón.....	90
Figura 5.2 análisis termogravimétrico del aglomerante (poli-acrilamida).....	91
Figura 5.3 ajuste normalizado en la obtención de la difusividad térmica (fotoacústica). .....	94

Figura 5.4 ajuste normalizado en la obtención de la difusividad térmica (piroeléctrico).	97
Figura 5.5 comparación de la difusividad térmica en las técnicas fototérmicas empleadas en diferentes muestras (pelet verde sometido a 30klb, 40klb, 50klb fuerza, con tratamiento térmico 200 °c, 450 °c, 600 °c, 700 °c, 900 °c y pelet cocido de alta, media y baja porosidad.	99
Figura 5.6 simulación gráfica del proceso de termalización en un pelet verde partiendo de temperatura ambiente con una difusividad térmica de 0.0043 cm <sup>2</sup> /seg.	101
Figura 5.7 simulación gráfica del proceso de termalización en un pelet tratado térmicamente a 600 c partiendo de una temperatura ambiente y una difusividad térmica de 0.0098 cm <sup>2</sup> /seg.	102
Figura 5.8 simulación gráfica del proceso de termalización en un pelet cocido partiendo de temperatura ambiente con una difusividad térmica de 0.015 cm <sup>2</sup> /seg.	103
Figura 5.9 difractogramas comparativos y planos principales de pelet verde (magnetita) y pelet cocido (hematita).	104
Figura 5.10 resultados comparativos por medio de dr-x en relación al proceso de cocimiento.	105
Figura 5.11 difractograma comparativo en pelet verde (magnetita) y pelet con tratamiento térmico 200 °c (maghemita).	106
Figura 5.12 difractogramas realizados a diferentes profundidades del pelet cocido.	108
Figura 5.13 tamaño de grano en muestras de mineral de hierro.	109
Figura 5.14 difusividad térmica en función de la porosidad por la técnica fotoacústica.	111
Figura 5.15 difusividad térmica en función de la porosidad por la técnica fotopiroeléctrica.	112
Figura 5.16 difusividad térmica en función de la profundidad del pelet cocido, siendo el número 1 la superficie del pelet y 5 el centro del mismo.	113

Figura 5.17 pastillas de mineral de hierro en pelet verde (izquierda) y tratada a 450 °c (derecha).....	114
Figura 5.18 pastillas de mineral de hierro tratadas a 600 y 700 °c respectivamente. ....	115
Figura 5.19 corte en pelet verde y cocido vistos a 2000 x respectivamente. en estas se observan la homogeneidad obtenida en el pelet cocido al ser sometida al cocimiento. ....	115
Figura 5.20 pelet verde.....	116
Figura 5.21 pelet verde tratado térmicamente a 450 °c.....	117
Figura 5.22 pelet verde tratado térmicamente a 600 °c.....	118
Figura 5.23 pelet verde tratado térmicamente a 700 °c.....	119
Figura 5.24 pelet cocido.....	120
Figura 5.25 espectros comparativos del pelet de mineral de hierro verde, cocido y hematita de alta pureza por medio de la espectroscopia de infrarojo. ....	122
Figura 5.26 espectro comparativo del aglomerante (poli-acrilamida) utilizado en el proceso de peletización. ....	123
Figura 5.27 espectro de pelet de mineral de hierro verde obtenido por medio de la espectroscopia raman. ....	124
Figura 5.28 espectro de pelet de mineral de hierro cocido obtenido por medio de la espectroscopia raman. ....	125
Figura 5.29 espectro de pelet de mineral de hierro tratado a 200 °c obtenido por medio de la espectroscopia raman.....	126
Figura 5.30 prueba de resistencia a la compresión de los diferentes pelets.....	127
Figura 5.31 gráfico de pérdida de masa durante el secado del pelet verde.....	128
Figura 5.32 esquema del pelet de mineral de hierro. ....	130
Figura 5.33 ajuste de pérdida de masa en función del tiempo y la temperatura del pelet verde, donde el parámetro $p_2$ da el valor de la constante de difusión. ....	133

Figura 6.1 comportamiento de la difusividad térmica en función del tamaño de grano. ....	141
Figura 6.2 comportamiento de la difusividad térmica en función de la resistencia a la compresión. ....	142
Figura 6.3 comportamiento de la difusividad térmica en función de la porosidad. ..	143

## LISTA DE TABLAS

Tabla 3.1 datos cristalográficos del mineral de hierro. ....	71
Tabla 3.2 dimensiones de la celda unitaria y coordenadas atómicas. *la letra z representa el número de coordinación.....	72
Tabla 5.1 valores obtenidos de $c_p$ y $k$ en mineral de hierro.....	91
Tabla 5.2 porosidad aparente $p$ y densidad volumétrica $b$ en pelet verde y cocido....	93
Tabla 5.3 difusividad térmica obtenida por medio de la técnica fotoacústica. ....	95
Tabla 5.4 difusividad térmica en pelet cocido (fotoacústica). ....	96
Tabla 5.5 difusividad térmica obtenida por medio de la técnica fotopiroeléctrico....	98
Tabla 5.6 difusividad térmica en pelet cocido (fotopiroeléctrico). ....	98
Tabla 5.7 principales distancias interplanares del mineral de hierro. ....	107
Tabla 5.8 minerales presentes encontrados en pelets de mineral de hierro .....	121
Tabla 5.9 relación de composición en peso de los principales elementos presentes en el pelet desde su etapa en verde hasta cocido. ....	121

## RESUMEN

En este trabajo de tesis se presenta la metodología apropiada para realizar la determinación de la difusividad térmica de materiales sólidos mediante la espectroscopia fotopiroeléctrica. La validación de los valores de difusividades térmicas obtenidos con esta técnica se hacen de manera comparativa con los valores arrojados en las mismas muestras por la espectroscopia fotoacústica, la cual ha sido ampliamente documentada en la literatura y probada en un gran número de sistemas en el CINVESTAV-Qro.

La determinación de la difusividad térmica del material a estudiar, se realiza situando la condición experimental en la cual la muestra se encuentra en el régimen térmicamente grueso y normalizando la señal obtenida respecto de la señal correspondiente a una muestra que en el mismo intervalo de frecuencia se encuentra en el régimen térmicamente delgado, en este caso una muestra de Aluminio, con lo cual se eliminan los factores dependientes de la frecuencia de la radiación de iluminación, en la respuesta del sistema Piroeléctrico.

Adicionalmente, en este trabajo se utiliza la técnica fotopiroeléctrica en la determinación de la difusividad térmica de pelets de mineral de hierro, con el propósito de estudiar el comportamiento de la difusividad térmica en función de los cambios termomecánicos, fisicoquímicos y estructurales que sufren estos pelets bajo tratamiento térmico, desde su etapa de conglomerado verde (concentrado rico en Magnetita), pasando por temperaturas representativas del proceso de cocimiento, a saber 200, 450, 600, 700, 900 y 1200 °C (pelet cocido rico en Hematita.), cuyos

valores determinados de difusividad térmica son:  $0.0046 \text{ cm}^2/\text{s}$ ,  $0.005 \text{ cm}^2/\text{s}$ ,  $0.0056 \text{ cm}^2/\text{s}$ ,  $0.098 \text{ cm}^2/\text{s}$ ,  $0.012 \text{ cm}^2/\text{s}$ ,  $0.012 \text{ cm}^2/\text{s}$  y  $0.012 \text{ cm}^2/\text{s}$  respectivamente.

Durante este procesamiento, se encuentra que la difusividad térmica muestra un comportamiento creciente con el tamaño de grano cristalino y con la resistencia a la compresión, observándose dos regiones con pendientes muy diferentes separadas por la temperatura de procesamiento en torno de  $450^\circ\text{C}$ .

Finalmente dada la importancia tecnológica del mineral de hierro, se hace una caracterización de este sistema, mediante calorimetría diferencial en pelet verde, lo cual ayudó a identificar las principales zonas de transformación del mineral, las cuales son: deshidratación, desulfurización, descarbonatación y cocimiento. También se utiliza difracción de rayos-x, con la cual se monitorea la transformación de magnetita a hematita y se estima el tamaño de grano cristalino, Espectroscopias Infrarrojo y Raman, que nos permite identificar las bandas de absorción características de las diferentes fases del mineral, en particular a  $200^\circ\text{C}$  se identifica la presencia de Maghemita; imágenes por SEM y espectroscopia de energía dispersa (EDS) nos permitieron realizar un análisis mineralógico básico, en el cual se determinó que los principales minerales ganga que acompañan al concentrado de magnetita son: Cuarzo [ $\text{SiO}_2$ ], Feldespatos [ $\text{Na}(\text{AlSi}_3\text{O}_8)\text{Ca}(\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_8)$ ], Esfena [ $\text{Ca}(\text{AlSi}_3\text{O}_8), \text{CaTiSiO}_5$ ], Calcita [ $\text{CaCO}_3$ ], Apatito [ $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3 (\text{F}, \text{Cl})$ ], Clorita [ $(\text{MgAlFe})_{12}(\text{SiAl})_8\text{O}_{20}$ ], Pirrotita [ $\text{Fe}_{1-x}\text{S}$ ].



## ABSTRACT

In the present work, the evolution of the iron mineral thermal parameters (thermal diffusivity, thermal conductivity and specific heat) is studied by means of photoacoustic and photopyroelectric spectroscopy in heat transmission configuration. The studies are performed with green and fired pellet (1250 °C) samples supplied by the pelletizing facility as well as with samples treated under atmospheric pressure but at different temperatures each of them representative of the different events shown on the Differential Scanning Calorimetry thermograms. These events are related to compositional, structural and morphological transformations that develop during the firing stage.

The results obtained by Photopyroelectric Spectroscopy are compared to the Photoacoustic one, as the latter is a well established technique used to determine thermal diffusivity of solids. The thermal parameters of samples with different porosity are also presented, and additional studies by means of Raman Spectroscopy, X-Ray Diffraction, Infrared Spectroscopy, Scanning Electron Microscopy and Energy Dispersive Spectroscopy were performed to correlate the evolution of those parameters with composition, structure and morphology of the analyzed samples.

# INTRODUCCIÓN

Los fenómenos fototérmicos forman una clase muy general de fenómenos físicos en los cuales la energía luminosa, al ser absorbida por un material, es transformada en calor, vía procesos de desexcitación no radiativos. El diseño básico de un experimento fototérmico consiste en una fuente de radiación cuyo haz de luz modulado se hace incidir sobre una muestra, generando en su interior ondas térmicas, las cuales, al ser detectadas son transformadas en una señal eléctrica que posteriormente es amplificada. La señal detectada no depende solo de la cantidad de calor generado en la muestra (es decir, del coeficiente de absorción óptico y la eficiencia para convertir la luz en calor) sino también de cómo se difunde este calor a través de ella. La cantidad que mide la razón de flujo (difusión) de calor a través de un medio se denomina *difusividad térmica* y se denota por la letra griega  $\alpha$ . La importancia de esta cantidad física se debe a que, igual que el coeficiente de absorción óptico, es única para cada material.

El objetivo de esta tesis es obtener resultados en el estudio de la evolución de los parámetros de transporte térmico de mineral de hierro, determinados mediante las técnicas de fotoacústica y espectroscopia fotopiroeléctrica en la configuración de transmisión de calor.

Estos parámetros de transporte térmico se determinan en muestras de pelet verde, pelet cocido a 1250 °C obtenidos de la planta peletizadora, así como en muestras tratadas a temperaturas de 200, 450, 600, 700 y 900 °C en condiciones

atmosféricas. Las cuales son temperaturas representativas de diferentes cambios detectados mediante calorimetría diferencial de barrido y constituyen puntos relevantes de transformación composicional, estructural y morfológico de los pelets durante el proceso de cocimiento para la obtención de pelet ricos en hematita. Estos a su vez constituyen la materia prima para el posterior procesamiento y obtención de aceros.<sup>1</sup>

Durante los últimos años las técnicas fototérmicas han tenido un gran desarrollo en todas y cada una de sus diferentes modalidades: (a) espectroscopia, (b) monitoreo de procesos de desexcitación, (c) información de propiedades térmicas, elásticas, etc., y (d) detección de movimiento mecánico.<sup>2</sup> El propósito de utilizar la técnica fotopiroeléctrica, es con el fin de tratar de obtener una caracterización completa de los parámetros de transporte térmico, esto es  $\alpha$ ,  $k$  y  $c_p$  (difusividad térmica, conductividad térmica y calor específico) principalmente, utilizando como técnica comparativa el método fotoacústico, la cual es una técnica bien establecida en la determinación de la difusividad térmica de sólidos.<sup>3</sup>

Adicionalmente también se presentan resultados de estos parámetros térmicos en muestras variando la porosidad, la cual se determina mediante el procedimiento indicado en la norma ASTM (C 373 – 88),<sup>4</sup> que utiliza el principio de flotación de Arquímedes.

Como un estudio complementario y con el propósito de correlacionar la evolución de los parámetros de transporte térmico con la composición, estructura y morfología de las muestras analizadas, se realizó una caracterización mediante Difracción de rayos-X, espectroscopia infrarojo (IR), espectroscopia Raman, espectroscopia de energía dispersa (EDS) y microscopia electrónica de barrido (SEM).

## OBJETIVOS

Mediante el desarrollo de este trabajo de tesis, se pretende:

Establecer las condiciones experimentales óptimas de acuerdo a los modelos teóricos del sistema de detección fotopiroeléctrico en la determinación de los parámetros de transporte térmico de sólidos, esto es  $\alpha$  (difusividad térmica) y con ayuda de las mediciones adicionales de  $c_p$  por DSC y densidad mediante la norma ASTM (C 373 – 88) estimar también la conductividad térmica, para el caso específico de pelets de mineral de hierro verde y cocido. Auxiliándonos en los resultados comparativos de la técnica fotoacústica, la cual ha sido bien establecida en la determinación de la difusividad térmica de sólidos.

Estudiar la correlación de los parámetros antes mencionados, con la estructura, composición y porosidad de este material al someter el mineral de hierro a diferentes tratamientos térmicos en atmósfera oxidante, con el propósito de obtener una caracterización completa vía parámetros térmicos de la evolución de este sistema.

## **METAS**

Contar con una técnica fototérmica bien establecida y de bajo costo en la determinación simultánea de los parámetros de transporte térmico. La cual se pueda aplicar a una extensa gama de materiales con un amplio rango de valores de difusividad térmica.

Establecer mediante la caracterización térmica de este sistema y su correlación estructural y de composición; determinado por las técnicas adicionales ya mencionadas, curvas de valores de los parámetros térmicos correspondientes a diferentes concentraciones de fases de óxidos, de porosidad, temperatura de procesamiento, etc.

# Capítulo 1      FUNDAMENTOS TEÓRICOS

## 1.1.    INTRODUCCIÓN

Uno de los medios más efectivos para estudiar las propiedades de la materia no-destructivamente es observar como los fotones interactúan con ella; que es, usando espectroscopia óptica. Las dos técnicas más comunes en la región óptica son espectroscopia de absorción y la espectroscopia de reflexión. Pero muchos materiales orgánicos e inorgánicos, como lo son polvos, compuestos amorfos, grasa, gel y aceites, no pueden estudiarse fácilmente por cualquiera de estas dos técnicas. Los métodos que involucraban reflectancia difusa total o atenuada permiten el estudio de algunos de estos materiales, pero ellos poseen varios inconvenientes.

Una técnica alternativa desarrollada en los "Laboratorios Bell" para la investigación de materia sólida y semisólida venció muchos de estos inconvenientes. En esta técnica llamada Espectroscopia Fotoacústica, la luz modulada absorbida por una muestra es convertida en sonido, la cual es detectada por un micrófono. Esta técnica tiene sus históricas raíces en 1880, cuando Alexander Graham Bell, John Tyndall y Wilhelm Röntgen primeramente lo estudiaron y lo llamaron el "Efecto Opto-Acústico".<sup>5</sup> El efecto opto-acústico, ahora llamado fotoacústico, ocurre cuando un gas en una celda cerrada es iluminada con interrupciones periódicas de luz, y la energía absorbida por el gas es convertida en energía cinética de las moléculas del gas, dando pie a fluctuaciones de presión dentro de la celda, estas fluctuaciones de

presión fueron detectadas en 1881 como sonido audible a través de un tubo auditivo sujeto a la celda.<sup>5</sup>

Desde el resurgimiento de la espectroscopia fotoacústica a mediados de los setenta, una variedad de técnicas fototérmicas fueron propuestas para la detección de oscilación de temperatura debido a la irradiación periódica de la muestra. Fue entonces, que a mediados de los ochenta se implementa una técnica llamada Fotopiroeléctrica, donde la muestra es calentada por una fuente de luz modulada por un lado, y las oscilaciones de temperatura introducidas son detectadas en el lado opuesto de la muestra por un transductor piroeléctrico.<sup>6</sup>

En este capítulo se muestran los fundamentos teóricos del efecto fotopiroeléctrico, así como los del efecto fotoacústico y su aplicación en la caracterización de sólidos opacos. Estos efectos consisten básicamente como ya se ha descrito, en la absorción y propagación de la energía a través de los mismos al ser excitados por medio de una fuente de energía modulada, y la representación de los datos correspondientes a cada una de las técnicas en base al detector utilizado.

## 1.2. ECUACIÓN DE DIFUSIÓN DE CALOR Y ONDAS TÉRMICAS

Las ondas y pulsos térmicos pueden excitarse en un sólido, líquido o gas mediante procesos de calentamientos de intensidad modulada. En los sólidos, la generación y propagación de calor está gobernado por la ecuación de difusión de calor.<sup>7</sup>

Para obtener la ecuación de difusión de calor, consideremos la variación de la cantidad de calor por unidad de tiempo en un volumen unitario  $\partial Q / \partial t$ , esta variación será igual al flujo de calor que entra o sale de este volumen  $V$ , a través de la superficie  $S$ , más la razón de generación de calor por unidad de tiempo  $s(r, t)$  dentro del volumen  $V$

$$\frac{\partial Q}{\partial t} = \int k \nabla \theta \cdot \mathbf{ds} + \int_{vol} s(\mathbf{r}, t) dV \quad \text{Ec. 1.1}$$

donde  $\nabla \theta \cdot \mathbf{ds}$  es el producto escalar entre el gradiente de temperatura y el vector normal a la superficie de magnitud  $ds$ , y  $\mathbf{r}$  es el vector de posición.

Utilizando el hecho que  $Q = \int_{vol} \rho c \theta dV$ , se tiene:

$$\frac{\partial}{\partial t} \int_{vol} \rho c \theta dV = \int_{vol} k \nabla \cdot (\nabla \theta) dV + \int_{vol} s(\mathbf{r}, t) dV \quad \text{Ec. 1.2}$$

y como la relación integral es válida para un volumen arbitrario, entonces se llega a la siguiente ecuación diferencial:

$$\frac{\partial}{\partial t} \rho c \theta = k \nabla^2 \theta + s(\mathbf{r}, t) \quad \text{Ec. 1.3}$$

de aquí obtenemos la ecuación de difusión de calor para el caso unidimensional:

$$\frac{\partial^2 \theta}{\partial x^2} - \frac{1}{\alpha} \frac{\partial \theta}{\partial t} + f(x, t) = 0 \quad \text{Ec. 1.4}$$

En esta ecuación  $\alpha = k / \rho c$  y  $f(x, t) = s(r, t) / k$ , es la difusividad térmica y la fuente de calor debido a la absorción de la radiación.<sup>8</sup>

Las ondas térmicas se generan en un sólido, líquido o gas si se presentan fuentes de calor periódicas en el tiempo. La difusión de calor desde las fuentes hacia la materia circundante produce una distribución de temperatura oscilatoria en el



tiempo y el espacio. Una característica de estas ondas de calor u ondas térmicas es la fuerte atenuación de su amplitud con la distancia desde la fuente de calor.<sup>9</sup>

La difusividad térmica es el parámetro importante para los procesos de difusión dependientes del tiempo dentro de los materiales isotrópicos homogéneos, mientras que las cantidades combinadas  $\sqrt{(k\rho c)}$  efusividad, o la inercia térmica  $(k\rho c)$ , son los parámetros relevantes para los procesos de calentamiento y enfriamiento de superficies.<sup>10</sup>

De la ecuación (1.4), si suponemos que hay un calentamiento rápido por la incidencia de radiación electromagnética, la fuente de calor está dada por:

$$f(x, t) = -\eta_s \frac{d}{dx} I(x, t) = \eta_s \beta_s I(x=0, t) e^{-\beta_s x} \quad \text{Ec. 1.5}$$

Por otra parte, la intensidad de la radiación incidente puede describirse como:

$$I(x=0, t) = \frac{I_0}{2} \text{Re} [1 + e^{i\omega t}] \quad \text{Ec. 1.6}$$

donde  $\omega$  se relaciona a la frecuencia de modulación  $f$  mediante  $\omega = 2\pi f$ . En la ecuación 1.5,  $\beta_s$  es la constante de absorción óptica del sólido, y  $\eta_s$  es la razón de la intensidad de la parte no reflejada de la radiación a la intensidad incidente total. La fuente de calor en el sólido está directamente relacionada a la intensidad absorbida si se excluyen las excitaciones intermedias y los canales de activación no térmicos. Los parámetros ópticos  $\beta_s$  y  $\eta_s$ , en general son funciones de la longitud de onda  $\lambda$  de la radiación incidente.

Para simplificar las derivaciones siguientes, se considerará radiación de una longitud de onda bien definida. La ecuación diferencial parcial que resulta de la sustitución de las ecuaciones (1.5) y (1.6) en la ecuación (1.4), puede resolverse

considerando que  $\theta(x,t) = \theta(x) + \theta'(x,t)$ , lo cual nos ayudará a separar el problema estacionario del problema dependiente del tiempo, dado por:

$$\frac{\partial}{\partial t} \theta'(x,t) = \alpha_s \frac{\partial^2}{\partial x^2} \theta'(x,t) + \frac{I_0 \eta_s \beta_s}{(2\rho_s c_s)} e^{-\beta_s x} \operatorname{Re}[e^{i\omega t}] \quad \text{Ec. 1.7}$$

$\theta(x)$  es el valor promedio de la temperatura a la profundidad  $x$ , y  $\theta'(x,t)$  representa el cambio del valor promedio de la temperatura, al tiempo  $t$  y a la profundidad  $x$ . En lo siguiente, solo se tratará el problema dependiente del tiempo.

Para una región extensa de gas y un sólido grueso, en el límite de un gas seminfinito y una región de muestra sólida opaca calentada en su superficie, se obtiene el resultado:<sup>11</sup>

$$\theta' = \frac{\eta_s I_0}{2\sqrt{(k\rho c)}} \frac{1}{\sqrt{2\pi f}} e^{-\sqrt{\frac{\pi f}{\alpha_s}} x} \operatorname{Cos}\left(2\pi f t - \sqrt{\frac{\pi f}{\alpha_s}} x - \frac{\pi}{4}\right) \quad \text{Ec. 1.8}$$

lo cual revela que un sólido calentado periódicamente se le inducen fluctuaciones en la temperatura dependientes del tiempo y el espacio, las cuales se interpretan como ondas térmicas.

De la ecuación (1.8), se observa que las principales características de las ondas térmicas son:

Del número de onda  $|k|_{or} = \sqrt{\pi f / \alpha_s}$  pueden determinarse la longitud de la onda térmica y la velocidad de propagación de la temperatura máxima o mínima:

$$\lambda_{or} = \frac{2\pi}{|k|_{or}} = \sqrt{4\pi\alpha_s / f} \quad \text{Ec. 1.9}$$

De acuerdo a la ecuación (1.6),  $I'(x=0, t) = (I_0 / 2) \text{Cos}(2\pi ft)$  por lo cual existe un retraso de fase entre el proceso de calentamiento periódico y la respuesta térmica dada por la ecuación (1.8):

$$\Delta\varphi = \sqrt{\frac{\pi f}{\alpha_s}} x + \frac{\pi}{4} \quad \text{Ec. 1.10}$$

la cual se incrementa con la distancia  $x$ .

La amplitud de la onda se amortigua fuertemente a una distancia:

$$x = \mu = \sqrt{\frac{\alpha_s}{\pi f}} \quad \text{Ec. 1.11}$$

ésta decae  $1/e = 0.368$  de su valor inicial, y a la distancia de propagación de una longitud de onda, está amortiguada por un factor de  $\exp(-2x) = 0.0019$ , lo cual significa que la solución dada por la ecuación (1.8) para el sólido opaco seminfinito, puede aplicarse aún a muestras relativamente delgadas en tanto que su espesor sea comparable a la longitud de onda térmica.

Ya que la longitud de atenuación de amplitud  $\mu$ , llamada longitud de difusión térmica, y el cambio de fase varían con la frecuencia de modulación,  $f$  puede usarse para realizar inspecciones de profundidad bajo la superficie de muestras sólidas, por lo cual el amortiguamiento en la amplitud y el cambio de fase son las cantidades a medir. Sin embargo, la drástica disminución de la amplitud, ocasionada por el factor de amortiguamiento exponencial, presenta una limitación natural para profundidades de penetración grandes.<sup>10</sup>

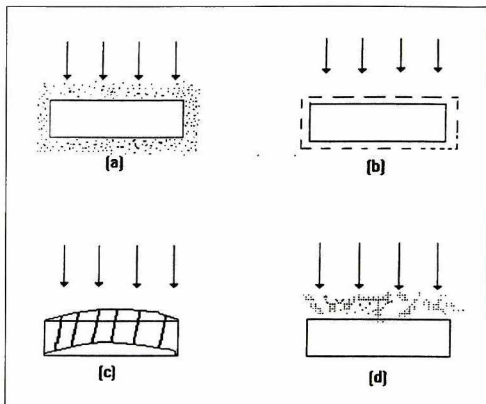
La trayectoria que sigue cada punto de fase constante puede obtenerse de la ecuación (1.8) manteniendo la fase sin cambio. En particular, para el caso en el que la fase es cero la trayectoria es la envolvente de la onda térmica y está dada por:

$$\theta' = \pm \frac{\eta_s I_0}{2 \sqrt{(k\rho c)_s}} \frac{1}{\sqrt{2\pi f}} e^{-\sqrt{\frac{\pi f}{\alpha_s}} x} \quad \text{Ec. 1.12}$$

### 1.3. FUNDAMENTOS DE LA ESPECTROSCOPIA FOTOACÚSTICA

El principal mecanismo de generación de la señal fotoacústica en sólidos, es la difusión de calor generado en la muestra hacia el gas de la celda. Este mecanismo de mecanismo de difusión de calor presenta un modelo teórico bien establecido elaborado por Rosencwaig y Gerso (RG) en 1976.<sup>3</sup> Otro mecanismo de generación de la señal fotoacústica es la expansión térmica de la misma muestra, esto es, la muestra se calienta por la absorción de la radiación y ella se expande periódicamente, actuando como un pistón vibratorio que da origen a la onda acústica en el gas. Este mecanismo fue considerado por primera vez por Mc Donald y Wetsel.<sup>12</sup> En su trabajo original, estos autores proponen un modelo de pistón compuesto, el cual involucra la acción de dos pistones vibratorios, uno formado por la capa adyacente del gas, igual al modelo de RG, y el otro formado por la superficie misma de la muestra. El mecanismo de expansión térmica puede ser dominante en la región de altas frecuencias y en muestras con un coeficiente de absorción bajo. Este efecto depende de la temperatura media de la muestra.

Un tercer mecanismo de generación de la señal, es la flexión termoelástica.<sup>13</sup> Este mecanismo se presenta cuando se crea un gradiente de temperatura en la muestra, perpendicular al plano de esta. Este gradiente de temperatura en la muestra crea una expansión dependiente de la profundidad, dando lugar a la flexión termoelástica de la muestra, la cual contribuye a la señal fotoacústica.



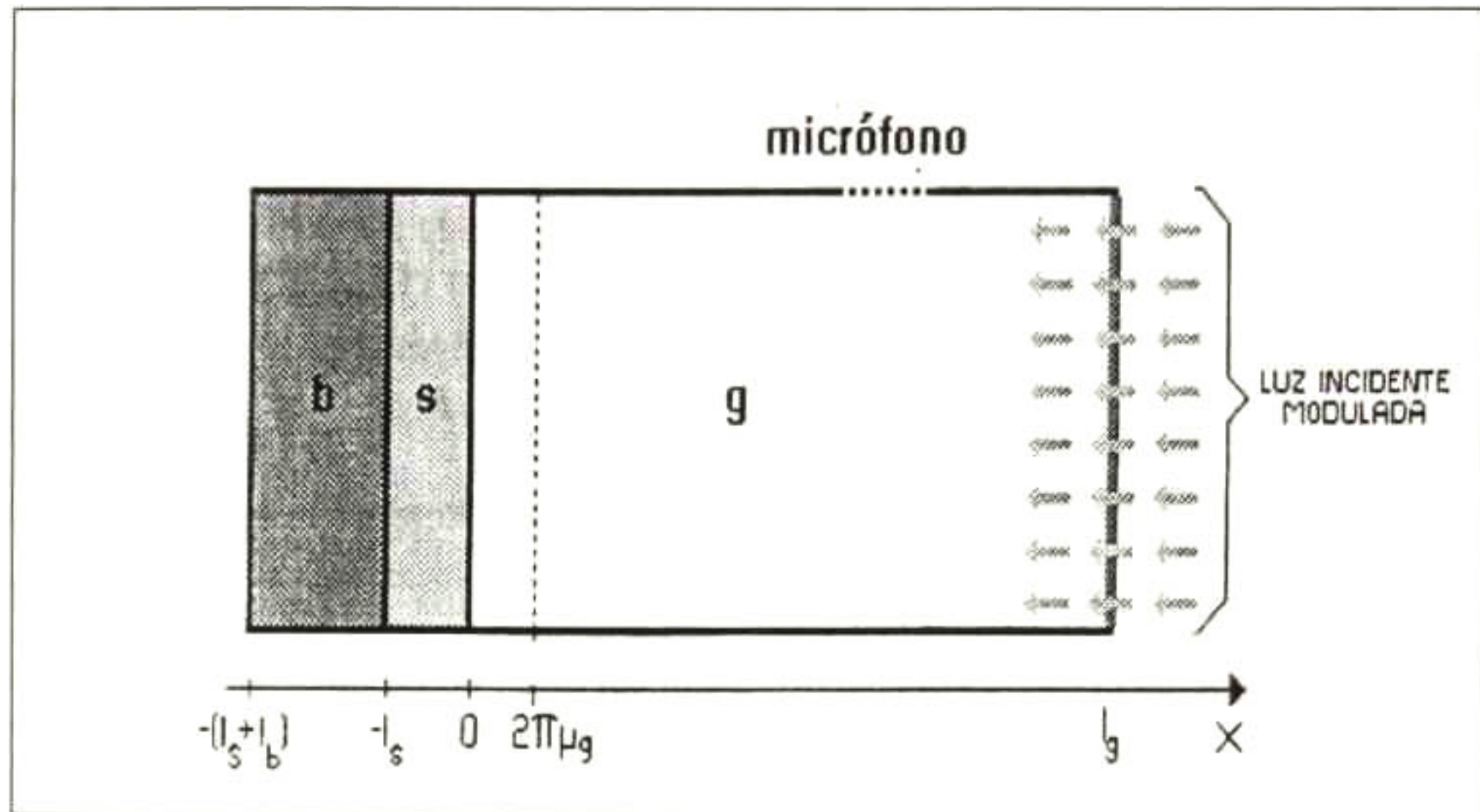
**Figura 1.1 Mecanismos de generación de la señal fotoacústica. (a) Difusión térmica, (b) Expansión térmica, (c) Flexión termoelástica y (d) Efecto fotobárico.**

Por último se encuentra otro mecanismo de generación de la señal fotoacústica llamado efecto fotobárico, en el cual se produce un intercambio de gas entre la muestra y la cámara fotoacústica.<sup>8</sup>

### **1.3.1. MODELO DE DIFUSIÓN FOTOTÉRMICA**

El modelo de difusión térmica elaborado por Rosencwaig y Gerso (RG),<sup>3</sup> consiste en un análisis unidimensional que considera la difusión de calor de la muestra hacia el gas, y con él se explica el efecto fotoacústico en sólidos.

En la figura 1.1, se muestra la configuración geométrica del modelo, que consiste en una cámara de gas (g), la muestra que absorbe la radiación pulsada (s) y el material de soporte (b). Este arreglo geométrico es la configuración convencional de las celdas fotoacústicas.



**Figura 1.2 Esquema de la celda fotoacústica cerrada convencional.**

Para el análisis de este modelo es necesario tener en cuenta algunas constantes características del proceso de difusión utilizado por RG.

$k_i$ :	Conductividad térmica
$\rho_i$ :	Densidad
$c_i$ :	Calor específico a presión constante
$\alpha_i = k_i / \rho_i c_i$ :	Difusividad térmica

$\sigma_i = (1 + j)a_i :$	Coefficiente complejo de difusión térmica
$\mu_i = 1/a_i :$	Longitud de difusión térmica
$\beta_i :$	Coefficiente de absorción óptica
$l_{\beta} :$	Longitud de absorción óptica

donde  $j = \sqrt{-1}$ ,  $a_i = (\omega / 2\alpha_i)^{1/2}$ ,  $\omega = 2\pi f$  siendo  $f$  la frecuencia de modulación de la radiación incidente. El índice  $i = g, s, b$  se refiere a  $g =$  gas,  $s =$  muestra y  $b =$  soporte.

Con relación a la figura 1.2, la luz que proviene de la derecha, atraviesa un medio no absorbente  $g$ , de espesor  $l_g$ , e incide en  $x=0$  sobre la superficie de la muestra  $s$ , de espesor  $l_s$ , creando en su interior una fuente de calor  $f(x,t)$ , y la muestra  $s$ , se coloca sobre un soporte  $b$ , de espesor  $l_b$ .

En el modelo de RG<sup>3</sup> se tiene que la cantidad de energía suministrada es:

$$f(x,t) = \frac{I_0\beta}{2} e^{-\beta x} (1 + e^{(j\omega t)}) \quad \text{Ec. 1.13}$$

Por tanto, para el caso del modelo unidimensional de RG, de transporte de calor, la ecuación de difusión toma la siguiente forma:

$$\frac{\partial^2 \theta_i(x,t)}{\partial x^2} - \frac{1}{\alpha_i} \frac{\partial \theta_i(x,t)}{\partial t} = \frac{I_0\beta}{2k_i} e^{-\beta x} (1 + e^{(j\omega t)}) \quad \text{Ec. 1.14}$$

La ecuación anterior representa la densidad de calor producida por la muestra con  $I_0$  la intensidad de la fuente luminosa,  $\beta$  el coeficiente de absorción óptico de la muestra,  $\omega = 2\pi f$ , con  $f$  la frecuencia de modulación de la radiación,  $\theta_i(x,t)$  es la

temperatura,  $\alpha_i$  difusividad térmica y  $k_i$  conductividad térmica con  $n = (g, s, b)$  gas, muestra y soporte como ya se había señalado anteriormente.

RG<sup>3</sup> resuelven esta ecuación con las condiciones de continuidad de flujo de calor y temperatura en las fronteras entre dos medios:

$$k_i \frac{d\theta_i(x,t)}{dx} = k_j \frac{d\theta_j(x,t)}{dx} \quad \text{Ec. 1.15}$$

$$\theta_i(x,t) = \theta_j(x,t) \quad \text{Ec. 1.16}$$

El perfil térmico se obtiene de la solución a la ecuación (1.14), utilizando las condiciones de frontera dadas por las ecuaciones (1.15) y (1.16). Para fines prácticos del estudio fotoacústico, nos interesa conocer la temperatura en la superficie de la muestra, para la geometría de la celda cerrada (figura 1.2).

Resolviendo la ecuación de calor, se obtiene que la temperatura de la muestra en  $x = 0$  viene determinada por la expresión:

$$\theta(x=0,t) = \frac{I_0 \beta}{2k_s(\beta^2 - \sigma_s^2)} \left( \frac{(r-1)(b+1)e^{\sigma_s t} - (r+1)(b-1)e^{-\sigma_s t} + 2(b-r)e^{-\beta t}}{(g+1)(b+1)e^{\sigma_s t} - (g-1)(b-1)e^{-\sigma_s t}} \right) e^{j\omega t} \quad \text{Ec. 1.17}$$

donde  $\sigma_s = (1+j)\sqrt{\omega/2\alpha_s}$  es el coeficiente complejo de difusión térmica,  $b = k_b \sigma_b / k_s \sigma_s$ ,  $g = k_g \sigma_g / k_s \sigma_s$  y  $r = \beta / \sigma_s$ .

En la solución que hasta el momento se tiene, no se ha hecho la consideración alguna sobre las propiedades ópticas o térmicas de la muestra, es decir que el perfil de temperatura es válido para cualquier material homogéneo, cuya principal contribución es la difusión térmica.



La variación de presión en la cámara fotoacústica se obtiene de considerar que en la cámara, solo una pequeña capa de aire de su espesor total,  $2\pi\mu_g$  aproximadamente ( $\mu_g = \sqrt{2\alpha_g / \omega}$ ), es calentada por conducción en forma periódica por el flujo de calor del sólido a la columna de aire. Esto hace que la capa actúe como un pistón, comprimiendo el resto de la columna de aire.<sup>8</sup>

El desplazamiento  $\delta x$ , que sufre la capa de aire como consecuencia del calentamiento periódico, se puede estimar en base a la ley de los gases ideales, considerando que una pequeña capa de aire experimenta un cambio promedio de temperatura y el resto de la columna permanece a una temperatura constante, entonces el desplazamiento que sufre la capa de gas tiene la forma:

$$\delta x = 2\pi\mu_g \frac{\theta(t)}{T_0} \quad \text{Ec. 1.18}$$

$$\theta(t) = \frac{1}{2\pi\mu_g} \int_0^{2\pi\mu_g} \theta(x, t) dx \quad \text{Ec. 1.19}$$

donde  $\theta(t)$  es la temperatura promedio de la capa de aire que es calentada por el flujo de calor en la interfase sólido-aire,  $T_0$  es la temperatura ambiente.

Si ahora se supone que el resto del gas responde adiabáticamente a la acción de este pistón, entonces la presión dentro de la celda debe cambiar en un  $\delta P$  debido al desplazamiento  $\delta x$  del pistón térmico. Esta presión puede ser derivada de la ecuación adiabática para un gas ideal.

$$\delta P = \frac{\gamma P_0}{V_m} \delta V_m = \frac{\gamma P_0}{l_g} \delta x \quad \text{Ec. 1.20}$$

Aquí  $P_0$  es la presión ambiente,  $V_m = Al_g$  es el volumen de la celda con  $A = \pi R_C^2$ ,  $R_C$  es el radio del micrófono  $\gamma = c_v / c_p$  es la razón de las capacidades

caloríficas del aire a presión y volumen constante,  $l_g$  es la altura de la columna de aire.

Ahora sustituyendo la ecuación (1.18) y (1.19) en (1.20) se obtiene:

$$\delta P = \frac{I_0 \beta \gamma P_0}{2k_s \sqrt{2l_g \sigma_g T_0 (\beta^2 - \sigma_g^2)}} \left( \frac{(r-1)(b+1)e^{\sigma_s l_s} - (r+1)(b-1)e^{-\sigma_s l_s} + 2(b-r)e^{-\beta l_s}}{(g+1)(b+1)e^{\sigma_s l_s} - (g-1)(b-1)e^{-\sigma_s l_s}} \right) e^{j\omega t}$$

Ec. 1.21

Recordemos que  $(\mu_s = \sqrt{2\alpha_s / \omega})$  es un parámetro que permite clasificar térmicamente los materiales en térmicamente finos ( $l_s \ll \mu_s$ ) y térmicamente gruesos ( $l_s \gg \mu_s$ ).<sup>3</sup> Toda la información descrita en esta ecuación se puede simplificar notablemente en ciertos casos tomando en cuenta las propiedades ópticas y térmicas de cada material.

*Muestras ópticamente transparentes ( $1/\beta \gg l_s$ ):*

El primero de estos casos corresponde al caso límite de la ecuación (1.21) para  $l_s \ll \mu_s$  y corresponde a muestras térmicamente finas. La señal es directamente proporcional al coeficiente de absorción óptico, esto permite hacer un estudio de las propiedades ópticas del sistema. La señal tiene una dependencia con la frecuencia de modulación como  $f^{-1}$ , y en este caso no se puede obtener información de las propiedades térmicas.

El segundo caso corresponde al caso límite  $l_s \gg \mu_s$ , para muestras térmicamente gruesas y la señal también es directamente proporcional al coeficiente de absorción óptico, pero en este caso la onda térmica se atenúa mucho más rápido, por lo que la dependencia de la señal fotoacústica con la frecuencia de modulación es

$f^{3/2}$ , además en este caso la expresión aparece expresada en términos de las propiedades térmicas del sólido.

*Muestras ópticamente opacas ( $1/\beta \ll l_s$ )*

Los casos tercero y cuarto que aparecen en la figura 1.3, corresponden a los casos límites  $l_s \ll \mu_s, l_s \gg \mu_s$ , en este caso la expresión para la temperatura es independiente del coeficiente de absorción óptico y la dependencia con la frecuencia de modulación es de  $f^{-1}$  en ambos casos. Pero la forma de dependencia explícita con las propiedades térmicas es diferente, como se puede apreciar, en el cuarto caso la expresión depende de la difusividad térmica de la muestra lo cual no ocurre con el tercer caso.

El último caso, supone que la muestra es térmicamente gruesa pero la longitud de absorción óptica es mayor que la longitud de difusión térmica, esto hace que las ondas térmicas se atenúen más rápido; contrario de lo que sucede en los dos casos anteriores, además la señal depende linealmente del coeficiente de absorción óptico.

Ópticamente	Térmicamente	Amplitud	Representación Gráfica
Transparentes	Fina $l_s \ll \mu_s$	$\frac{\beta(\alpha_s \alpha_g)^{1/2}}{k_s f}$	
	Gruesa $l_s \gg \mu_s$	$\frac{\beta \alpha_s (\alpha_g)^{1/2}}{k_s f^{3/2}}$	
Opacas	Fina $l_s \ll \mu_s, \beta_{\mu_s} \gg 1$	$\frac{(\alpha_s \alpha_g)^{1/2}}{k_s f}$	
	Gruesa $l_s > \mu_s, \beta_{\mu_s} > 1$	$\frac{(\alpha_s \alpha_g)^{1/2}}{k_s f}$	
	Gruesa $l_s \gg \mu_s, \beta_{\mu_s} < 1$	$\frac{(\alpha_s \alpha_g)^{1/2}}{k_s f}$	

Figura 1.3 Condiciones ópticas y térmicas utilizadas en las aproximaciones de la ecuación 1.21, así como la expresión final de la amplitud y su representación gráfica.

Después de la breve explicación, se puede concluir que la espectroscopia fotoacústica de celda cerrada, es una técnica muy poderosa en el estudio de propiedades térmicas y ópticas de casi cualquier tipo de material. Sin embargo en el caso de las propiedades térmicas, los resultados no parecen ser idóneos para su estudio.<sup>9</sup> En la sección siguiente se presenta la espectroscopia de celda abierta la cual es la más recomendable para el estudio de estas propiedades.

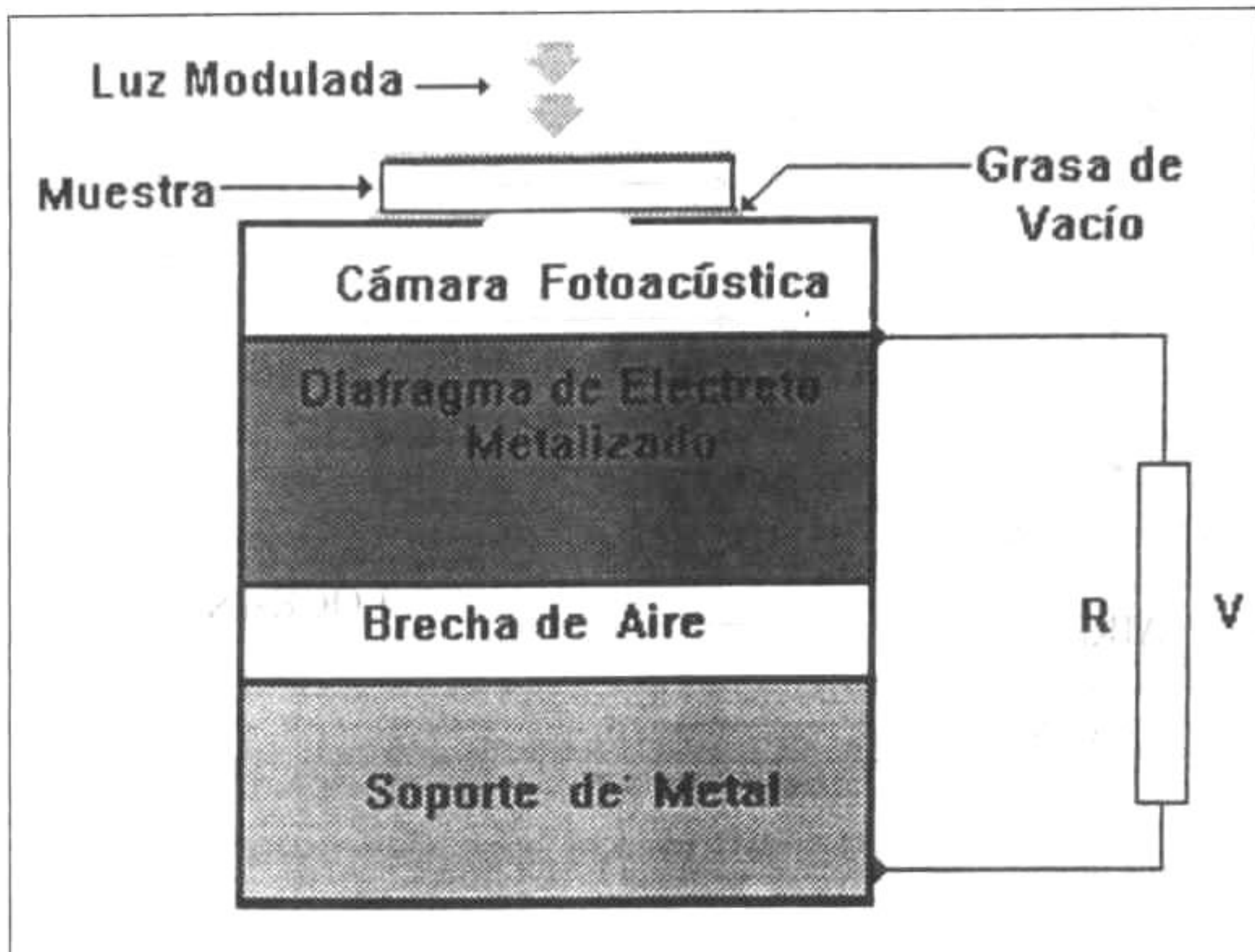
### **1.3.2. LA TÉCNICA DE LA CELDA FOTOACÚSTICA ABIERTA (CFA)**

El sistema experimental de la celda abierta utilizado en la espectroscopia fotoacústica de sistemas homogéneos, es una variante del sistema experimental de celda cerrada y su principal característica radica en ser altamente sensitivo en el estudio de propiedades térmicas y ópticas.<sup>14</sup> Una fuerte diferencia es que éste sistema detecta la transmisión de ondas térmicas, mientras que la celda cerrada detecta la reflexión de ondas térmicas.<sup>15</sup>

En la celda fotoacústica abierta (CFA), la muestra es montada directamente sobre un micrófono comercial de electreto, y la cámara fotoacústica se encuentra entre una de las caras de la muestra y la membrana de electreto. El micrófono (celda) tiene un radio interno de 3.5 mm, 1 mm de espesor y la abertura donde se coloca la muestra tiene un radio aproximado de 1.5 mm. Este consta de un diafragma de electreto metalizado (FEP),<sup>A</sup> típico de 12  $\mu\text{m}$  de espesor, con un electrodo metálico depositado sobre el electreto (figura 1.4). Un soporte de metal está separado del diafragma por una brecha de aire y se conecta con el electrodo a través de una resistencia eléctrica R.<sup>15</sup>

---

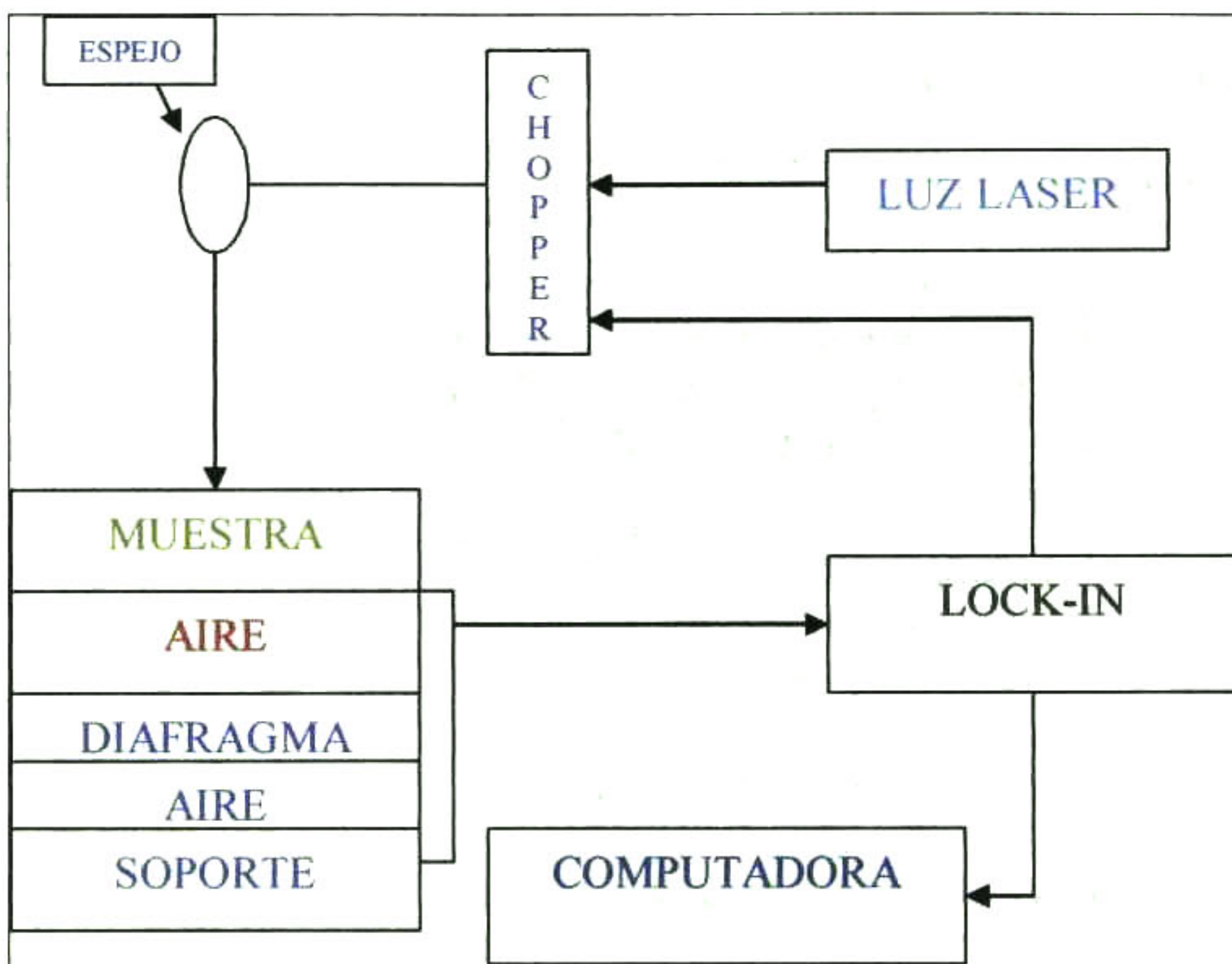
<sup>A</sup> Tetrafluoroetileno / hexafluoropropileno copolímero



**Figura 1.4 Esquema de la celda fotoacústica abierta**

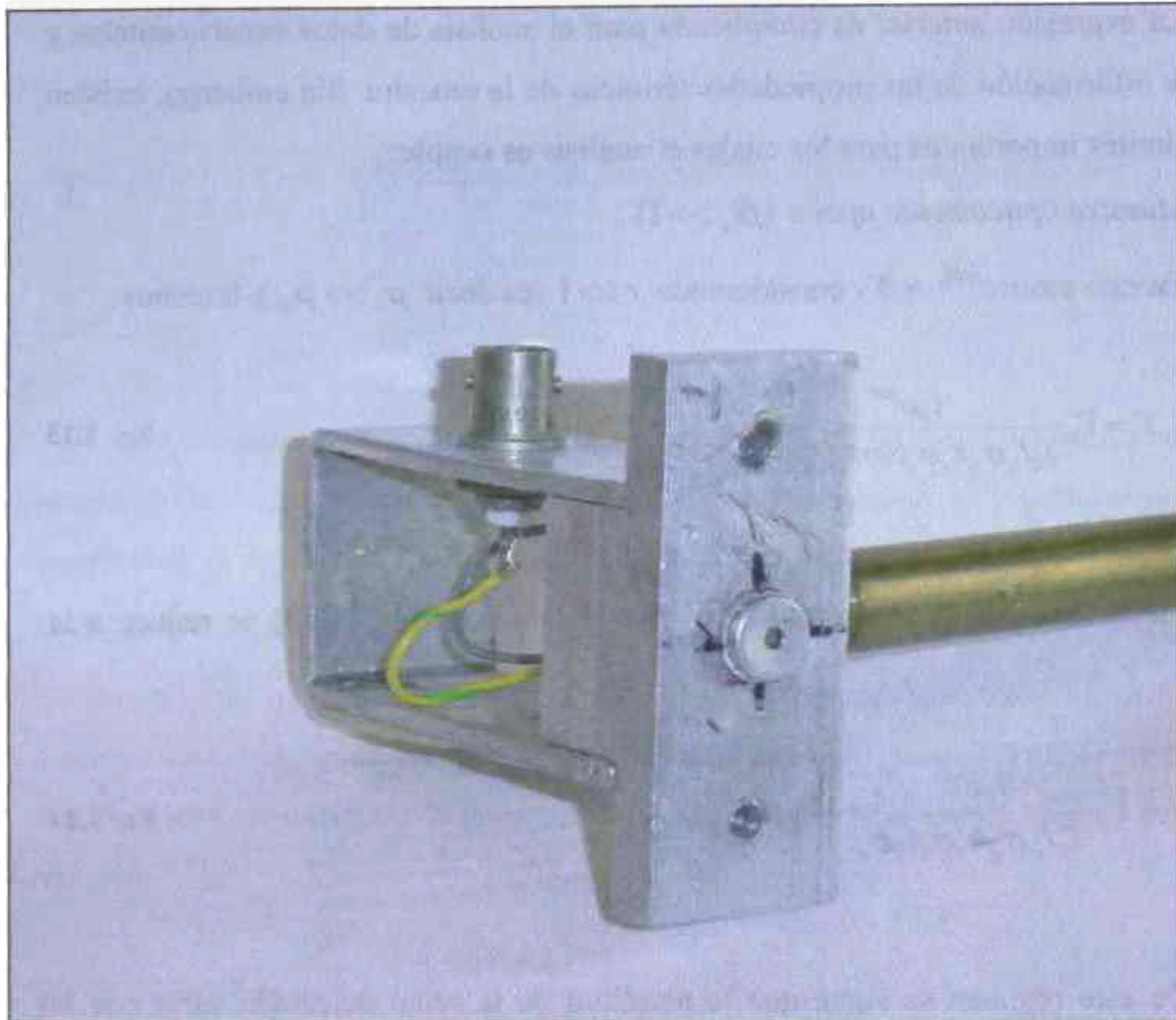
La variación de presión en la cámara, producida por la absorción de luz en la muestra, y su conversión en calor que se difunde hacia el gas en la cámara, da lugar a una flexión en el diafragma de electreto, la cual origina una diferencia de potencial  $V$  entre el electrodo y el soporte e induce una corriente a través del resistor  $R$ , el cual está conectado a un pre-amplificador FET,<sup>B</sup> colocado en el mismo micrófono, el cual es polarizado por una tensión de aproximadamente 3V.

<sup>B</sup> Transistor de efecto de campo



**Figura 1.5 Montaje experimental de la celda fotoacústica abierta**

En la figura 1.5 se muestra el montaje experimental de la CFA. El haz de luz se interrumpe periódicamente mediante un modulador mecánico (chopper), después, este haz modulado es desviado con un espejo y se hace incidir en dirección normal sobre la superficie de la muestra, la cual se ha colocado adherida a la CFA con grasa de vacío. Luego, la señal fotoacústica generada es capturada y filtrada con la frecuencia de referencia del chopper, mediante un amplificador lock-in. Finalmente, la señal filtrada es registrada por un computador, obteniendo un archivo de datos de la amplitud y la fase de la señal fotoacústica en función de la frecuencia de modulación.



**Figura 1.6 Celda fotoacústica**

Ahora, retomando la tensión de salida del micrófono de la CFA está dado por:<sup>14</sup>

$$V = V_0 \frac{j\omega\tau_E}{1+j\omega\tau_E} \frac{\theta_m + \theta_s}{\tau_E} e^{j\omega t} \quad \text{Ec. 1.22}$$

donde  $V_0$  es una constante de las características del micrófono,  $\tau_E$  es el tiempo característico de respuesta del micrófono y  $\theta_m, \theta_s$ , el perfil térmico de la membrana y la muestra respectivamente.<sup>12</sup>



La expresión anterior es complicada para el análisis de datos experimentales y obtener información de las propiedades térmicas de la muestra. Sin embargo, existen casos límites importantes para los cuales el análisis es simple:

*Muestra ópticamente opaca* ( $\beta l_s \gg 1$ )

En este caso  $e^{-\beta x} \approx 0$  y considerando  $r \gg 1$  (es decir  $\mu_s \gg \mu_\beta$ ), tenemos:

$$V = V_0 \frac{I_0 e^{j\alpha x}}{T_0 l_s \sigma_g k_s \sigma_s \text{Senh}(l_s \sigma_s)} \quad \text{Ec. 1.23}$$

En el régimen térmicamente fino  $f \ll f_c$ , la ecuación (1.23) se reduce a la forma:

$$V = V_0 \frac{I_0 e^{j\alpha x}}{T_0 l_s \sigma_g k_s \sigma_s l_s \sigma_s} \quad \text{Ec. 1.24}$$

De este régimen se sigue que la amplitud de la señal detectada varía con la frecuencia de modulación en la forma  $|V| \sim f^{3/2}$ , en tanto que su diferencia de fase permanece constante. Dada la forma de estas expresiones, no es posible obtener información acerca de la difusividad térmica  $\alpha_s$  de la muestra mediante el ajuste de los datos experimentales a estas expresiones.

En el régimen térmicamente grueso  $f \gg f_c$ , en este caso la ecuación (1.23) se reduce a la forma:

$$V = V_0 \frac{I_0 e^{j\alpha x} e^{-l_s \sigma_s}}{T_0 l_s \sigma_g k_s \sigma_s} \quad \text{Ec. 1.25}$$

De aquí que en este régimen la amplitud de la señal detectada varía con la frecuencia de modulación de la forma:

$$|V| \sim \frac{1}{f} e^{-A_s \sqrt{f}} \quad \text{Ec. 1.26}$$

donde  $A_s = l_s \sqrt{\pi / \alpha_s}$  y la diferencia de fase presenta una dependencia de tipo:

$$\Delta\phi = \pi / 2 + A_s \sqrt{f} \quad \text{Ec. 1.27}$$

Lo primero es identificar la región cuyo comportamiento es térmicamente grueso, y la forma más simple de encontrarlo es graficando el logaritmo de la amplitud de la señal contra la raíz cuadrada de la frecuencia de modulación, entonces se encuentra el comportamiento lineal de la amplitud de la señal,  $\ln(V_{CFA}) \approx A_s \sqrt{f}$ . En esta forma, mediante un ajuste de los datos experimentales obtenidos, de la ecuación de la amplitud para la aproximación térmicamente gruesa, se puede obtener la difusividad de cualquier sistema sólido, siempre que sea conocido el espesor del material.<sup>13,14</sup>

#### 1.4. FUNDAMENTOS DE LA ESPECTROSCOPIA FOTOPIROELÉCTRICA

La absorción de luz por un material sólido y la conversión de una parte, o toda la energía óptica en calor dentro de una muestra debido a los procesos de desexcitación no radiativa dentro del sólido, puede dar un aumento en la señal eléctrica de una capa delgada de piroeléctrico en contacto con la muestra. Un sistema de detección para el fenómeno de onda térmica es el uso de transductores

piroeléctricos; un detector piroeléctrico apropiado, es un verdadero receptor térmico limitado en sensibilidad solo por el ruido causado por la temperatura.<sup>2</sup>

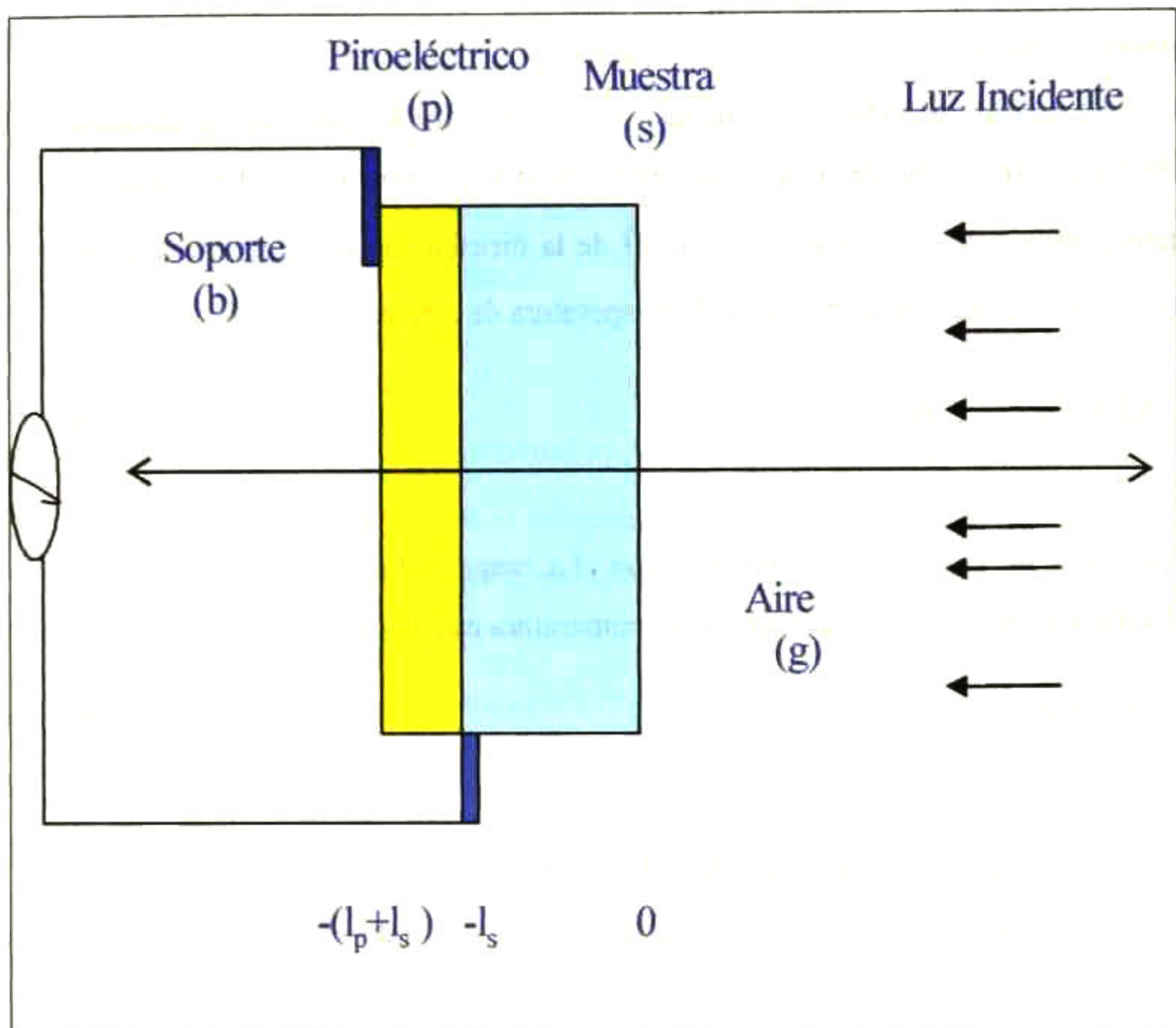
El efecto piroeléctrico consiste en la inducción espontánea, rápida polarización de un cristal piezoeléctrico como resultado de un cambio de temperatura en el cristal. Las mediciones del efecto piroeléctrico aparecieron por primera vez antes de la primera guerra mundial, y el uso de los detectores piroeléctricos para la detección infraroja prácticamente han sido desarrollados recientemente.<sup>16</sup> Históricamente, la búsqueda de materiales piroeléctricos ha sido enfocada a su detección de la radiación infraroja, y su eficiente respuesta a altas frecuencias.<sup>17</sup>

Algunos experimentos han sido dirigidos a la caracterización de la respuesta de una celda muestra de piroeléctrico por la excitación de un haz de luz de longitud de onda y modulación variable. La celda piroeléctrica fue expuesta para tener una respuesta de frecuencia de tipo lineal entre 10 Hz y 2 KHz, una ventaja diferente sobre las no linealidades debido a las resonancias de Helmholtz presentes en los micrófonos disponibles comercialmente de las celdas fotoacústicas. Las ventajas principales de la técnica fueron encontradas por su extrema sencillez, sensibilidad, capacidad de probar no-destructivamente in situ, y la adaptabilidad de restricciones prácticas impuestas por la capacidad espectroscópica de la muestra.<sup>2</sup>

#### **1.4.1. MODELO DE GENERACIÓN DE LA SEÑAL PIROELÉCTRICA**

La geometría unidimensional de un sistema fotopiroeléctrico consta de una muestra sólida de grosor  $L_s$ , la cual es irradiada por una luz monocromática de longitud de onda  $\lambda$ , de quien su intensidad es modulada a una frecuencia angular  $\omega$  por un modulador mecánico. La muestra tiene un coeficiente de absorción óptica  $\beta_s(\lambda)$  y está en contacto con un transductor piroeléctrico de capa delgada de grosor  $L_p$ . El coeficiente de absorción óptica y el coeficiente piroeléctrico del detector son

$\beta_p(\lambda)$  y  $p$ , respectivamente. El sistema muestra/transductor es acompañado por un material de soporte el cual es grande comparado con  $L_s$  o  $L_p$ .<sup>2</sup>



**Figura 1.7 Geometría unidimensional del sistema piroeléctrico.**

La celda fotopiroeléctrica es de tipo abierta y la luz incidente asume iluminar la superficie de la muestra uniformemente, ésta absorción de luz por el sistema muestra/transductor y la conversión no radiativa en energía calorífica, incrementa la

temperatura de la película delgada del piroeléctrico, lo cual resulta como un incremento de la diferencia de potencial entre las superficies del transductor debido al efecto fotopiroeléctrico. Este voltaje  $V[m, \beta_s(\lambda)]$  cuantifica en una señal eléctrica, la cual es medida en un circuito externo a través de un contacto óhmico en el piroeléctrico<sup>2</sup> (figura 1.7).

Un material piroeléctrico puede ser caracterizado por su coeficiente piroeléctrico  $p(\mathbf{r}, t)$ , donde  $\mathbf{r}$  y  $t$  describen la dependencia espacial y temporal respectivamente. En un cambio  $\Delta T = T(\mathbf{r}, t)$  de la distribución de temperatura en el piroeléctrico, relativo a la distribución de temperatura de referencia  $T_0(\mathbf{r}, t)$  tenemos:

$$\Delta T = T(\mathbf{r}, t) - T_0(\mathbf{r}, t) \quad \text{Ec. 1.28}$$

lo cual causa un cambio en la polarización. La carga inducida acumulada en el piroeléctrico debida a un cambio  $\Delta T$  en la temperatura está dado por:

$$Q = p\Delta T \quad \text{Ec. 1.29}$$

Para una capa de piroeléctrico delgada de grosor  $L_p$ , expuesta a un campo de temperatura variado sinusoidalmente, el promedio de carga inducida debido al efecto piroeléctrico es:

$$\langle Q \rangle = p\Delta T = (p/L_p) \text{Re} \left[ \int_{\text{piroeléctrico}}^{\text{grosor}} T(x) e^{j\omega t} dx \right] = (p/L_p) \text{Re} \left[ \left[ \int_{L_p}^{\text{grosor}} T(x) dx \right] e^{j\omega t} \right] \quad \text{Ec. 1.30}$$

El promedio de voltaje en el piroeléctrico está dado por:

$$V = \langle Q \rangle / C \quad \text{Ec. 1.31}$$

donde  $C$  es la capacitancia de por unidad de área de la película delgada. Para dos placas paralelas cargadas de grosor  $L_p$  y constante dieléctrica  $K$ , la ecuación (1.23) queda de la forma:

$$V(\omega) = \left[ \frac{\rho L_p \theta_p(\omega)}{K \epsilon_0} \right] e^{j\omega t} \quad \text{Ec. 1.32}$$

donde:

$$\theta_p(\omega) = \frac{1}{L_p} \int_{L_p} T_p(\omega, x) dx \quad \text{Ec. 1.33}$$

y  $\epsilon_0$  es la constante de permitividad en el vacío ( $8.85418 \times 10^{-12} \text{ C/Vm}$ ).  $T_p(\omega, t)$  es la temperatura de campo en el volumen del piroeléctrico, como resultado de los procesos de conducción de calor a través del sólido por la absorción de la radiación. De acuerdo a la geometría de la figura 1.7, el campo  $T_p(\omega, x)$  puede obtenerse de la solución de las ecuaciones de transporte térmico unidimensional del acoplamiento en la celda piroeléctrica. Permitiendo para los coeficientes de absorción óptica finitos  $\beta_s$  y  $\beta_p$ , y asumiendo una reflexión óptica insignificante y despreciando los coeficientes radiativos de transferencia de calor sobre la superficie de la muestra y la interfase muestra-piroeléctrico, las ecuaciones de difusión de calor toman la forma:

$$\frac{d^2}{dx^2} T_g(\omega, x) - \left( \frac{j\omega}{\alpha_g} \right) T_g(\omega, x) = 0; \quad x \geq 0, \quad \text{Ec. 1.34}$$

$$\frac{d^2}{dx^2} T_s(\omega, x) - \left( \frac{j\omega}{\alpha_s} \right) T_s(\omega, x) = - \left( \frac{I_0 \beta_s \eta_s}{2k_s} \right) e^{\beta_s x}; \quad -l_s \leq x \leq 0, \quad \text{Ec. 1.35}$$

$$\frac{d^2}{dx^2} T_p(\omega, x) - \left( \frac{j\omega}{\alpha_p} \right) T_p(\omega, x) = - \left( \frac{I_0 \beta_p \eta_p e^{-\beta_p l_s}}{2k_p} \right) e^{j\beta_p(x+l_s)}; \quad -(l_p + l_s) \leq x \leq -l_s, \quad \text{Ec. 1.36}$$

$$\frac{d^2}{dx^2} T_b(\omega, x) - \left( \frac{j\omega}{\alpha_b} \right) T_b(\omega, x) = 0; \quad x \leq -(l_p + l_s), \quad \text{Ec. 1.37}$$

En las ecuaciones (1.34)-(1.37), se asumió una dependencia armónica en el tiempo de todas las temperaturas:

$$T_i(\omega, x; t) = T_i(\omega, x) e^{j\omega t}; \quad i = g, s, p, b. \quad \text{Ec. 1.38}$$

y de acuerdo a las condiciones de frontera de temperatura y flujo de calor en todas las interfaces suponiendo un contacto ideal:

$$T_n(\omega, \text{frontera}) = T_m(\omega, \text{frontera}), \quad \text{Ec. 1.39}$$

$$k_n \frac{\partial}{\partial x} T_n(\omega, \text{frontera}) = k_m \frac{\partial}{\partial x} T_m(\omega, \text{frontera}) \quad \text{Ec. 1.40}$$

Los siguientes parámetros fueron también definidos:  $\alpha_i$  es la difusividad térmica de  $i (= g, s, p, b)$ ;  $k_i$  es la conductividad térmica de  $i$ ;  $\eta_s$  y  $\eta_p$  son la eficiencia de conversión no radiativa para el sólido absorbente y el piroeléctrico, respectivamente.  $I_0$  es la irradiación incidente de la fuente de luz en la superficie de la muestra sólida.

La completa solución compleja a las ecuaciones (1.34)-(1.37) son:

$$T_g(\omega, x) = C_1 e^{-\sigma_g x}, \quad \text{Ec. 1.41}$$

$$T_s(\omega, x) = \left( \frac{I_0 \beta_s \eta_s}{2k_s (\sigma_s^2 - \beta_s^2)} \right) e^{\beta_s x} + C_2 e^{\sigma_s x} + C_3 e^{-\sigma_s x}, \quad \text{Ec. 1.42}$$

$$T_p(\omega, x) = \left[ \frac{I_0 \beta_p \eta_p e^{-\beta_p x}}{2k_p (\sigma_p^2 - \beta_p^2)} \right] e^{[\beta_p(x+x_s)]} + C_4 e^{\sigma_p x} + C_5 e^{-\sigma_p x}, \quad \text{Ec. 1.43}$$

$$T_b(\omega, x) = C_6 e^{-\sigma_s x}, \quad \text{Ec. 1.44}$$

donde  $\sigma_i = (1+j)\alpha_i$  y  $\alpha_i = (\omega/2\alpha_i)^{1/2}$ .

La cantidad de interés es la función para el campo de temperatura en el piroeléctrico  $T_p(\omega, x)$ . De la ecuación (1.33) para el promedio de temperatura del piroeléctrico se tiene:

$$\begin{aligned} \theta_p(\omega) &= \frac{1}{l_p} \int_{(l_s+x_p)}^{l_s} T_p(\omega, x) dx \\ &= \frac{1}{l_p} \left\{ \frac{1}{\sigma_s} \left[ (1 - e^{-\sigma_p l_p}) e^{-\sigma_p l_s} C_4 + (e^{\sigma_p l_p} - 1) e^{\sigma_p l_s} C_5 \right] - (F/\beta_p) (1 - e^{-\beta_p l_p}) e^{-\beta_p l_s} \right\} \quad \text{Ec. 1.45} \end{aligned}$$

donde  $F = \{I_0 \beta_p \eta_p \exp[-(\beta_s - \beta_p)l_s]\} \div 2k_p (\beta_p^2 - \sigma_p^2)$ .

Los coeficientes constantes  $C_4$  y  $C_5$  en la expresión (1.45) pueden ser determinados de las condiciones frontera (1.39) y (1.40) sustituidos en las ecuaciones (1.41)-(1.44), obteniendo un sistema de ecuaciones, de las cuales fueron resueltas por Mandelis y Zver.<sup>17</sup>

La sustitución de resultados en la expresión (1.32), nos da la expresión deseada para el voltaje complejo del piroeléctrico en función de la frecuencia de modulación de la luz, parámetros ópticos, térmicos y geométricos del sistema muestra-piroeléctrico.



La cantidad compleja  $V(\omega)$  puede ser convenientemente evaluada escribiendo sus componentes en notación de coordenadas polares (introduciendo factores de amplitud y fase).

$$V(\omega) = V(\omega) \exp[j(\omega t - \phi(\omega))] \quad \text{E.c. 1.46}$$

Debido a las dificultades del tamaño de la expresión y la complicada dependencia de la señal sobre los parámetros relacionados en la muestra, se consideran casos especiales de acuerdo a la opacidad óptica o transparencia de la muestra.

La clasificación usada fue adoptada de la de Rosencwaig y Gerso.<sup>3</sup> Específicamente todos los casos evaluados mas adelante han sido clasificados de acuerdo a las magnitudes relativas de tres longitudes características en el sólido y el piroeléctrico, llamadas grosor  $l_s$  o  $l_p$ , coeficiente de absorción óptica  $\mu_{\beta_s}$  o  $\mu_{\beta_p}$ , definido como  $\mu_{\beta} \equiv \beta_i^{-1}$ , y la longitud de difusión térmica  $\mu_s$  o  $\mu_p$ , definido como  $\mu_i = a_i^{-1} = (2\alpha_i / \omega)^{1/2}$ .

### *PIROELÉCTRICO ÓPTICAMENTE OPACO Y TÉRMICAMENTE GRUESO*

Este caso es probable que ocurra experimentalmente a altas frecuencias de modulación  $\omega$  y/o para transductores gruesos. En este límite  $\mu_{\beta_p} \ll l_p$ ,  $\mu_p \ll l_p$  y  $\mu_{\beta_p} \ll \mu_p$ . Por lo que tenemos de acuerdo a la expresión de la señal obtenida por Mandelis y Zver.<sup>17</sup> Tenemos que  $\exp(-\beta_p l_p) \cong 0$ ,  $\exp(-\sigma_p l_p) \cong 0$  y  $|r_p| > 1$ . Entonces tenemos:

$$\begin{aligned}
V(\omega, \beta_s) = & \frac{PI_0}{2K\epsilon_0} \left[ \left( \frac{\beta_s \eta_s}{k_s (\beta_s^2 - \sigma_s)} \right) \left\{ 2 (b_{sg} r_s + 1) - \right. \right. \\
& \left. \left[ (r_s + 1) (b_{sg} + 1) e^{\sigma_s l_s} + (r_s - 1) (b_{sg} - 1) e^{-\sigma_s l_s} \right] e^{-\beta_s l_s} \right\} + \\
& \left( \frac{\eta_p e^{-\beta_s l_s}}{k_p \beta_p \sigma_p} \right) \left\{ (b_{ps} + 1) (b_{ps} r_p + 1) e^{\sigma_s l_s} + (b_{ps} - 1) (b_{ps} r_p - 1) e^{-\sigma_s l_s} \right\} \\
& + \left[ (b_{sg} + 1) (b_{ps} + 1) e^{\sigma_s l_s} + (b_{sg} - 1) (b_{ps} - 1) e^{-\sigma_s l_s} \right]
\end{aligned} \tag{Ec. 1.47}$$

donde  $b_{mn} = k_m a_m / k_n a_n$  y  $r_i = \beta_i / \sigma_i$ .

A) Muestra ópticamente opaca ( $\mu_{\beta_s} \ll l_s$ )

En la ecuación (1.47) establecemos  $e^{-\beta_s l_s} \cong 0$ .

Entonces:

$$\begin{aligned}
V(\omega) = & \frac{PI_0}{2K\epsilon_0} \left[ \left( \frac{\beta_s \eta_s}{k_s (\beta_s^2 - \sigma_s^2) \sigma_p} \right) 2(b_{sg} r_s + 1) \right] + \\
& \left[ (b_{sg} + 1)(b_{ps} + 1)e^{\sigma_s l_s} + (b_{sg} - 1)(b_{ps} - 1)e^{-\sigma_s l_s} \right]
\end{aligned} \tag{Ec. 1.48}$$

Caso 1: Muestra térmicamente fina ( $\mu_s \gg l_s, \mu_s \gg \mu_{\beta_s}$ )

En la ecuación (1.48) se establece que  $\exp(\pm \sigma_s l_s) \cong 1$ , y  $r_s \gg 1$ . El resultado

es:

$$\begin{aligned}
V(\omega) = & A \left( \frac{\eta_s}{\sigma_p (k_p \sigma_p + k_g \sigma_g)} \right), \\
= & A \left( \frac{\eta_s \alpha_p}{k_p (1 + b_{gp}) \omega} \right) \exp(-j\pi/2)
\end{aligned} \tag{Ec. 1.49}$$

donde:

$$A \equiv \frac{PI_0}{2k\epsilon_0} \quad \text{Ec. 1.50}$$

Las ecuaciones (1.49a) y (1.49b), muestran que el voltaje del piroeléctrico es independiente de  $\beta_s$ . Este comportamiento puede ser llamado saturación piroeléctrica. La señal depende de las propiedades térmicas de ambos (gas y piroeléctrico), y varía con la frecuencia de modulación como  $\omega^{-1}$ , y la fase se retrasa  $90^\circ$  por el dispositivo modulador de la intensidad de la luz (chopper).<sup>17</sup>

Caso 2: *Muestra térmicamente gruesa* ( $\mu_s < l_s$ ;  $\mu_s > \mu_{\beta_s}$ ).

En la ecuación (1.48) se establece que  $\exp(-\sigma_s l_s) = 0$ , y  $|r_s| > 1$ . Asumiendo que  $|r_s| > b_{gs}$ , apropiado para  $g = \text{gas}$  (por ejemplo el aire), la ecuación (1.48) se reduce a:

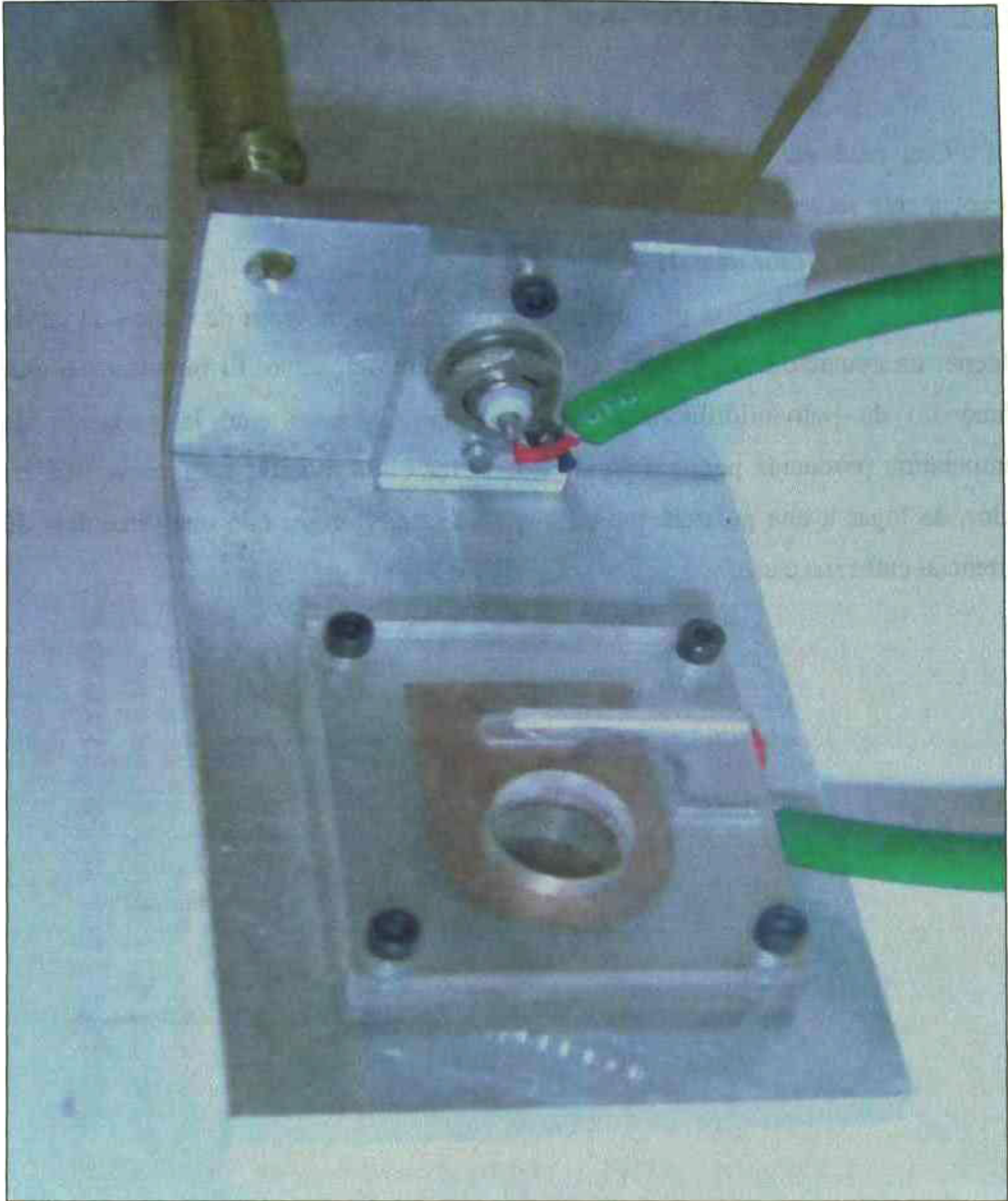
$$V(\omega) = A \left( \frac{\eta_s \exp(-\sigma_s l_s)}{\sigma_p (k_p \sigma_p + k_s \sigma_s)} \right) \\ = A \left( \frac{\eta_s \alpha_p}{k_p (1 + b_{sp}) \omega} \right) \exp \left[ - \left( \frac{\omega}{2\alpha_s} \right)^{1/2} l_s \right] \times \exp \left\{ -j \left[ \frac{\pi}{2} + \left( \frac{\omega}{2\alpha_s} \right)^{1/2} l_s \right] \right\} \quad \text{Ec. 1.51}$$

En este límite, la señal del fotopiroeléctrico es saturada con respecto a  $\beta_s$  como en el caso anterior. La amplitud del voltaje  $|V(\omega)|$ , como sea, es extremadamente pequeña y decrece más rápidamente que  $\omega^{-1}$ , mientras que el retraso de la fase en el voltaje aumenta con la raíz cuadrada de  $\omega$ . Las ecuaciones (1.51a) y (1.51b), indican que en este límite la señal piroeléctrica puede ser usada, en principio, para determinar el grosor  $l_s$  de la muestra, si su difusividad térmica  $\alpha_s$  es conocida, o viceversa.<sup>17</sup>

#### 1.4.2. LA TÉCNICA FOTOPIROELÉCTRICA

Con base en el arreglo de la celda piroeléctrica, la muestra es montada directamente sobre el detector piroeléctrico, el cual esta cubierto por una superficie metalizada y un grosor total de  $1 \times 10^{-4}$  cm.

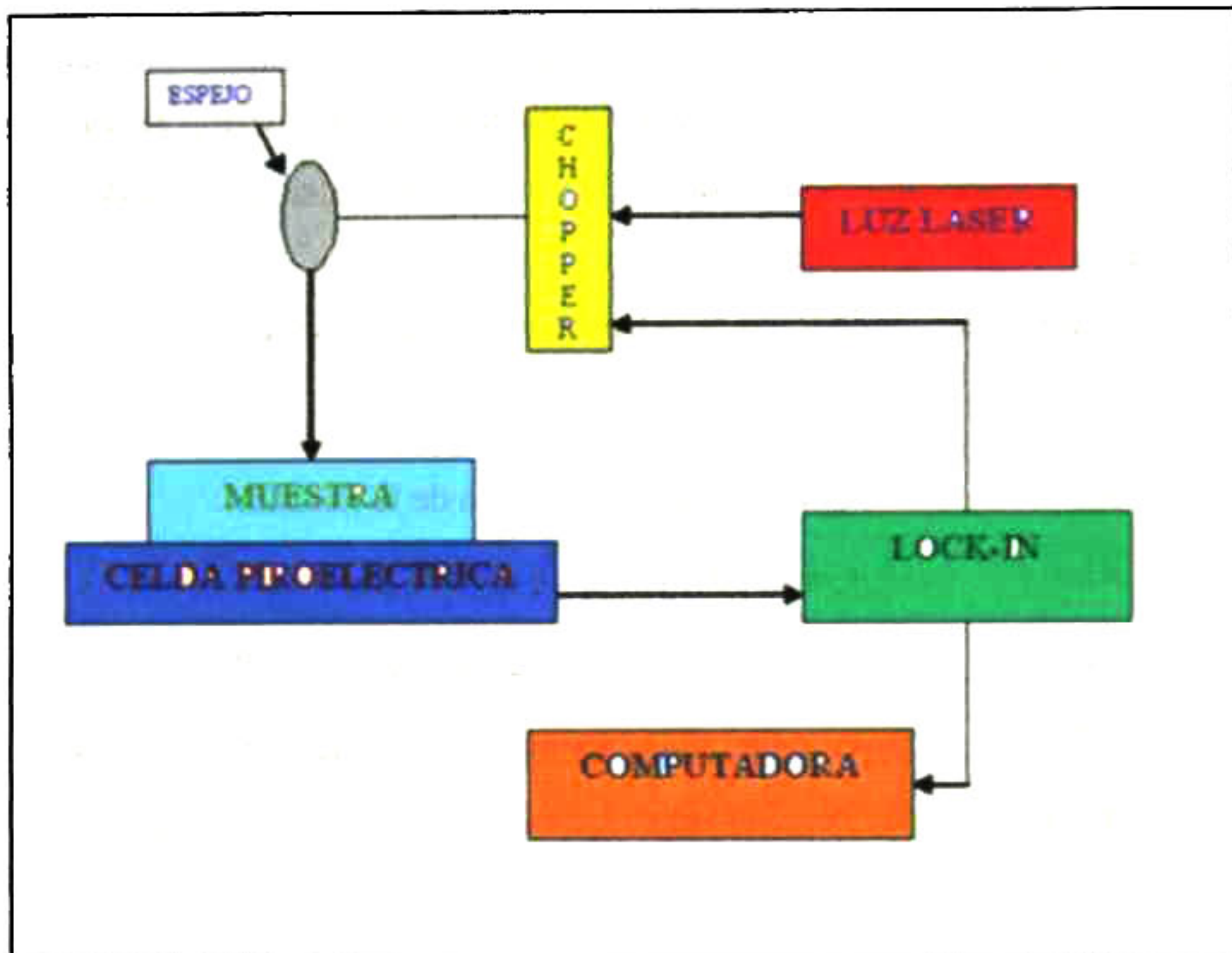
El montaje se realiza por medio de una capa fina de grasa de vacío con tal de obtener un contacto íntimo entre la muestra y el piroeléctrico. El piroeléctrico está elaborado de polivinildifluoruro (PVDF o PVF<sub>2</sub>), en el cual la variación de temperatura producida por la absorción de la luz en la muestra y su conversión en calor, da lugar a una polarización en el piroeléctrico, originando una diferencia de potencial entre sus caras.



**Figura 1.8 Celda Piroeléctrica.**

En la figura 1.9 se muestra el montaje experimental de la celda piroeléctrica. El haz de luz se interrumpe periódicamente mediante un modulador mecánico (chopper), después, este haz modulado es desviado con un espejo y se hace incidir en dirección

normal sobre la superficie de la muestra, la cual se ha colocado adherida a el piroeléctrico con grasa de vacío como se expuso anteriormente.



**Figura 1.9 Montaje experimental de la celda fotopiroeléctrica.**

La señal piroeléctrica generada es capturada y filtrada con la frecuencia de referencia del chopper, mediante un amplificador lock-in. Finalmente, la señal filtrada es registrada por un computador, obteniendo un archivo de datos de la amplitud y la fase de la señal fotoacústica en función de la frecuencia de modulación.

### 1.4.3. SIMULACIÓN NUMÉRICA DEL EFECTO PIROELÉCTRICO

De acuerdo con las aproximaciones encontradas de la expresión completa de una muestra ópticamente opaca para un piroeléctrico ópticamente opaco y térmicamente grueso (1.48), asimismo de las expresiones para muestras térmicamente delgadas (1.49) y térmicamente gruesas (1.51), se expone la simulación de la señal piroeléctrica en función de la frecuencia.

Se definen los valores de los parámetros térmicos del soporte, gas y la muestra:

$\beta_s = 100$	Coefficiente de absorción de la muestra.
$k_s = 0.48$	Conductividad térmica de la muestra (Cal/cm-sC).
$\alpha_s = 0.006$	Difusividad térmica de la muestra (cm <sup>2</sup> /seg).
$k_p = 0.12454$	Conductividad térmica del piroeléctrico (Cal/cm-sC).
$\alpha_p = 0.0006$	Difusividad térmica del piroeléctrico (cm <sup>2</sup> /seg).
$k_g = 0.000057$	Conductividad térmica del gas (Cal/cm-sC).
$\alpha_g = 0.19$	Difusividad térmica de la muestra (cm <sup>2</sup> /seg).
$l_s = 0.03$	Grosor de la muestra (cm).

Los valores dados para la muestra (g), se consideran para una muestra de vidrio. Donde:

$$b_{sg} = \frac{k_s \sqrt{\alpha_g}}{k_g \sqrt{\alpha_s}} \quad \text{Razón de efusividades muestra-gas.}$$

$$b_{ps} = \frac{k_p \sqrt{\alpha_s}}{k_s \sqrt{\alpha_p}} \quad \text{Razón de efusividades piroeléctrico-muestra.}$$

$$r_s = \beta_s \sqrt{\frac{\alpha_s}{\pi x}} (1 - j) \quad \text{Razón del coeficiente de absorción al inverso de la}$$

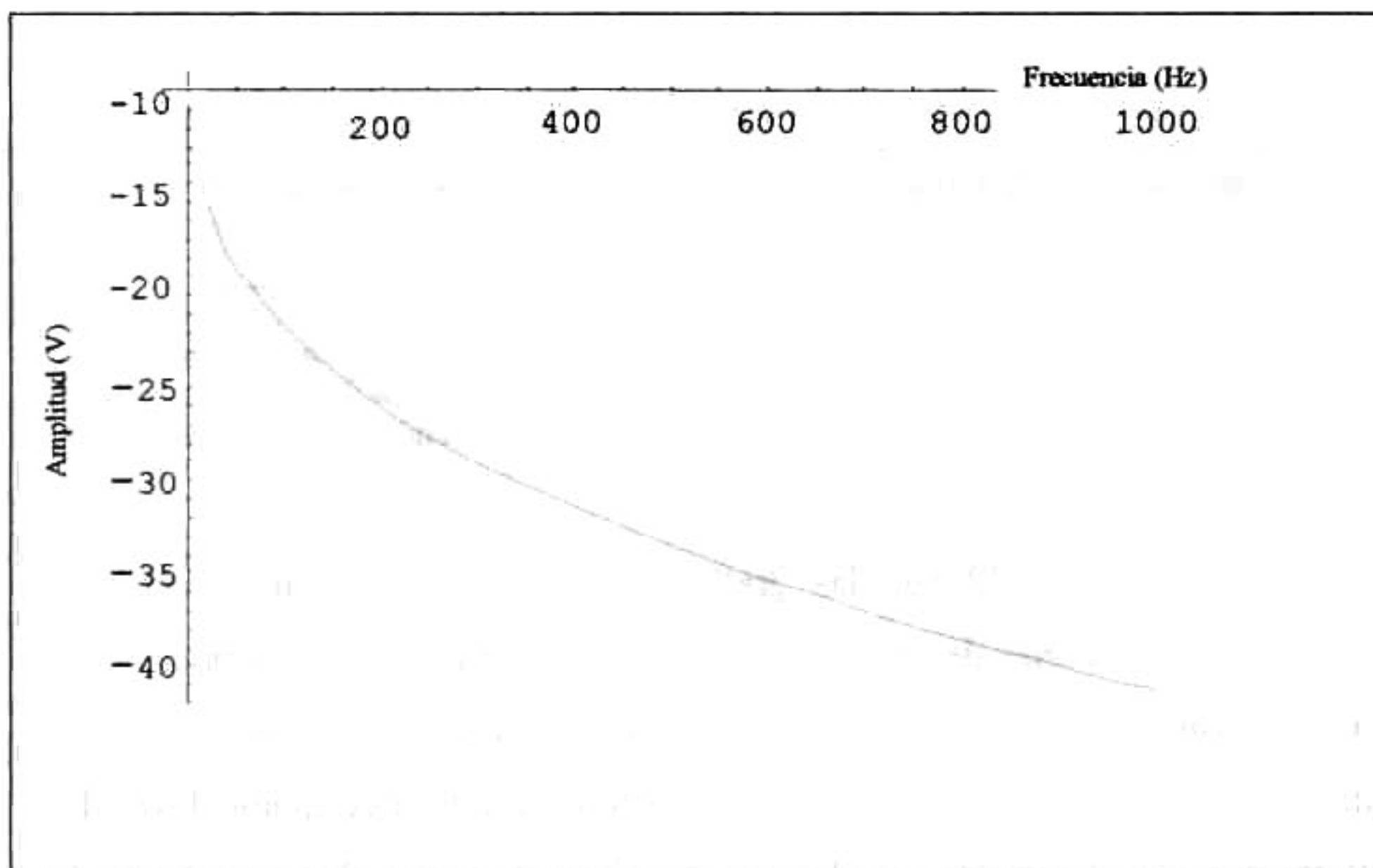
longitud de difusión de la muestra.

$$a_s = \sqrt{\frac{\pi x}{\alpha_s}} \quad \text{Inverso de la longitud de difusión de la muestra.}$$

$$a_p = \sqrt{\frac{\pi x}{\alpha_p}} \quad \text{Inverso de la longitud de difusión del piroeléctrico.}$$

$\sigma_s = (1 + j)a_s$  Inverso de la longitud de difusión-complejo de la muestra.

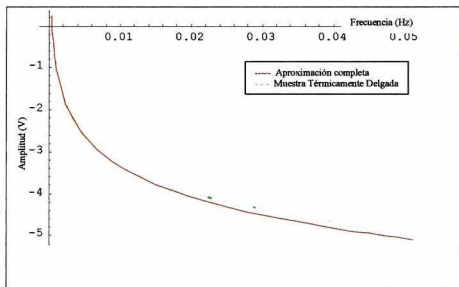
$\sigma_p = (1 + j)a_p$  Inverso de la longitud de difusión-complejo del piroeléctrico.



**Figura 1.10 Señal piroeléctrica completa de acuerdo a la expresión en función de la frecuencia de una muestra ópticamente opaca, piroeléctrico ópticamente opaco y térmicamente grueso.**

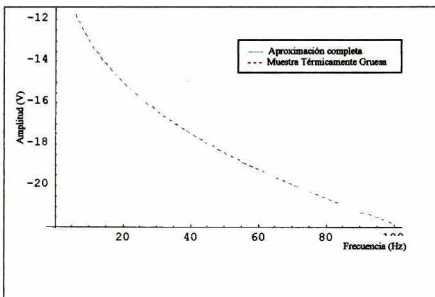


Los parámetros dados anteriormente son sustituidos en la ecuación (1.48), y graficando la señal piroeléctrica en función de la frecuencia de una muestra ópticamente opaca para un piroeléctrico ópticamente opaco y térmicamente grueso, obtenemos el comportamiento de la señal completa en la figura 1.10.



**Figura 1.11** Gráfica comparativa de la señal piroeléctrica completa en función de la frecuencia de modulación de una muestra ópticamente opaca, piroeléctrico ópticamente opaco y térmicamente grueso, contra la aproximación de una muestra térmicamente delgada.

Las figuras 1.11 y 1.12 son las gráficas obtenidas de las aproximaciones alcanzadas en las expresiones de una muestra térmicamente fina y otra térmicamente gruesa respectivamente (ecuaciones 1.49 y 1.51), las cuales se presentan comparativamente con el resultado de la expresión completa de la ecuación (1.48). En estas graficas antes mencionadas, se observa que el resultado en el comportamiento de las aproximaciones obtenidas debido a las suposiciones planteadas por A. Mandelis y Martin M. Zver,<sup>17</sup> es similar al resultado obtenido de la expresión completa de una muestra ópticamente opaca, piroeléctrico ópticamente opaco y térmicamente grueso.



**Figura 1.12** Gráfica comparativa de la señal piroeléctrica completa en función de la frecuencia de modulación de una muestra ópticamente opaca, piroeléctrico ópticamente opaco y térmicamente grueso, contra la aproximación de una muestra térmicamente gruesa.

## 1.5. NORMALIZACIÓN DE LA DIFUSIVIDAD TÉRMICA EFECTIVA EN TÉCNICAS FOTOTÉRMICAS MODULADAS

La normalización de las técnicas fototérmicas encontradas en este trabajo de tesis para la determinación de la difusividad térmica de sólidos, se obtiene a partir de las relaciones obtenidas por Balderas-Mandelis<sup>18,19</sup> para la medición de difusividad térmica en materiales con varias capas o multicapas, de las cuales se tiene la relación de la respuesta obtenida de la muestra, en base a las aproximaciones hechas para cada una de las técnicas fototérmicas en el régimen elaborado, entre la respuesta de una muestra de referencia. A través de este procedimiento, todos los factores comunes y

la función de transferencia debido al instrumental utilizado, son proporcionalmente eliminados.

En este caso nuestro material de referencia (aluminio en fotoacústica y el mismo material piroeléctrico en piroeléctrico), tienen una respuesta en el régimen térmicamente fino, donde al tener la respuesta normalizada de la relación de cada una de las aproximaciones, se obtiene en relación a la técnica fototérmica utilizada.

La respuesta de la señal fotoacústica normalizada para una muestra ópticamente opaca y térmicamente gruesa tenemos:

$$|V_{Norm}(\omega)| = \frac{Señal_{Tg}}{Señal_{Tf}} = e^{-l_s \sqrt{\frac{\omega}{\alpha_s}}} \quad \text{Ec. 1.52}$$

Por otro lado la respuesta de la señal piroeléctrica normalizada para una muestra ópticamente opaca y térmicamente gruesa obtenemos:

$$|V_{Norm}(\omega)| = \frac{Señal_{Tg}}{Señal_{Tf}} = \frac{e^{-l_s \sqrt{\frac{\omega}{\alpha_s}}}}{1 + \frac{e_s}{e_p}} \quad \text{Ec. 1.53}$$

donde  $e_s$  y  $e_p$  son los valores de efusividad térmica de la muestra y el piroeléctrico respectivamente.

Una vez obtenidas las ecuaciones de normalización de las señales fototérmicas se hace el ajuste correspondiente, obteniendo así el parámetro deseado, en este caso la difusividad térmica.

## **Capítulo 2            TÉCNICAS ADICIONALES DE CARACTERIZACIÓN**

### **2.1    INTRODUCCIÓN**

En este capítulo se presenta la función principal de algunos tipos de técnicas de caracterización de los materiales de acuerdo a las necesidades de este trabajo de tesis, para la correlación y corroboración de los resultados obtenidos por las técnicas fototérmicas.

Tengamos en cuenta que las diferentes técnicas de caracterización requieren de una técnica adicional para validar los resultados obtenidos. Por otra parte, las propiedades mecánicas, como la resistencia, la tenacidad a la fractura y la fatiga, son afectadas por el tratamiento y por la microestructura resultante.<sup>20</sup> Es así como el uso de las técnicas adicionales a manera de referencia, es una condición viable de encontrar las respuestas al comportamiento de diversos parámetros físicos en función al procesamiento al que son sometidos.

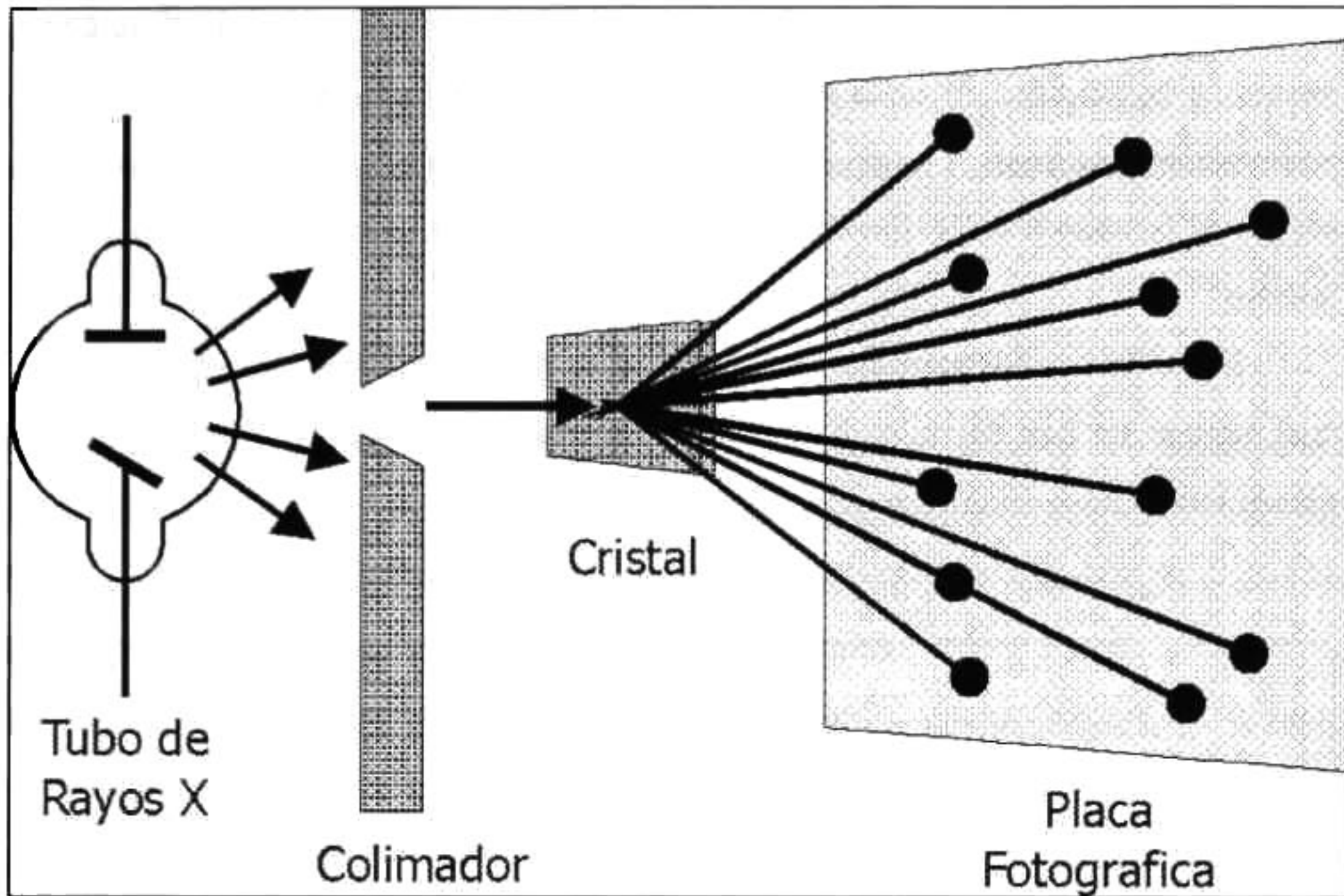
## 2.2 DIFRACCIÓN DE RAYOS X (DR-X)

La caracterización fisicoquímica de los sólidos requiere de la aplicación de diversas técnicas; entre ellas destaca por su versatilidad la difracción de rayos X (DRX), que es considerada como una valiosa herramienta en la determinación de parámetros tales como la cristalinidad, la composición de las fases cristalinas, el estado de agregación, orientación preferida, defectos estructurales y el tamaño de las partículas metálicas; en general, obtener información estructural de los materiales, así como el análisis cualitativo de su composición.

El uso de la difracción de rayos X como una técnica para analizar la estructura de los cristales data del descubrimiento de los efectos de difracción de los rayos X en las muestras de un monocristal efectuado por Von Laue en 1912. Laue predijo que los átomos de un espécimen monocristalino producirían la difracción de un haz de rayos X monocromático y paralelo, originando una serie de haces difractados cuyos ángulos, direcciones e intensidades dependerían de la estructura reticular y la composición química del cristal.<sup>21</sup>

Cuando el ordenamiento de los átomos de un material sólido, se da de manera que un mismo acomodamiento se repite periódicamente en las tres direcciones, decimos que la estructura atómica del material es cristalina. En el momento que un haz de electrones incide sobre un material y los electrones son dispersados inelásticamente, estos electrones depositan cierta energía en algunos átomos llevando electrones a estados excitados, los cuales al regresar a su estado base expulsan un fotón de rayos X, esto es, el haz de electrones incidente expulsa un electrón de una capa interna en un átomo y entonces un electrón de una capa externa llena este nivel, emitiendo rayos X con una energía igual a la diferencia entre las dos capas electrónicas.

La probabilidad de que una transición dada ocurra, determina grandemente la intensidad de la emisión y la probabilidad se incrementa cuando la distancia entre las capas electrónicas decrece.<sup>22</sup>



**Figura 2.1 Diagrama esquemático de la difracción de rayos X.**

Un haz colimado de rayos X con una distribución continua de longitudes de onda inciden sobre un cristal, los haces difractados son muy intensos en algunas direcciones correspondiendo a interferencia constructiva de las ondas reflejadas en las capas de átomos del cristal. El haz difractado puede detectarse con una película fotográfica, formando un arreglo de manchas conocido como “patrón de Laue” (figura 2.1). La estructura cristalina se deduce del análisis de la posición y de la intensidad de las distintas manchas que forman el patrón.

Para los rayos X, los átomos son centros dispersores. El mecanismo específico de dispersión es la interacción de un fotón de radiación electromagnética, con un orbital en el átomo. Para que ocurra una difracción se emiten rayos X dispersos de planos cristalinos adyacentes que están en la misma fase. Los rayos X son ondas

electromagnéticas con longitudes de onda de alrededor de  $0.1$  a  $100 \times 10^{-10}$  m. Cuanto menor es la longitud de onda de los rayos X, mayores son su energía y poder de penetración. Los rayos X se producen por transiciones de electrones internos, pueden ser por el frenado o deflexión de electrones libres que atraviesan un campo eléctrico intenso.<sup>23</sup>

El análisis de los patrones de difracción, se realiza utilizando la ley de Bragg, la cual supone un haz de rayos X que incide formando un ángulo  $\theta$  con uno de los planos, como en la figura siguiente:

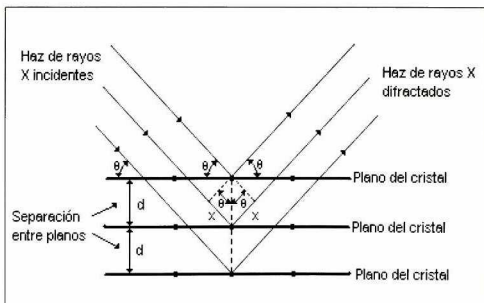


Figura 2.2 Geometría dada en la difracción de rayos X.

El haz puede reflejarse en ambos planos, el superior y el inferior, los cuales contienen a los átomos. La geometría de la figura anterior, muestra que el haz reflejado en el plano inferior viaja una distancia mayor que el reflejado en el plano superior. La diferencia de camino efectiva entre los dos haces es  $2d \sin \theta$ . Los dos haces se refuerzan entre sí (interferencia constructiva), cuando la diferencia de

caminos es igual a múltiplos enteros de la longitud de onda  $\lambda$ . Esto es cierto en la reflexión de una familia de planos paralelos. Por lo tanto, la condición para interferencia constructiva (un máximo en la onda reflejada)<sup>22</sup> esta dada por:

$$2d\text{Sen}\theta = n\lambda \quad (n = 1,2,3,\dots) \quad \text{Ec. 2.1}$$

ésta relación es conocida como la ley de Bragg. El espectro de rayos X constituye una pequeñísima fracción del espectro general de radiaciones, sobreponiéndose sus límites con los rayos ultravioleta en la zona de longitudes de onda largas y con los rayos gamma  $\gamma$  en la zona de longitudes de ondas cortas.

Cuando el sólido es una mezcla en polvo de diferentes materiales, se obtienen difractogramas con un conjunto de picos. Cuando el material es policristalino, con granos pequeños se observa un ensanchamiento de los picos de difracción. El ancho medio de estos picos nos da información del tamaño promedio de los granos cristalinos por medio de la ecuación de scherrer:<sup>24</sup>

$$t = \frac{0.9\lambda}{B\text{Cos}\theta} \quad \text{Ec. 2.2}$$

donde  $t$  es el tamaño de partícula,  $\lambda$  es la longitud de onda,  $\theta$  es el ángulo de difracción y  $B$  el ancho medio de la intensidad máxima obtenida de la difracción del haz.



## 2.3 ESPECTROSCOPIA DE INFRAROJO (IR)

La espectroscopia infraroja tiene una gran aplicación en el análisis cualitativo y cuantitativo; sus aplicaciones más importantes son la determinación de estructuras químicas, complementándose con otras técnicas físicas y químicas, el análisis cualitativo de sustancias y la detección de impurezas, entre otras aplicaciones.<sup>21</sup>

Su principal utilización ha sido la identificación de compuestos orgánicos y algunos inorgánicos, que por lo general presentan espectros complejos en el infrarojo medio con numerosos máximos y mínimos que resultan útiles al efectuar comparaciones. En efecto, en muchos casos, el espectro infrarojo medio de un compuesto orgánico proporciona una huella única con unas características que se distinguen fácilmente de los modelos de absorción del resto de compuestos; solo los isómeros ópticos absorben exactamente de la misma forma.<sup>25</sup>

Infrarojo es un sinónimo de calor, y los rayos infrarojos son energía radiante, de modo que la aplicación más importante de la energía infraroja es precisamente la detección de fuentes de calor. Además de su aplicación como herramienta para el análisis cualitativo, el infrarojo ha encontrado un uso cada vez mayor de determinaciones del tipo cuantitativo. En este caso su elevada selectividad hace posible la cuantificación de una sustancia en una mezcla compleja, no siendo necesaria una separación previa.

En los espectros de absorción en el infrarojo, a diferencia de lo que sucede en la mayoría de los espectros en las regiones ultravioleta y visible, se observan una gran cantidad de máximos y mínimos. En la grafica de los espectros, la ordenada corresponde a una escala lineal de transmitancia y la abscisa mide linealmente los números de onda en unidades de  $\text{cm}^{-1}$ . La mayoría de los instrumentos modernos utilizan un microordenador con un software capaz de representar la señal de salida en una variedad de formatos, tales como transmitancia frente a longitud de onda, y absorbancia frente a número de onda o longitud de onda.

La preferencia por la escala lineal de números de onda en espectroscopia de infrarojo se debe a la proporcionalidad directa que hay entre esta magnitud y la energía. Por lo general, la radiación infraroja no es suficientemente energética como para producir las transiciones electrónicas que se dan cuando se trata de las radiaciones ultravioleta y visible. La absorción de radiación infraroja se limita así en gran parte a especies moleculares para las cuales existen diferencias de energía entre los distintos estados vibracionales y rotacionales.

Para absorber radiación infraroja una molécula puede experimentar un cambio neto en el momento dipolar como consecuencia de su movimiento de vibración o de rotación. Solo en estas circunstancias el campo eléctrico alternante de la radiación puede interactuar con la molécula, y causar así cambios en la amplitud de alguno de sus movimientos. La espectroscopia de infrarojo mide los cambios en las vibraciones de estiramiento, flexión y balanceo que ocurren cuando una molécula absorbe energía electromagnética como se muestra en la figura 2.3. Los movimientos vibracionales posibles de una molécula dependen de dos aspectos: de la masa de los átomos que forman el enlace y de la naturaleza del enlace (energía de enlace).<sup>26</sup>

Una vibración de tensión supone un cambio continuo en la distancia interatómica a lo largo del eje del enlace entre dos átomos. Las vibraciones de flexión se caracterizan por un cambio en el ángulo entre dos enlaces y son de cuatro tipos: de tijereteo, de balanceo, de aleteo y de torsión. Si la frecuencia de la radiación iguala exactamente a la frecuencia de vibración natural de la molécula, ocurre una transferencia neta de energía que da lugar a un cambio en la amplitud de la vibración molecular; como consecuencia se absorbe la radiación. De manera análoga, la rotación de moléculas asimétricas alrededor de sus centros de masa produce una fluctuación dipolar periódica que puede interactuar con la radiación.

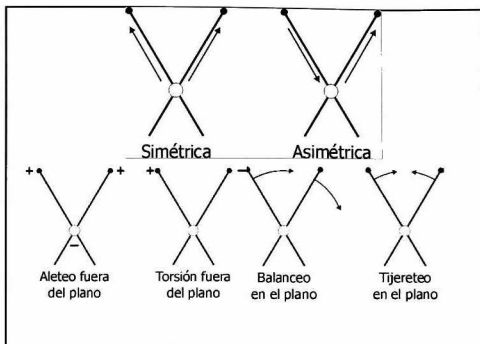


Figura 2.3 Tipos de vibraciones moleculares (flexión y torsión).

En una molécula que contiene más de dos átomos, pueden tener lugar todos los tipos de vibraciones mostrados; además de que pueden producirse interacciones o acoplamiento de las vibraciones si estas implican enlaces a un mismo átomo central. El resultado del acoplamiento es un cambio entonces en las características de las vibraciones.<sup>27</sup>

## 2.4 ESPECTROSCOPIA RAMAN

En 1928 el físico hindú C. V. Raman descubrió que la longitud de onda de una pequeña fracción de la radiación dispersada por ciertas moléculas, difiere de las del haz incidente, y además, que los desplazamientos de longitud de onda dependen de la estructura química de las moléculas responsables de la dispersión.

La teoría de la dispersión Raman, demuestra que el fenómeno está relacionado con el mismo tipo de cambios vibracionales cuánticos que se producen en la absorción infrarroja y por supuesto, la diferencia de longitud de onda entre la radiación incidente y la dispersada corresponde a la longitud de onda de la región del infrarrojo medio. A todo esto, el espectro de dispersión Raman y el espectro de absorción infrarrojo para una especie determinada a menudo suelen parecerse mucho entre sí, sin embargo, hay suficientes diferencias entre los tipos de grupos funcionales que son activos en el infrarrojo y los que son en Raman, como para que ambas técnicas no resulten competitivas sino complementarias.<sup>21</sup>

Una ventaja importante de los espectros Raman con respecto a los infrarrojos, se debe al hecho de que el agua no interfiere, y por tanto, es posible obtener los espectros Raman de disoluciones acuosas. Además se pueden utilizar cubetas de vidrio o de cuarzo, lo que evita el inconveniente de tener que emplear ventanas de cloruro de sodio o de otros materiales inestables en la atmósfera.<sup>21</sup>

Los espectros Raman se obtienen irradiando una muestra con una potente fuente láser de radiación monocromática visible o infrarroja. Durante la irradiación, se registra con un espectrómetro adecuado el espectro de la radiación dispersada a un cierto ángulo donde la radiación dispersada es de tres tipos los cuales son denominados: Stokes, anti-Stokes y Rayleigh. La última, cuya longitud de onda coincide con la de la fuente de excitación, es significativamente más intensa que cualquiera de las otras dos (figura 2.4). La magnitud de los desplazamientos Raman es independiente de la longitud de onda de excitación.

Los desplazamientos Raman negativos se denominan desplazamientos de Stokes; sin embargo los espectros Raman y los de fluorescencia se producen a partir de procesos esencialmente distintos, por lo que no resulta muy afortunada la aplicación de la misma terminología a los espectros fluorescentes y Raman. Los desplazamientos hacia energías más altas, se denominan anti-Stokes y es bastante

común, que las líneas anti-Stokes sean apreciablemente menos intensas que las correspondientes líneas Stokes. Por esta razón, solo se utiliza en general la parte Stokes de un espectro.

El diagrama de niveles de energía en la siguiente figura proporciona una visión cualitativa del origen de la dispersión Raman y Rayleigh. La flecha gruesa de la izquierda representa el cambio de energía de la molécula cuando interacciona con un fotón de la fuente. El aumento de energía es igual a la energía del fotón  $h\nu$ . Es importante tener en cuenta que el proceso que se indica no está cuantizado; y por lo tanto, en función de la frecuencia de la radiación de la fuente, la energía de la molécula puede alcanzar cualquiera de los infinitos valores o estados posibles, entre el estado fundamental y el primer estado excitado.

En segundo lugar la flecha más fina muestra el cambio que ocurriría si la molécula alcanzada por el fotón, estuviera en el primer nivel vibracional del estado electrónico fundamental. La serie central de flechas representa los cambios que origina la dispersión Rayleigh. De nuevo, el cambio más probable se indica por una flecha más gruesa. En la dispersión Rayleigh no se pierde energía. Como consecuencia las colisiones que tienen lugar entre el fotón y la molécula, se dicen que son elásticas. Por último en la parte derecha se representan los cambios de energía que producen la emisión Stokes y anti-Stokes.

Las dos difieren de la radiación Rayleigh por su frecuencia que corresponde a  $\pm \Delta E$ , la energía del primer nivel vibracional del estado fundamental. Si el enlace fuera activo en el infrarrojo, la energía de su absorción sería también  $\Delta E$ . Por tanto, el desplazamiento de frecuencia Raman y la frecuencia del pico de absorción en el infrarrojo, tienen la misma magnitud.<sup>26</sup>

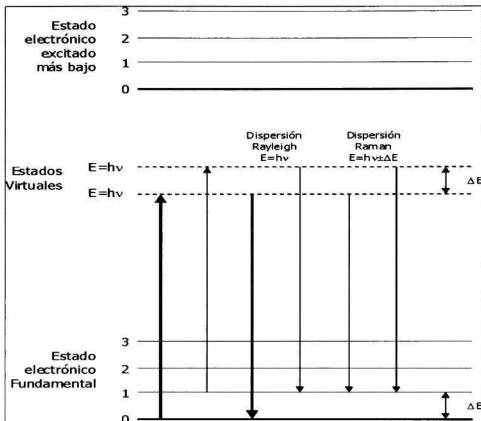


Figura 2.4 Origen de la dispersión Rayleigh y Raman.

La intensidad y potencia de un pico Raman normal depende en forma compleja de la polarizabilidad de la molécula, de la intensidad de la fuente y de la concentración de grupos activos además de otros factores.

En ausencia de absorción la potencia de la emisión Raman aumenta con la cuarta potencia de la fuente. Las intensidades Raman por lo general, son directamente proporcionales a la concentración de las especies activas. Las medidas Raman proporcionan, además de la información respecto a la frecuencia y a la intensidad, un

parámetro adicional que a veces es útil en la determinación de estructuras moleculares, y que se denomina cociente o razón de despolarización.

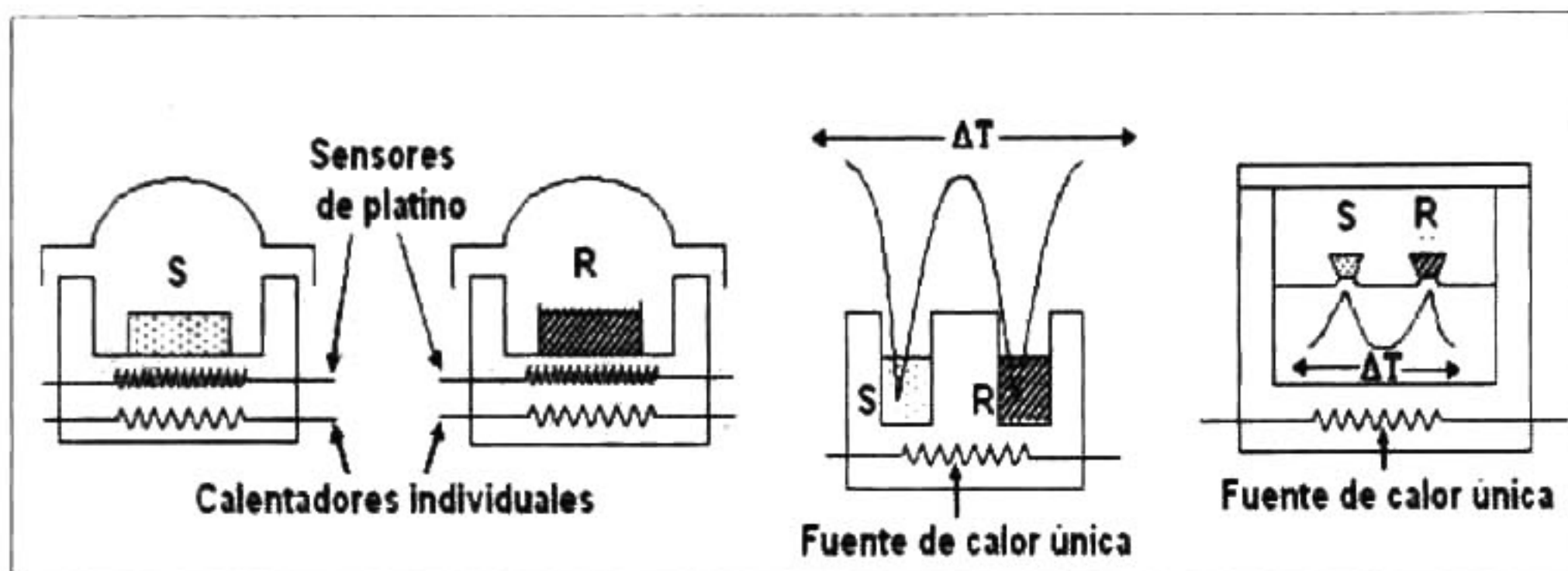
La polarizabilidad describe una propiedad molecular que tiene que ver con la deformabilidad del enlace. En cambio, la polarización es una propiedad del haz de radiación y describe el plano en el que vibra. Cuando los espectros Raman se excitan con una radiación polarizada en un plano, la radiación dispersada se encuentra parcialmente polarizada, dependiendo de su polarización del tipo de vibración responsable de la dispersión.<sup>27</sup>

## **2.5 CALORIMETRÍA DIFERENCIAL DE BARRIDO (DSC)**

Es una técnica termo-analítica que se usa para monitorear los cambios en la energía térmica asociada con las transformaciones físicas y químicas de los materiales como función de la temperatura; transiciones de una estructura cristalina a una amorfa en un sólido, reacciones químicas, etc. Las áreas actuales de aplicación incluyen mediciones ambientales, análisis de composición, certificación de composición de productos, determinación de la estabilidad del producto, estudio de las reacciones químicas y propiedades dinámicas. El análisis térmico se ha usado para determinar las propiedades físicas y químicas de polímeros, placas de circuitos electrónicos, materiales geológicos y carbón mineral.<sup>28</sup>

A partir de datos térmicos es posible obtener información respecto a la composición y estructura detallada de las diferentes fases de una muestra dada. Es posible obtener también resultados cuantitativos a partir de los cambios en peso y de entalpía que tienen lugar a medida que la muestra se calienta. Las temperaturas de los cambios de fase y de las reacciones al igual que los calores de reacción sirven para determinar la pureza de los materiales. La calorimetría diferencial de barrido (DSC) se ha convertido en la técnica de análisis más usada. En esta técnica, la muestra y los materiales de referencia están sujetos a un cambio de temperatura programado con precisión. Cuando ocurre una transición térmica (un cambio físico o químico que da

lugar a una emisión o absorción de calor) en la muestra, se adiciona energía térmica ya sea a la muestra o a la referencia con objeto de mantener ambas a la misma temperatura (figura 2.5 y 2.6).

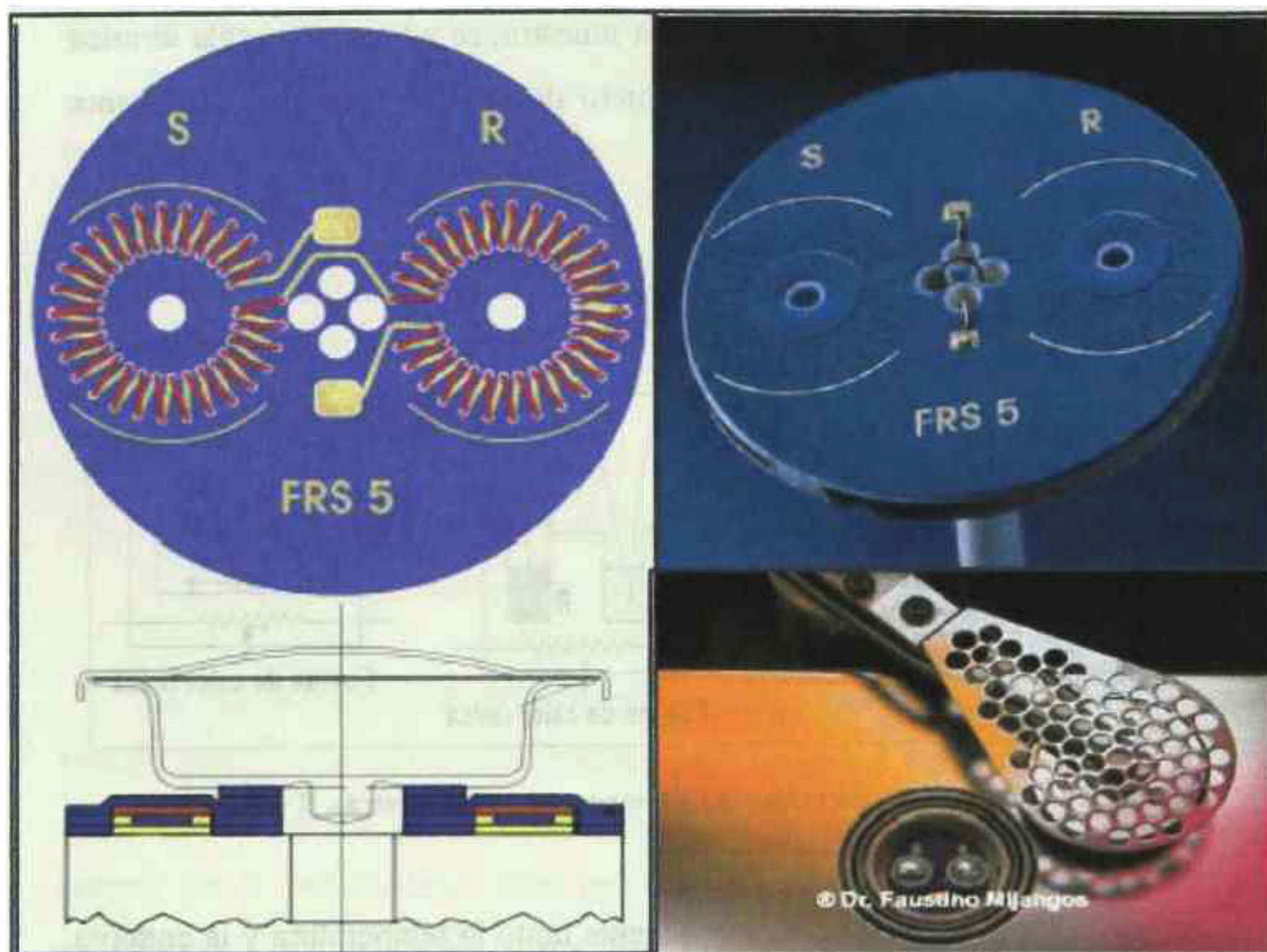


**Figura 2.5 Disposición de los sensores de temperatura. S (muestra), R (referencia).**

Puesto que el DSC puede medir directamente tanto la temperatura y la entalpía de una transición o el calor de una reacción, frecuentemente se sustituye por el análisis térmico diferencial como un medio para determinar estas cantidades excepto en ciertas aplicaciones a altas temperaturas.

La instrumentación del equipo DSC es la siguiente: una celda típica de DSC usa un disco (cobre-níquel) Constantan, como el medio primario para transferir calor a las posiciones de la muestra y la referencia, y también como un elemento de la unión termoeléctrica sensor de la temperatura (figura 2.7).





**Figura 2.6 (izquierda) Esquema de los termopares, (superior derecho) Detector cerámico DSC, (inferior derecho) Colocado de crisoles sobre el detector.**

La muestra y una referencia se colocan en moldes diferentes que se asientan en plataformas elevadas sobre el disco. A través de este se transfiere calor a la muestra y a la referencia. El flujo diferencial de calor hacia la muestra y la referencia se monitorean mediante termopares de Cromel-Constantan formadas por la unión del disco de Constantan y el recubrimiento fino Cromel, al lado inferior de cada plataforma. Los alambres de Cromel y Alumel que se encuentran conectados al lado inferior de la recubierta fina (wafer) forman un termopar Cromel-Alumel, que sirve para monitorear la temperatura de la muestra. Una sensibilidad calorimétrica constante se establece mediante un programa de cómputo que mantiene lineal el coeficiente de calibración de la celda. La DSC proporciona una exactitud calorimétrica máxima desde  $-170$  hasta  $750$  °C. Los tamaños de muestra varían entre  $0.1$  y  $100$  mg.

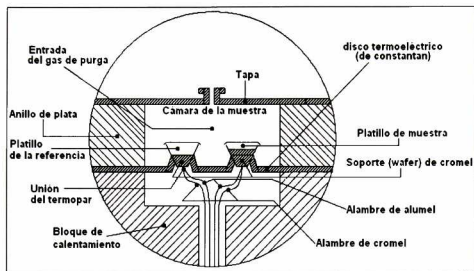


Figura 2.7 Corte transversal de una celda de DSC.

El cambio de entalpía  $\Delta H$ , de la muestra es igual a la diferencia entre el flujo de calor hacia o desde la muestra  $Q_s$ , y el flujo de calor hacia o desde el material de referencia  $Q_r$  ( $\Delta H$  indica que el flujo de calor es el cambio de entalpía).

$$\Delta H = Q_s - Q_r \quad \text{Ec. 2.3}$$

De acuerdo con la analogía térmica de la ley de Ohm,

$$Q = \frac{T_2 - T_1}{R_{th}} \quad \text{Ec. 2.4}$$

El flujo de calor es proporcional a la fuerza impulsora (la diferencia de temperatura entre las temperaturas  $T_1$  y  $T_2$ ) e inversamente proporcional a la resistencia térmica  $R_{th}$ .

$$\Delta H = Q_s - Q_r = \frac{T_c - T_s}{R_{th}} - \frac{T_c - T_r}{R_{th}} \quad \text{Ec. 2.5}$$

donde  $T_c$  es una temperatura constante externa a la muestra y a la referencia,  $T_s$  es la temperatura de la muestra, y  $T_r$  es la temperatura de referencia. El sistema está diseñado de manera que los dos valores de  $T_c$  y los dos valores de  $R_{th}$  son idénticos. Por lo tanto la ecuación anterior se reduce a:

$$\Delta H = -\frac{T_s - T_r}{R_{th}} \quad \text{Ec. 2.6}$$

La señal medida es la tensión del termopar o termopila, que es proporcional a la diferencia de temperatura,  $(T_s - T_r)$ .

La integración del área bajo la curva DSC (figura 2.8), proporciona una medida directa de  $\Delta H$  para las transiciones térmicamente inducidas de acuerdo con la ecuación.

$$A = -Km\Delta H \quad \text{y} \quad K = \frac{1}{2} R_{SS} \ln\left(\frac{r_{hs}}{r_s}\right) \quad \text{Ec. 2.7}$$

donde  $A$  es el área,  $K$  la constante del instrumento, la cual es independiente de la temperatura,  $R_{SS}$  es la resistencia térmica desde la fuente calorífica hasta la muestra,  $r_{hs}$  y  $r_s$  son los radios de la fuente calorífica y la muestra respectivamente,  $m$  la masa y  $H$  la entalpía de la reacción o transición.<sup>28</sup>

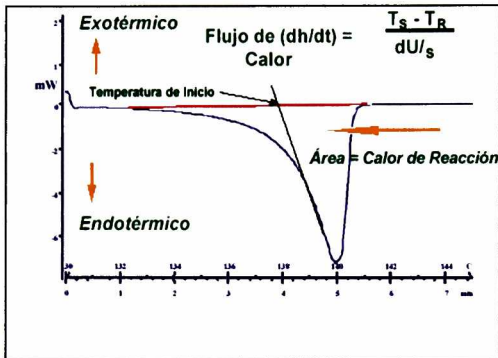


Figura 2.8 Comportamiento típico de un termograma.

En general, cada sustancia da una curva de DSC (figura 2.8), en la que el número, forma y posición de varias de las características endotérmicas y exotérmicas, sirven como medio para identificar cualitativamente una sustancia. Cuando ocurre un cambio endotérmico, la temperatura de la muestra se rezaga con respecto a la temperatura de la referencia debido al calor en la muestra. El punto de inicio del cambio de fase o de la reacción química es el punto en el que la curva comienza a desviarse respecto de la línea base. Cuando la transición es completa, la difusión térmica permite un regreso rápido de la muestra al equilibrio. La temperatura del pico (o del mínimo) indica la temperatura a la cual la reacción se realiza cuantitativamente. Cuando el rompimiento no es brusco, se obtiene un punto

reproducibile trazando una línea tangente a la línea base, y otra tangente a la pendiente inicial de la curva (Figura 2.8).

## 2.6 MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE BARRIDO (ESEM)

La historia del microscopio electrónico está íntimamente relacionada con la del microscopio óptico. El microscopio óptico adquirió perfección antes de que Ernst Abbe explicase el proceso físico de formación de la imagen en éste. Por otro lado, la posibilidad de concebir un microscopio electrónico surgió de un intento de explicar la acción del tubo de rayos catódicos en términos de la óptica geométrica. En la década de los años veinte se inició una revolución en la física con el arribo de los conceptos cuánticos. Uno de los principios fundamentales en el diseño del microscopio electrónico reafirma la dualidad onda-partícula que existe en la naturaleza.<sup>29</sup>

Louis de Broglie en su tesis doctoral (1924) dedujo una ecuación (que aunque simple, es de gran importancia) que permitía calcular la longitud de onda esperada para una partícula de una cierta masa. Esta ecuación nos dice que la longitud de onda  $\lambda$  asociada a una partícula en movimiento es inversamente proporcional a su momento  $p$ . La constante de proporcionalidad es la conocida constante de Planck  $h$  ( $6.6 \times 10^{-34} \text{ J} \cdot \text{s}$ ).

Por lo tanto:

$$\lambda = \frac{h}{p} \quad \text{Ec. 2.8}$$

Esta predicción teórica se consolidó paulatinamente. Su confirmación experimental dependía de la posibilidad de lograr que las ondas asociadas a las partículas, por ejemplo los electrones se difractaran. Puesto que la difracción es un fenómeno característico del movimiento ondulatorio. Una vez establecido el carácter

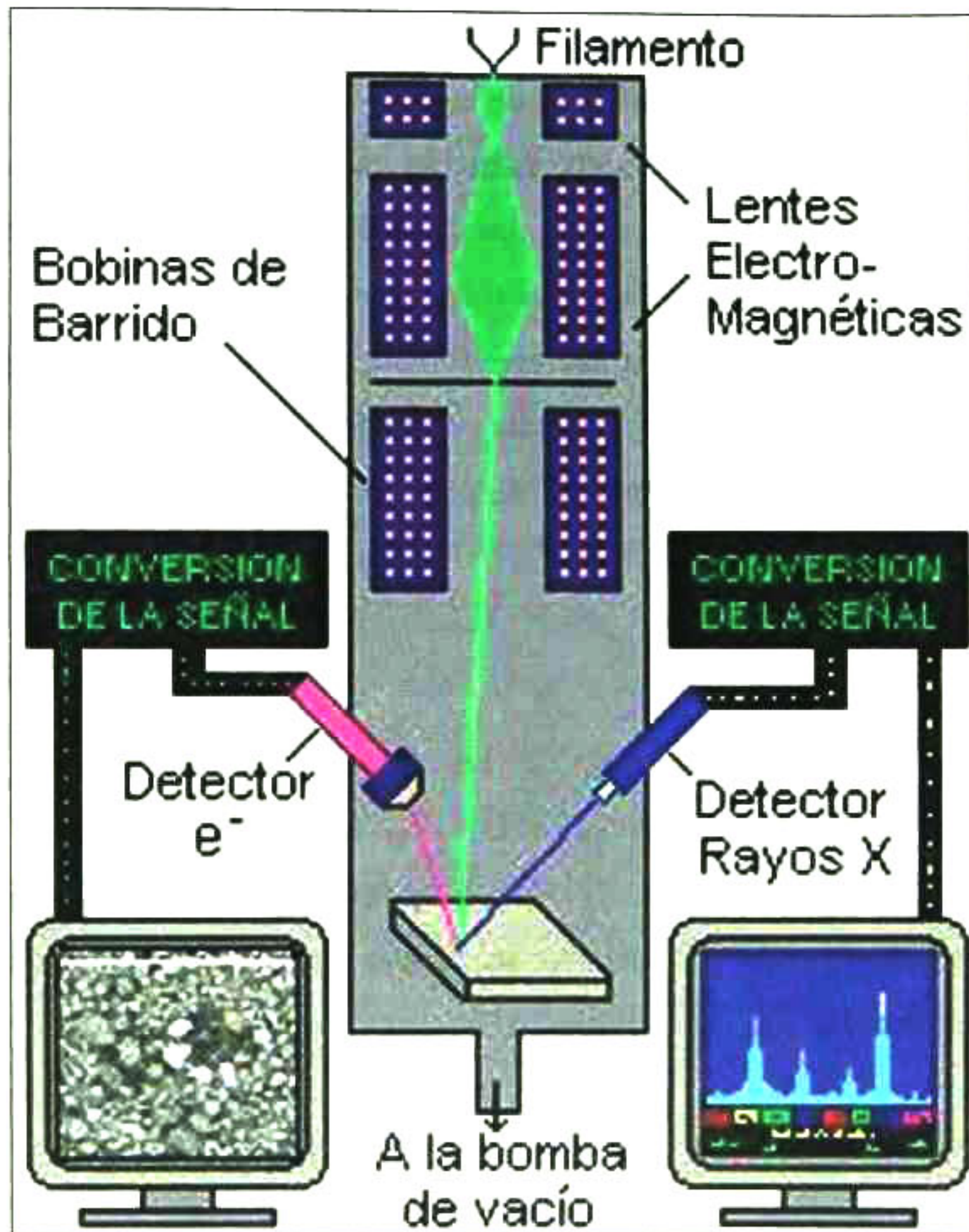
ondulatorio de las partículas, algunos investigadores llegaron al desarrollo de microscopios basados en electrones, en lugar de luz.

Dado que los electrones son partículas cargadas, las lentes de vidrio usadas para enfocar luz en un microscopio óptico deben ser sustituidas por lentes magnéticas, es decir, por campos magnéticos, que no son más que bobinas.

De esta manera, para enfocar un haz electrónico, nos basamos en el hecho de que una partícula cargada viajando con una velocidad  $v$  dentro de un campo electromagnético, experimenta una fuerza  $F$  de acuerdo con la ley de Lorentz:

$$F = eE + e(v * B) \qquad \text{Ec. 2.9}$$

donde  $E$  y  $B$  son las intensidades de los campos eléctrico y magnético respectivamente, y  $e$  es la carga del electrón. Los dispositivos diseñados para dirigir y enfocar haces de partículas cargadas obedecen las leyes de la óptica desarrollada para los lentes de vidrio y, por este motivo, se llaman “lentes” y son de dos tipos: electrostáticas y electromagnéticas<sup>30</sup> (figura 2.10).



**Figura 2.9 Esquema del funcionamiento del microscopio electrónico de barrido ambiental (ESEM).**

Para poder interpretar las imágenes obtenidas en un microscopio electrónico es de vital importancia, entender las posibles interacciones, entre los electrones y los átomos en una muestra sólida. Existen en general cuatro posibilidades:

Que el electrón incidente, pase rectamente a través de la muestra, sin interactuar con ella de ninguna manera.

Cuando el electrón pase muy cerca del núcleo cargado positivamente y sea desviado de su trayectoria, por lo opuesto de las cargas. El punto importante de este

tipo de dispersión, es que el electrón no pierda virtualmente su energía en el proceso y esto se conoce como dispersión elástica.

La tercera posibilidad es que el electrón interactúe con uno de los electrones en los orbitales del átomo. En este caso las dos partículas idénticamente cargadas se repelen una con otra, y algo de la energía del electrón incidente es transferido al electrón del orbital. Ambos electrones se mueven dejando un lugar vacante en uno de los orbitales del átomo. El electrón incidente ha perdido energía y además a cambiado su dirección. A este tipo de dispersión se le conoce como dispersión inelástica.

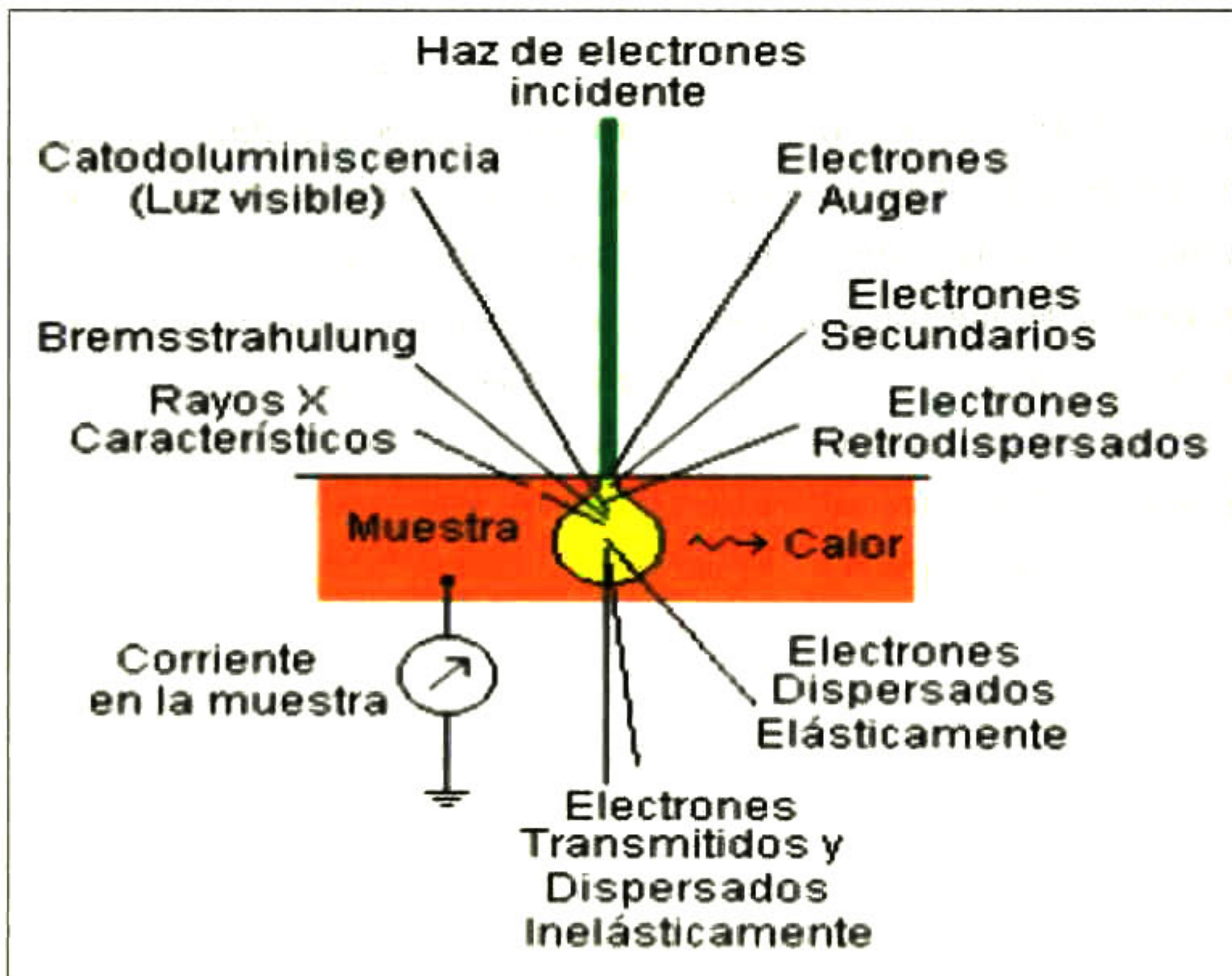


Figura 2.10 Señales ocasionadas por la interacción del haz de electrones incidente.



Esta última posibilidad consiste en que el electrón incidente, sea dispersado tanto elástica como inelásticamente, probablemente varias veces, si la muestra es bastante gruesa. Cada vez que ocurre una dispersión inelástica y sale un electrón de su órbita, deja al átomo en un estado excitado. Existen muchas formas por las cuales, el átomo es vuelto a su estado base, aunque todas ellas finalmente llevan a que un electrón llene el hueco en el orbital, la energía intercambiada para que pase esto, se manifiesta en una gran variedad de formas produciéndose: electrones secundarios, Rayos X característicos, radiación blanca o bremsstrahlung, electrones Auger y catodoluminiscencia o emisión de luz.<sup>31</sup>

En el analizador por dispersión de energía de rayos X, la radiación utilizada son los rayos X característicos que emite la muestra como resultado del bombardeo de electrones. Al detectar los rayos X característicos, es posible determinar la composición del material que se encuentra caracterizando, tomando en cuenta que cada elemento emite una energía particular. Obteniendo así la información necesaria y representativa del material; ésta técnica es conocida como la espectroscopia de dispersión de electrones EDS, siendo una herramienta importante en la correlación de otras técnicas como lo es difracción de rayos X. El análisis de esta radiación proporciona una información analítica sobre la composición del total o de zonas de la muestra de hasta unas cuantas micras de diámetro.

## Capítulo 3

# GENERALIDADES DEL MINERAL DE HIERRO

### 3.1 INTRODUCCIÓN

El hierro, de símbolo Fe (del latín ferrum), es un elemento metálico, magnético, maleable y de color blanco plateado. Tiene de número atómico 26 y es uno de los elementos de transición del sistema periódico, el cual, fue descubierto en la prehistoria y era utilizado como adorno además de materia prima en la fabricación de armas; el objeto más antiguo aún existente, es un grupo de cuentas oxidadas encontrado en Egipto, y data del año 4000 a.C.<sup>32</sup>

Expuesto al aire húmedo, se corroe formando óxido de hierro hidratado, una sustancia pardo-rojiza, escamosa, conocida comúnmente como orín o herrumbre. La formación de orín es un fenómeno electroquímico en el cual las impurezas presentes en el hierro interactúan eléctricamente con el hierro metálico. Se establece una pequeña corriente en la que el agua de la atmósfera proporciona una disolución electrolítica. El agua y los electrolitos solubles aceleran la reacción. En este proceso, el hierro metálico se descompone y reacciona con el oxígeno del aire para formar el orín. La reacción es más rápida en aquellos lugares donde se acumula el orín, y la superficie del metal acaba perforándose.

Químicamente el hierro es un metal activo. Se combina con los halógenos (flúor, cloro, bromo, yodo y astato) y con algunos otros como el azufre, fósforo, carbono, silicio, desplazando al hidrógeno de la mayoría de los ácidos débiles. La fuente original de este metal es la corteza terrestre, en la cual están contenidos como depósitos metálicos usualmente en forma de óxidos o sulfuros llamados menas (yacimientos), que son una combinación natural de minerales.<sup>33</sup>

En el caso del hierro, éste es encontrado principalmente en adición de otros minerales ( $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{CaO}$ ,  $\text{MgO}$ ,  $\text{CaS}$ ,  $\text{P}_2\text{O}_5$ ,  $\text{Mn}_3\text{O}_4$ , etc.), también llamados minerales de desecho o ganga. El hierro forma compuestos en los que tiene valencia +2 y compuestos en los que tiene valencia +3, de los cuales reaccionan con oxígeno formando los principales minerales de hierro como lo son las hematitas (óxido férrico  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ), la magnetita (óxido ferroso férrico  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ , que debe su nombre a las propiedades magnéticas que lo caracterizan) y otros minerales no menos importantes como lo son la goetita, siderita, lepidocrita y el hierro del pantano (limonita).<sup>34,35</sup>

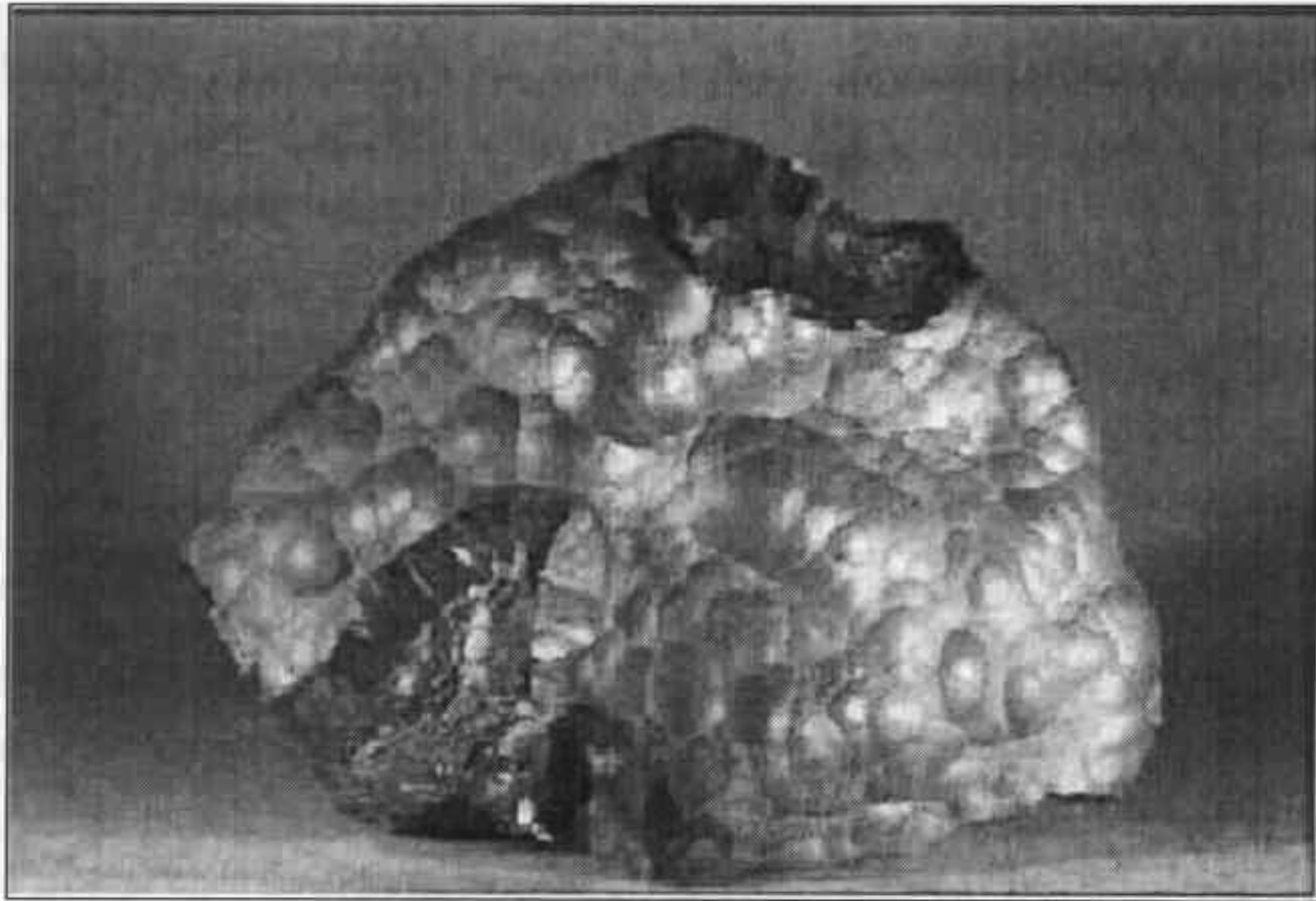
En este capítulo se exponen las diferentes fases cristalinas encontradas en el mineral de hierro estudiado, además de una breve reseña de la importancia en México.

### **3.2 EL MINERAL DE HIERRO EN MÉXICO**

Los minerales de hierro son ampliamente distribuidos sobre la superficie de la tierra. Los más grandes depósitos trabajados en el presente están situados en Rusia, Estados Unidos, Canadá, Brasil, Australia y el oeste de África.<sup>36</sup>

El mineral de hierro característico obtenido como materia prima para el proceso de obtención de mineral de hierro peletizado en México, se le conoce como magnetita ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ). El mineral encontrado en las diferentes regiones del país, se encuentra junto con otros minerales de desperdicio (ganga), teniendo un porcentaje (ley) bajo, en comparación con los extraídos en otros países.<sup>37</sup>

La magnetita es la principal fuente de obtención de hierro en México, en general por sus propiedades magnéticas que facilitan su extracción y refinación.<sup>35</sup> La industria siderúrgica Mexicana tiene una alta importancia económica, al ser fuente directa de 52, 500 empleos y aproximadamente 550, 000 indirectos, siendo además, el primer consumidor de energía eléctrica, segundo consumidor de gas natural y uno de los principales usuarios de las redes ferroviarias.<sup>38</sup>



**Figura 3.1 Mineral de hierro.**

Actualmente, el mayor yacimiento en explotación es el de “Peña Colorada”, perteneciente al consorcio minero Benito Juárez, en Manzanillo Colima, del cual se obtienen alrededor de 20 millones de toneladas anuales de mineral de hierro peletizado.

Peña colorada, es el principal proveedor de las siderúrgicas del país, aportó hasta el año de 1998, 111.5 millones de toneladas de mineral, las cuales, después de su tratamiento sirvieron para que se embarcaran 56.3 millones de toneladas de pelets a los diferentes centros de consumo de la industria siderúrgica. Con estos volúmenes de producción, el yacimiento aportó el 38% del mineral consumido en el país, lo que sirvió para producir 31 millones de toneladas de acero (suficientes para producir varilla para construir 6.3 millones de vivienda de nivel medio) que equivale a más de la tercera parte del mineral de hierro demandado por la industria siderúrgica.<sup>39</sup>

La fundición del hierro es una de las mayores aplicaciones e interés del hierro peletizado. Esta es la ruta mas corta posible entre la materia prima y el producto acabado.

### **3.3 ESTRUCTURAS CRISTALINAS**

La naturaleza del estado cristalino u orden interno de una sustancia no es un hecho tan evidente como la visión de las perfectas caras o formas cristalinas de un mineral. La primera conexión entre formas externas o caras de un cristal y su orden interno no se realizó hasta el siglo XVII. Más adelante se vio que el orden interno podría existir aunque no hubiera evidencia externa de ello.<sup>40</sup>

La estructura cristalina, formada por la distribución de átomos, iones o moléculas, es en realidad la que constituye la base material que forma el cristal. La estructura del cristal no sólo determina su periodicidad, marcada por la red y por la celda unitaria de la misma, sino que determina el motivo, es decir, la parte material constituida por átomos, iones y moléculas que llenan la citada celda unidad o unitaria.

Un cristal viene definido en primer lugar por su composición química, y por tanto, es la relación estequiométrica el factor dominante en una estructura. Puesto que no sólo los átomos que forman estos cristales son diferentes química y físicamente, sino que sus componentes entran en la fórmula química en relaciones muy distintas.<sup>41</sup>

La estructura cristalina de las distintas fases del mineral de hierro estudiado en el siguiente trabajo, fueron determinados por la técnica de difracción de rayos X, con información suplementaria de la espectroscopia infraroja y espectroscopia Raman, las cuales fueron descritas en el capítulo anterior. Esto con el fin de tener un amplio sentido de las diferentes transformaciones de fase dadas durante el proceso de cocimiento del mineral de hierro.

Compuesto	Tipo de estructura	Sistema cristalográfico	Compuesto isoestructural	Grupo espacial	Arreglo de los aniones
Hematita	Corindón	Hexagonal (romboédrico)	Corindón ( $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) Ilmenita ( $\text{FeTiO}_3$ )	R3c	ABAB[001]
Magnetita	Espinela invertida	Cúbico	Jacobsita ( $\text{MnFe}_2\text{O}_4$ ) Magnesioferrita ( $\text{MgFe}_2\text{O}_4$ ) Ulvoespinela ( $\text{Fe}_2\text{TiO}_4$ )	Fd3m	ABCABC[001]
Maghemita	Espinela degenerada	Cúbico o tetragonal		Fd3m	ABCABC[001]

Tabla 3.1 Datos cristalográficos del mineral de hierro.

La tabla 3.1 muestra los compuestos isoestructurales, tipos de estructura, grupos espaciales y un resumen de los datos cristalográficos de los óxidos de hierro estudiados.<sup>42</sup> Para la descripción del sistema de nomenclatura de los grupos espaciales encontrados en la siguiente tabla, se utilizó el sistema internacional.<sup>C</sup>

Los átomos de los metales de transición tienen como característica común orbitales *d* parcialmente llenos de electrones. Normalmente éstos están asociados con un sólo valor de energía, pero en la presencia del campo de átomos vecinos o

<sup>C</sup> También llamado sistema *Hermann-Mauguin*, que es utilizado principalmente en cristales.

ligandos (como oxígeno, nitrógeno u otro elemento) ocurre lo que se conoce como desdoblamiento del campo cristalino.<sup>41</sup>

El mineral de hierro está formado principalmente por arreglos de iones de Fe en los que tiene valencia +2 y valencia +3, en conjunto con el O<sup>2-</sup>. Como en la mayoría de los casos, las dimensiones de los aniones es mayor que la de los cationes, y en este caso el radio iónico del O<sup>2-</sup> es de 0.14 nm, mientras que para el Fe<sup>III</sup> y el Fe<sup>II</sup> son de 0.065 y 0.082 nm respectivamente, en consecuencia, el arreglo de los aniones es el que gobierna la estructura cristalina.<sup>42</sup>

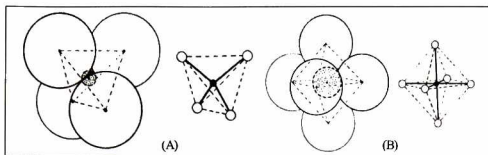
La tabla 3.2 muestra las dimensiones de la celda unitaria y las coordenadas atómicas de éstos óxidos de hierro.

Compuesto	Dimensiones de la celda unitaria (nm)			Z*	Coordenadas atómicas			
	a	b	c		x	y	z	
Hematita	0.5034		1.3752	6	Fe	0	0	0.3553
					O	0.3059	0	0.25
Magnetita	0.8396			8	Fe	0.125	0.125	0.125
					O	0.25468	0.25468	0.25468
Maghemita	0.835			8	Fe	0.5	0.5	0.5
					O	.25468	0.25468	0.25468

**Tabla 3.2 Dimensiones de la celda unitaria y coordenadas atómicas. \*La letra Z representa el número de coordinación.**

Existen dos formas de representar los arreglos cristalinos de los óxidos de hierro, éstos pueden estar en función del empaquetamiento iónico, o por otra parte como estructuras de tetraedros y octaedros formados por un catión central y sus vecinos aniónicos más cercanos.<sup>41</sup>

La figura 3.2 muestra los diferentes arreglos cristalinos encontrados en el óxido de hierro.



**Figura 3.2** Arreglo cristalino en óxidos de hierro. Número de coordinación (A) 4, (B) 6.

Para la representación de octaedros y tetraedros en los compuestos de hierro, se tiene que las unidades básicas son los octaedros formados por  $\text{Fe}(\text{O})_6$  y los tetraedros formados por  $\text{Fe}(\text{O})_4$ , estos arreglos cristalinos al estar presentes en todas o algunas de las fases del óxido de hierro pueden estar unidas unas con otras a través de sus esquinas, sus aristas, sus caras o por combinaciones de estas uniones.



### 3.2.1. MAGNETITA

Magnetita<sup>D</sup> o también llamada “piedra imán” ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ), es un imán natural compuesto fundamentalmente de óxido de hierro que tiene la propiedad de atraer los objetos de hierro.

Los rasgos principales de la estructura de la magnetita fueron establecidos en 1915; ésta fue una de las primeras estructuras minerales caracterizadas por difracción de rayos X.<sup>40</sup> La estructura cristalina corresponde a la de una espinela invertida ó también llamada inversa, de la cual, la celda unitaria es cúbica centrada en las caras con 16 iones de  $\text{Fe}^{3+}$ , 8  $\text{Fe}^{2+}$  y 32  $\text{O}^{2-}$  que presentan un empaquetamiento cúbico compacto a lo largo de la dirección [111]. Cada arista de la celda unitaria mide  $a = 0.839 \text{ nm}$ .<sup>43</sup>

La magnetita difiere de la mayoría de los óxidos de hierro en que contiene hierro divalente y trivalente. Su fórmula se puede escribir como  $\text{Fe}^{3+} [\text{Fe}^{2+} \text{Fe}^{3+}] \text{O}_4$ , en donde los corchetes denotan sitios octaédricos. La estructura consiste en capas de octaedros y capas mezcladas de octaedros y tetraedros que se acomodan a lo largo de la dirección [111].

La magnetita frecuentemente no es estequiométrica ( $\text{Fe}^{3+} [\text{Fe}^{3+} \text{Fe}^{2+}_{0.67} \square_{0.33}] \text{O}_4$ ),<sup>E</sup> en cuyo caso presenta una subestructura con deficiencia en el catión  $\text{Fe}^{2+}$ . En la magnetita estequiométrica el hierro divalente puede ser reemplazado por otros cationes distintos (Ti, U, Mn, Mg, Al, V y Cr), como en el caso de la espinela. La sustitución de cationes da lugar a cambios de tamaño en la celda unitaria.

Desde el punto de vista de su composición, el mineral de hierro está formado por 31 % de  $\text{FeO}$  y 69 % de  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  en peso, aproximadamente. Con una densidad de

---

<sup>D</sup> Probablemente el nombre de *magnetita* deriva de la localidad de Magnesia, en Macedonia, la cual tiene grandes yacimientos de este mineral de hierro. Además de sus propiedades magnéticas.

<sup>E</sup> El símbolo  $\square$  en la fórmula de la *magnetita* representa la *vacancia* en la estructura a causa del catión  $\text{Fe}^{2+}$ .

5.197 gr/cm<sup>3</sup>, una dureza de 5.5 con raya negra y una temperatura de Curie<sup>F</sup> de  $T_c = 580$  °C.<sup>44</sup>

Este mineral de hierro es considerado ferrimagnético al tener dos clases distintas de momento magnético atómico (por los iones Fe<sup>3+</sup> y Fe<sup>2+</sup>) que se orientan de forma antiparalela, es decir, como ambos tienen magnitudes diferentes persiste un momento magnético neto.

La magnetita al ser sometida a un proceso de oxidación tiende a tener transformaciones de fase. Estas transformaciones ocurren al someter la magnetita a un perfil de temperatura, de la cual entre 200 y 400 °C existe el cambio de magnetita a maghemita sin alterar la estructura de espinela. Por otra parte en soluciones sólidas con un ambiente abundante de oxígeno, se completa el cambio de magnetita a hematita a la temperatura de cristalización (~ 1300 °C).

### 3.2.2. HEMATITA

Hematita<sup>G</sup> ( $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) es un mineral de hierro el cual es isoestructural al corindón ( $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>), con una celda unitaria hexagonal de  $a = 0.5034$  nm y  $c = 1.3752$  nm. En la que cuenta con treinta iones repartidos en 12 Fe<sup>3+</sup> y 18 O<sup>2-</sup>, teniendo seis unidades de este compuesto por celda unitaria.<sup>44</sup>

La estructura de éste mineral de hierro consiste de arreglos hexagonales compactos de iones de oxígeno acomodados a lo largo de la dirección [001]; es decir, los planos de los aniones son paralelos al plano (001). Dos tercios de los sitios están ocupados por iones de Fe<sup>3+</sup>, que se encuentran acomodados de forma regular en el plano (001), y un tercio de los sitios están vacantes, formando anillos hexagonales. La

---

<sup>F</sup> Temperatura por encima de la cual las propiedades magnéticas desaparecen.

<sup>G</sup> Deriva de una palabra griega "haimatites" que significa sangre en alusión al color del mineral. El mineral se denomina también *Oligisto*.

forma en que están arreglados los cationes genera pares de octaedros  $\text{Fe}(\text{O})_6$ , donde cada octaedro comparte sus aristas con tres octaedros vecinos dentro del mismo plano y una de sus caras con un octaedro del plano adyacente. El hecho de compartir las caras de los octaedros trae como consecuencia que la subestructura de los cationes no se encuentre empaquetada de forma ideal; los átomos de hierro dentro de los octaedros que comparten sus caras se repelen en la dirección normal al plano (001), causando que los cationes se acerquen a las caras no compartidas. El arreglo de átomos de oxígeno y hierro alrededor de una cara compartida forma una estructura triple de Fe-O-Fe; ésta contribuye a las propiedades magnéticas del material.<sup>42</sup>

La hematita tiene una densidad de  $5.27 \text{ gr/cm}^3$ , una dureza de 6.5 con raya color rojo cereza, además de una temperatura de Neel<sup>H</sup> de  $T_N = 680 \text{ }^\circ\text{C}$ .

### 3.2.3. MAGHEMITA

La maghemita<sup>I</sup> ( $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ )<sup>J</sup> tiene la estructura similar a la de la magnetita, pero difiere de ésta en que todos los átomos de hierros se encuentran en estado trivalente. Los sitios catiónicos vacantes compensan la oxidación del  $\text{Fe}^{3+}$

La maghemita tiene una estructura del tipo espinela degenerada y una celda unitaria cúbica con parámetro  $a = 0.834 \text{ nm}$ . Éste parámetro puede variar de  $0.8338$  a  $0.8389 \text{ nm}$ ., de lo cual puede ser el resultado de la existencia de una solución sólida continua entre la magnetita y la maghemita. Cada celda contiene 32 iones de  $\text{O}^{2-}$ , 21  $\frac{1}{2}$  iones de  $\text{Fe}^{3+}$  y 2  $\frac{3}{2}$  sitios vacantes. Los cationes están distribuidos sin orden aparente entre los 8 sitios tetraédricos y los 16 octaédricos, mientras que las vacancias solo se presentan en los sitios octaédricos.<sup>43</sup>

La maghemita sintética por lo regular presenta una forma superestructural que resulta de un ordenamiento en la disposición de los cationes y las vacancias. Éste

---

<sup>H</sup> Temperatura por encima de la cual desaparece el orden *ferromagnético*.

<sup>I</sup> El nombre de *Maghemita* es una combinación de las palabras *magnetita* y *hematita*.

<sup>J</sup> La *maghemita* es considerada la forma *ferromagnética* de la *hematita*.

ordenamiento causa una reducción en la simetría de cúbica a tetragonal con los siguientes parámetros  $a = 0.833 \text{ nm}$ . y  $c = 2.501 \text{ nm}$ .<sup>42</sup>

La maghemita sintética que se utiliza en dispositivos de grabación, tiene una celda unitaria tetragonal. Éste mineral se obtiene por medio de una transformación de fase vía magnetita mediante una oxidación topotáctica.<sup>K</sup>

---

<sup>K</sup> La reacción *topotáctica* se define como un proceso mediante el cual una fase cristalina se transforma en otra, manteniendo la orientación estructural original. esta orientación debe ser observada desde el inicio hasta el final.

## Capítulo 4      PREPARACIÓN DE MUESTRAS

### 4.1      INTRODUCCIÓN

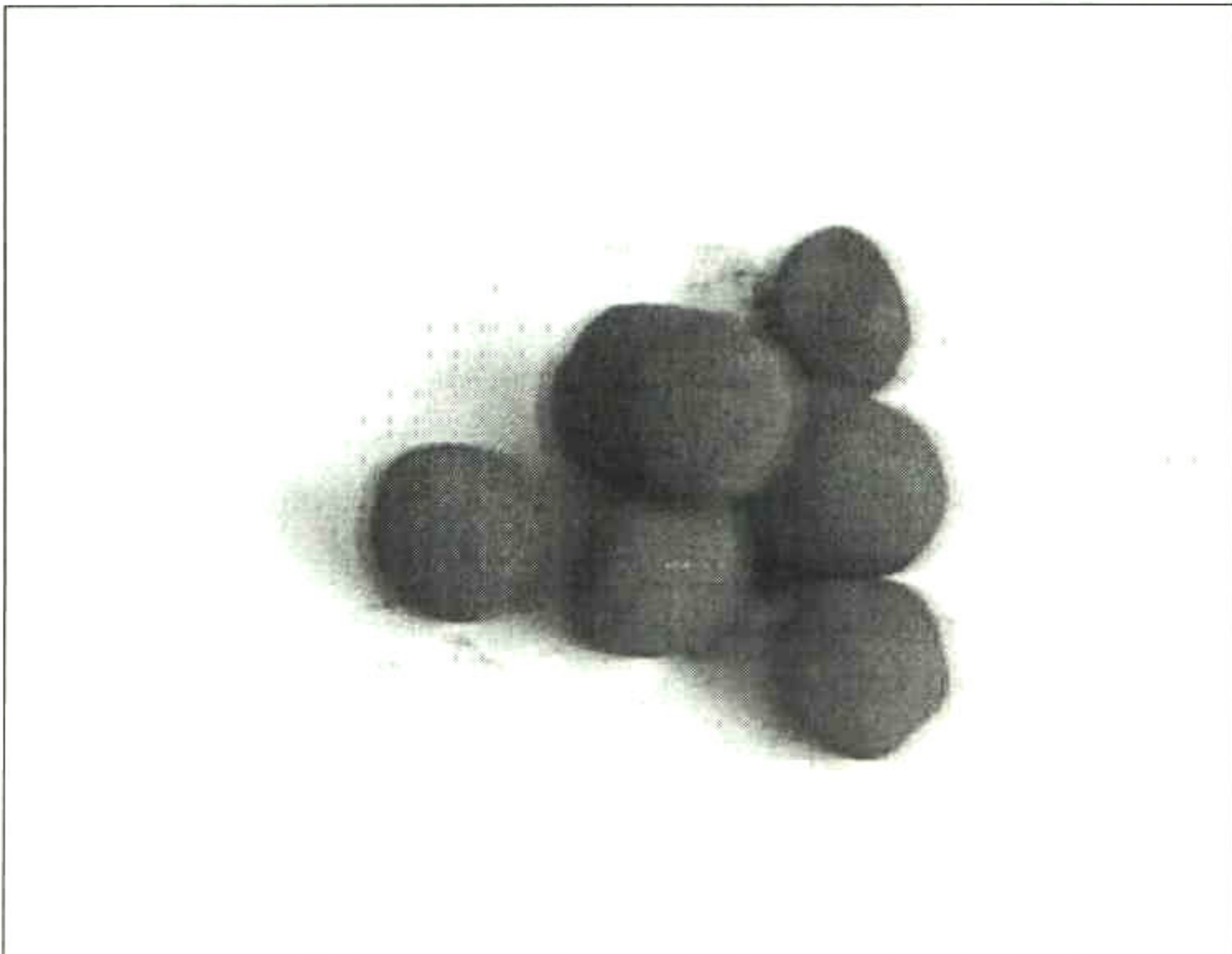
La Metalurgia extractiva está relacionada con la extracción y refinamiento de los metales tales como el hierro, que en este caso, no es mas que la concentración o eliminación parcial de mineral de desperdicio necesaria para la obtención de pelets con un porcentaje mayor de mineral de hierro, en el que la formación de éstos, está basada en el principio de la "bola de nieve" donde al rodar la nieve en una colina sobre una capa de nieve va creciendo cada vez mas a medida que baja.<sup>37</sup>

Los pelets son cocidos en ambiente oxidante, con el fin de obtener las características deseadas de transformación de fase, y dureza apropiada para su transporte.<sup>45</sup>

El proveedor de las muestras de mineral de hierro para la preparación de ejemplares y la caracterización de los mismos fueron facilitadas por parte del consorcio minero Benito Juárez "Peña Colorada" ubicado en Manzanillo, Colima.

## 4.2 GENERALIDADES DEL PROCESO DE COCIMIENTO

El mineral de hierro es la materia prima fundamental que demanda la industria siderúrgica para la producción de hierro, desafortunadamente, nuestro país no cuenta con reservas importantes de este material, y las que existen son de bajo porcentaje en hierro que requieren la aplicación de diversos procesos de preparación para que puedan ser aprovechadas, debido a esta situación también, la minería del hierro en México requiere para extraerlo, remover grandes cantidades de material estéril.<sup>39, 41</sup>



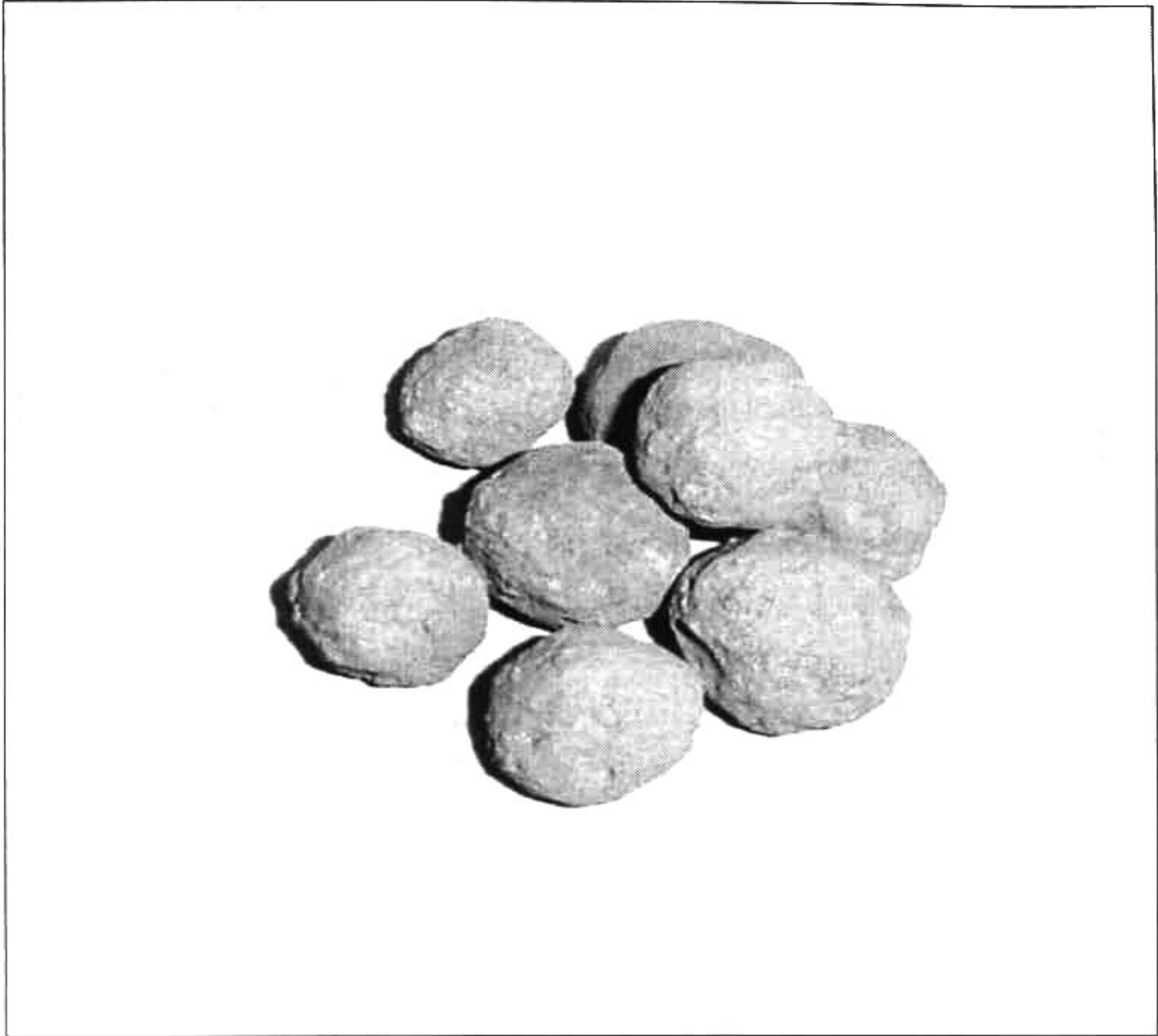
**Figura 4.1 Pelet de mineral de hierro verde.**

Se le llama peletización al proceso mediante el cual se aglomeran los concentrados finos de mineral de hierro, en este caso de magnetita en forma de bolas,

el cual se somete a un tratamiento térmico con el objeto de obtener ciertas características químicas, mecánicas y morfológicas apropiadas para su transporte y posterior procesamiento. Un aspecto interesante de la obtención de pelets ricos en hematita, a partir de los pelets verdes (magnetita), es la influencia de la porosidad en el proceso de secado y desulfurización, así como la transformación de los diferentes óxidos a una alta concentración de hematita, esto al someterlos a un cocido con un perfil de temperatura que va de los 300 a los 1250° C en aproximadamente 30 minutos.<sup>41</sup>

El proceso consta de dos fases fundamentales.<sup>46</sup> La primera es la granulación del mineral finamente molido al que se le ha añadido un aditivo aglomerante, bentonita, cal o aglomerante orgánico (poli-acrilamida); con el fin de formar pelets de un diámetro comprendido entre 10 y 25 mm. (conocidos como pelets verdes). La segunda fase de la peletización es el endurecimiento de las bolas obtenidas en los granuladores de forma que se corrijan las características adecuadas para su transporte, almacenaje y carga en los hornos de reducción. Para ello el procedimiento más empleado es el de cocerlas en un perfil de temperatura desde temperatura ambiente hasta alrededor de los 1250°C.

La fundición del hierro es una de las mayores aplicaciones e interés del hierro peletizado, y las propiedades normales del material son sumadas a todas las ventajas de la técnica de fundición. Una vez que la forma es determinada, puede ser repetida hasta cumplir tolerancias muy precisas. Los procesos de obtención del metal y sus aleaciones constituyen lo que se conoce como siderurgia.<sup>47</sup>



**Figura 4.2 Pelet de mineral de hierro cocido.**

Existen varios métodos de obtención del hierro, de los cuales los más conocidos es el método de reducción directa, que emplea generalmente el óxido de hierro sólido con el fin de ser reducido a hierro esponja mediante un gas, y el del alto horno para la obtención de hierro fundido (arrabio), que se vierte en moldes y se denomina hierro en lingotes; aleación con un 3-5% de carbono y cantidades variables (hasta un 5% en conjunto) de azufre, silicio, manganeso y fósforo. Según el contenido en carbono, las propiedades del hierro cambian drásticamente.

La purificación parcial con aire produce hierro colado, cuando este hierro colado recién solidificado se enfría lentamente, el carbono sale de la solución sólida



como grafito y se obtiene hierro colado gris, que es relativamente blando y tenaz. Si el enfriamiento es rápido se obtiene hierro colado blanco en el cual el carbono se encuentra combinado en granos de carburo de hierro o cementita ( $\text{Fe}_3\text{C}$ ), el cual es muy duro pero muy quebradizo. El hierro dulce, del cual se ha eliminado casi todo el carbono, es blando y maleable. El hierro forjado contiene unas pocas décimas por ciento de carbono, es duro, maleable, menos fusible que el puro y tiene una estructura fibrosa. Si del arrabio se elimina algo de carbono y se adicionan metales como Manganeso, Cromo, Níquel, Tungsteno, Molibdeno y Vanadio, se obtiene una mezcla que es más fuerte y que se denomina acero (hasta 1,5% de carbono). Como en el caso del hierro, las cantidades de carbono influyen enormemente en las propiedades del mismo.<sup>48</sup>

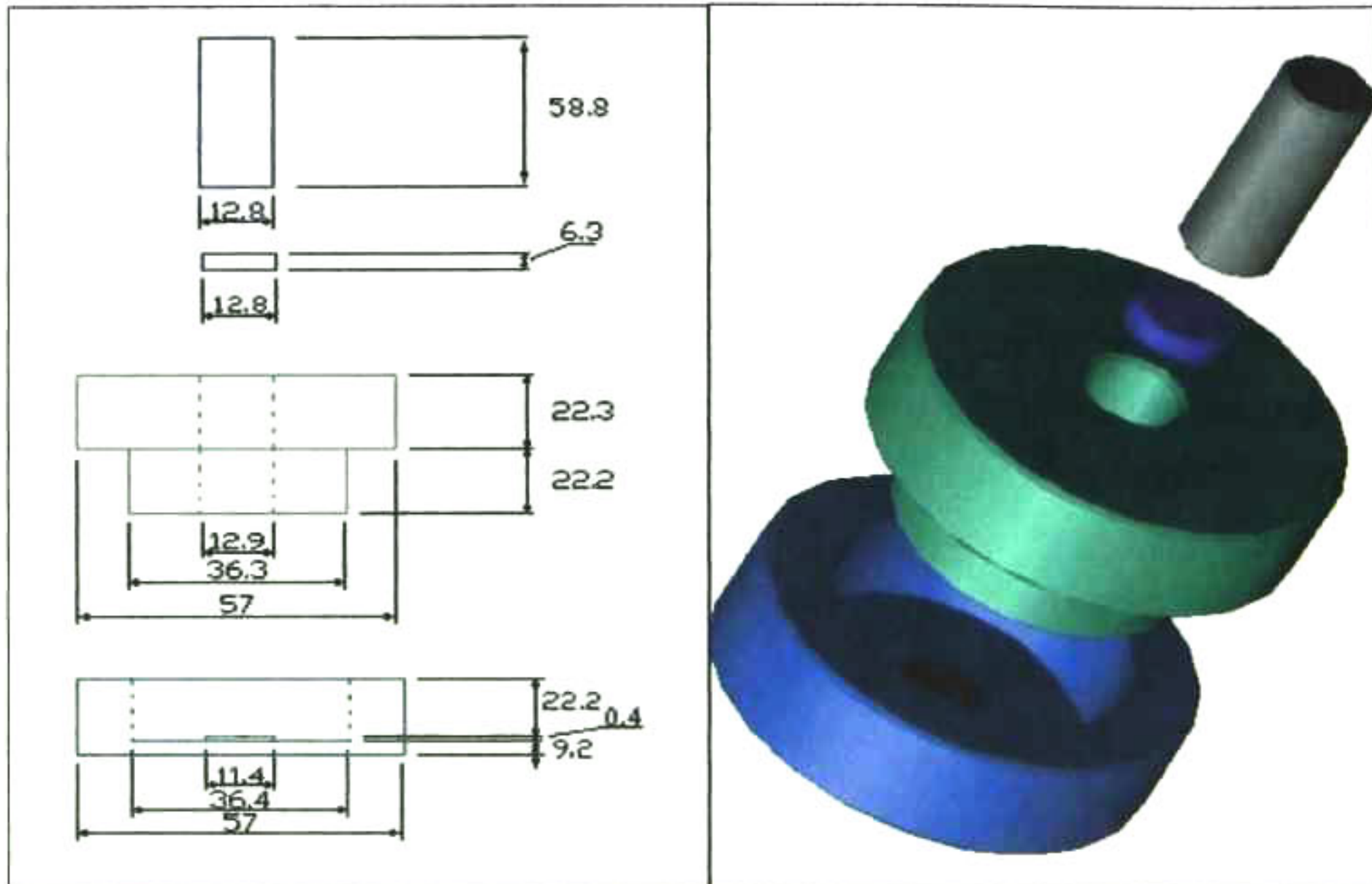
### **4.3 PREPARACIÓN Y OBTENCIÓN DE LAS MUESTRAS A TRATAR**

A partir de las facilidades otorgadas por la planta peletizadora, de proporcionar la materia prima para la elaboración de dicho trabajo, da como resultado un vínculo institución-industria para futuros proyectos. Estas muestras comprenden el mineral de hierro verde con aglomerante, mineral de hierro sin aglomerante, pelet verde, aglomerante (poli-acrilamida) y pelet cocido de baja, media y alta porosidad.

La obtención de los diferentes tipos de muestras se dio de acuerdo a las necesidades de caracterización, principalmente, de las técnicas fototérmicas. En estas muestras era necesario obtener un grosor no mayor de 300  $\mu\text{m}$ .

En la elaboración de las muestras tipo pastilla de mineral de hierro verde, pelet verde y acrilamida. Se proporciona una ligera molienda para uniformizar la muestra, la cual, después de obtener dichas características, pasa a un dado marca Perkin-Elmer,

con el que se obtienen pastillas de diámetro aproximado de 1.25 cm. y un grosor de 300 micras, necesario para la caracterización (figura 4.3).



**Figura 4.3 Dibujo isométrico y acotaciones de dado para pastillas (acotaciones en mm).**

Para obtener la presión necesaria en el conjunto de pastillas se recurre a la ayuda de una prensa de compresión Soilsted modelo CT – 710A (figura 4.2), en la cual se obtienen muestras a presiones de  $1 \times 10^6$ ,  $1.4 \times 10^6$  y  $1.8 \times 10^6$  KPa, con el fin de observar el efecto de la porosidad.

Otro tipo de pastilla se consiguió de manera diferente, a partir de las características del ejemplar. Estas muestras (pelet cocido), son mucho más duras en comparación de las anteriores, por lo cual se evita la molienda, y se encuentra una vía alterna de conseguir el grosor esperado.



**Figura 4.4 Prensa de compresión.**

La cortadora Struers (Accutom-5) de disco de diamante, apoya en las labores de cortado de las pastillas de mineral de hierro cocido, tomando en cuenta la velocidad angular y de avance del disco, evadiendo la embadurna de la muestra, con el fin de percibir los distintos grumos, poros y relieves característicos de estas muestras.

De los pelets cocidos obtenidos por medio de la planta peletizadora, se decide obtener diferentes cortes a partir de la periferia al centro del mismo, con la finalidad de caracterizarlos posteriormente por las técnicas descritas.



**Figura 4.5 Cortadora de disco de diamante.**

Del tipo de pastillas creadas a partir del mineral de hierro verde, se elabora un número considerable de las mismas, esto con el fin de proporcionar un tratamiento térmico característico en atmósfera oxidante, simulando el proceso de cocimiento.

La obtención de la porosidad es lograda por medio de un método estandarizado de la ASTM (C 373 – 88),<sup>4</sup> del cual se obtiene la masa saturada (en agua destilada), masa en seco, densidad volumétrica, y como una relación de éstas, la porosidad aparente. Esta prueba se hizo solo para muestras de tipo pastillas, tanto para mineral de hierro verde como cocido.

Los pelets de mineral de hierro verde se sometieron a un proceso de tratamiento térmico con respecto al tiempo, con el propósito de observar la pérdida de masa en un perfil bajo de temperatura. Por otro lado, otro conjunto de pelets verdes fueron llevados a temperaturas dadas ó características del mismo proceso de cocimiento, esto, con la finalidad de graficar el comportamiento de la resistencia a la compresión en función del perfil de cocimiento.

En la búsqueda del parámetro térmico de la difusividad ( $\alpha$ ), se utilizaron las técnicas fototérmicas descritas en la sección 1.3 y 1.4, de las cuales se obtuvo con satisfacción en las diferentes muestras planteadas anteriormente.

Con relación a la investigación de las diferentes fases cristalinas y la evolución de las mismas, se lograron a partir de la difracción de rayos X, haciéndolo posible en base a los cambios obtenidos por la calorimetría diferencial de barrido (DSC) en el mineral de hierro verde. Estas muestras adicionalmente fueron caracterizadas por la espectroscopia Raman y la espectroscopia de Infrarojo, como complemento de las técnicas antes comentadas. Las muestras en su mayoría fueron caracterizadas en ejemplares tipo pastilla a excepción de la técnica de Calorimetría diferencial de barrido DSC, en la cual solo se proporcionó la muestra en polvo.

Las pruebas de compresión se llevaron a cabo en una máquina de tipo universal, ubicada en el laboratorio de mecánica de suelos de la facultad de ingeniería civil de la Universidad Autónoma de Querétaro.

## Capítulo 5

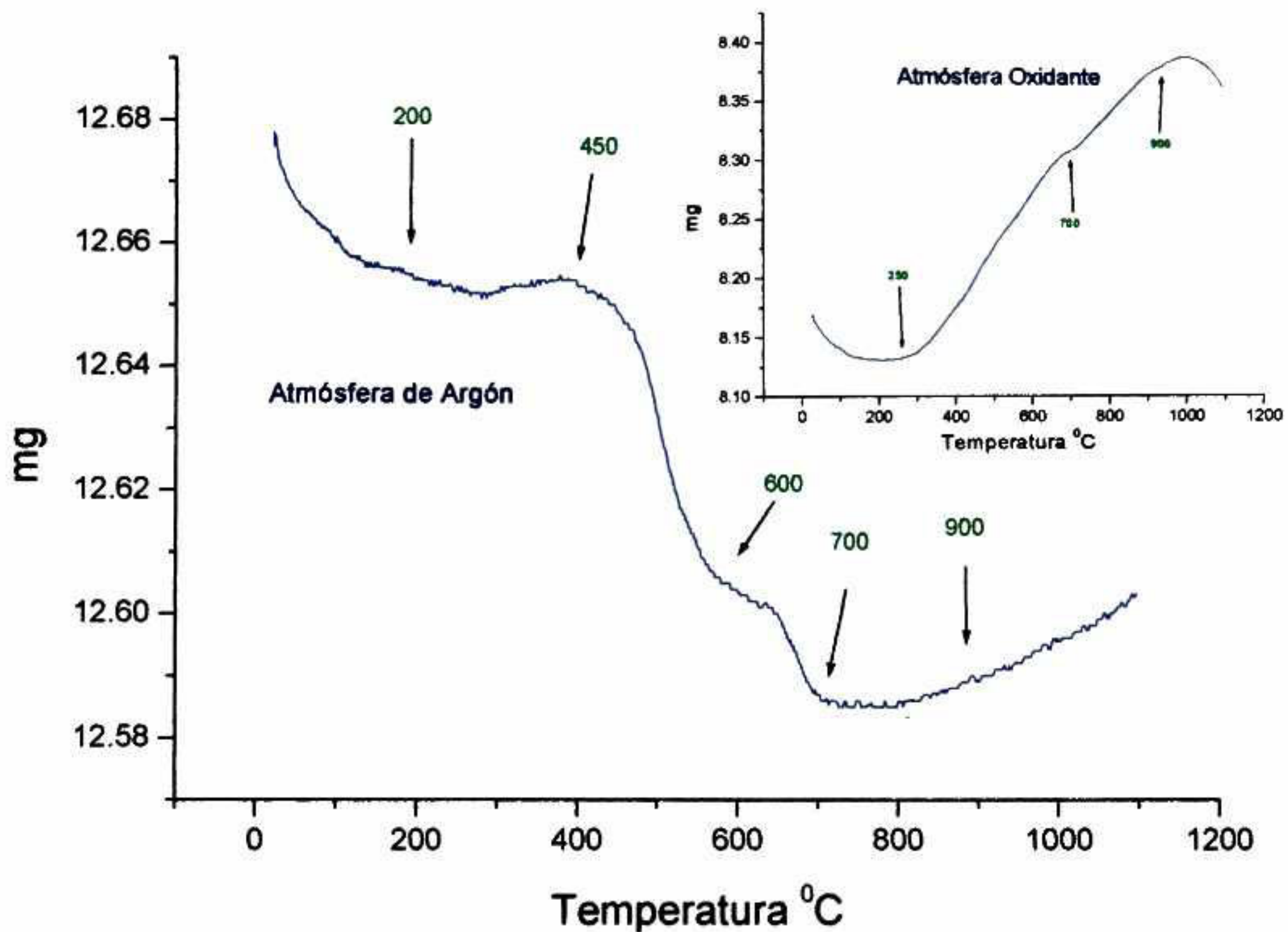
# RESULTADOS EXPERIMENTALES

### 5.1 CALORIMETRÍA DIFERENCIAL DE BARRIDO

En base a los resultados de parámetros térmicos obtenidos en la literatura, se optó por determinar los cambios térmicos dados en el mineral de hierro y el aglomerante durante su cocimiento, realizando los termogramas correspondientes en ambas muestras.

En los termogramas (TGA) correspondientes al pelet de mineral de hierro, hechos desde temperatura ambiente hasta 1100°C por disposición del equipo, con una velocidad de 10°C por minuto en atmósfera de argón y atmósfera oxidante (O<sub>2</sub>), se logran observar los cambios dados en la muestra del pelet verde. De los cuales, las temperaturas correspondientes se toman como referencia en la obtención de pastillas tratadas térmicamente a 200, 450, 600, 700 y 900 °C (figura 5.1).

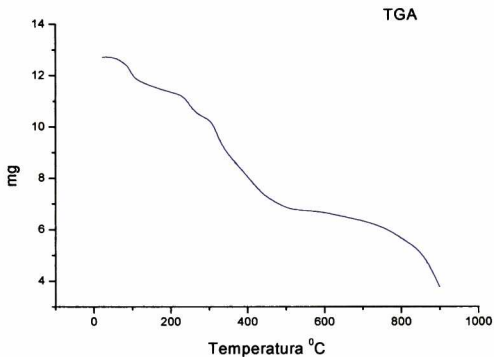
En la figura 5.1 se observa una pérdida de peso hasta alrededor de los 400 °C, donde se atribuye a la pérdida de humedad, después un incremento probablemente debido al cambio de magnetita en hematita. Posteriormente se observan dos caídas de pérdida de masa entre 450 y 750 °C debido a la desulfurización y por último un incremento en la masa, debido a la oxidación de los compuestos presentes.



**Figura 5.1 Análisis termogravimétrico del mineral de hierro verde en atmósfera de Argón.**

De acuerdo con el termograma del aglomerante mostrado en la figura 5.2, se observa un rango de transformación entre 100 y 500 °C, donde los cambios dados se atribuyen a la pérdida de humedad alrededor de los 100°C; y a partir de los 300 °C se puede considerar que la caída o pérdida de masa, es debida a la carbonización de la parte orgánica, lo cual constituye parte de la degradación del aglomerante.





**Figura 5.2 Análisis termogravimétrico del aglomerante (poli-acrilamida).**

Mediante el equipo de DSC se obtuvieron los termogramas, y además se determinaron los calores específicos a presión constante para las diferentes muestras tratadas, desde el pelet verde hasta el pelet cocido en planta a 1250 °C. Una vez determinados los valores de  $c_p$ , densidad  $\rho$ , y de difusividad térmica  $\alpha$ , se calculó la conductividad térmica  $k$ , utilizando la relación  $k = \alpha \rho c$  (tabla 5.1).

	Pelet Verde	Pelet 450°C	Pelet 600°C	Pelet 700°C	Pelet Cocido
$C_p$ a 30°C, J/gr C	0.73	0.74	0.79	0.70	0.68
$K$ Watt cm <sup>-1</sup> K <sup>-1</sup>	0.011				0.1615

**Tabla 5.1 Valores obtenidos de  $c_p$  y  $k$  en mineral de hierro.**

## 5.2 POROSIDAD APARENTE

Por medio de la norma ASTM (C 373 – 88),<sup>4</sup> se hicieron las pruebas correspondientes a las muestras de pelet verde y cocidas, comenzando con la masa seca  $D$ , en la cual las muestras se disponen a un secado durante 24 horas a 150 °C, posteriormente las muestras son retiradas del horno y enfriadas en un desecador, éstas son pesadas en una balanza con 0.001 gr. de exactitud. En la obtención de la masa en suspensión  $S$ , las muestras se colocan en un vaso de precipitado con agua destilada al punto de ebullición, cuidando que las muestras no estén en contacto con el recipiente, durante 5 horas, y después se dejan reposar otras 24 horas dentro del agua; después de la impregnación se pesan las muestras saturadas de agua. Al obtener la masa en suspensión, se secan superficialmente las muestras con un cotonete u otro medio absorbente, con el fin de quitar la humedad superficial y así obtener la masa saturada  $M$ . En los cálculos correspondientes se supone que 1 cm<sup>3</sup> de agua pesa un gramo, entonces

$$V = M - S \quad \text{Ec. 5.1}$$

$$V_{OP} = M - D \quad \text{Ec. 5.2}$$

donde  $V$  es el volumen exterior de la muestra en cm<sup>3</sup>, y  $V_{OP}$  es el volumen de poro abierto. En relación de los resultados anteriores podemos tener que:

$$B = \frac{D}{V} \quad \text{Ec. 5.3}$$

y, además

$$P = \frac{(V_{OP})}{V} \times 100 \quad \text{Ec. 5.4}$$

De las relaciones anteriores podemos obtener la densidad volumétrica  $B$ , en ( $\text{gr}/\text{cm}^3$ ), y el porcentaje de porosidad aparente  $P$ , requerida en este trabajo, mostrando los resultados correspondientes en la tabla 5.2.

	Densidad Volumétrica $B \text{ gr./cm}^3$	Porosidad aparente $P \%$
Pelet verde $1 \times 10^3 \text{ MPa}$	5.86	25.0 $\pm 0.2$
Pelet verde $1.4 \times 10^3 \text{ MPa}$	5.23	20.8 $\pm 0.2$
Pelet verde $1.8 \times 10^3 \text{ MPa}$	5.85	20.2 $\pm 0.2$
Pelet cocido Alta porosidad	14.01	18.0 $\pm 0.2$
Pelet cocido Media porosidad	12.00	16.7 $\pm 0.2$
Pelet cocido Baja porosidad	11.88	16.5 $\pm 0.2$

**Tabla 5.2 Porosidad aparente  $P$  y densidad volumétrica  $B$  en pelet verde y cocido.**

### **5.3 MEDICIONES DE DIFUSIVIDAD TÉRMICA POR LA TÉCNICA FOTOACÚSTICA**

Los datos experimentales de las mediciones fotoacústicas, se registran de manera automatizada. En estas mediciones, tal como se ha descrito en el capítulo uno, se dirige hacia la muestra una radiación luminosa previamente cortada de manera cíclica con un modulador mecánico; la radiación absorbida por la muestra se convierte en calor que se difunde a través de la muestra hacia la cámara de la celda

fotoacústica, ésta detecta fluctuaciones de presión que constituyen la señal fotoacústica, la cual se registra en amplitud y fase con un amplificador Lock-in.

Para la determinación de la difusividad térmica se realiza un barrido en frecuencia en el rango de 5 a 50 Hz, y normalizando la señal en el mismo rango de frecuencia a la señal del aluminio para eliminar la respuesta del micrófono.

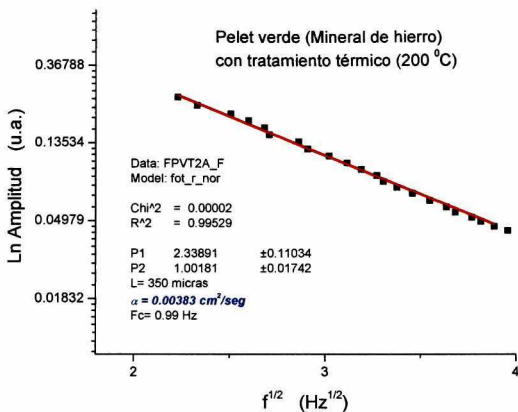


Figura 5.3 Ajuste normalizado en la obtención de la difusividad térmica<sup>1</sup> (Fotoacústica).

El ajuste de los datos experimentales se realiza con la expresión correspondiente en el régimen térmicamente grueso, la cual es una función

<sup>1</sup> El valor de  $\alpha$  está dado en función de  $\alpha = \alpha_1 + \Delta\alpha$  donde  $\alpha_1$  es el valor numérico obtenido de las aproximaciones analíticas, y  $\Delta\alpha = \frac{\partial\alpha}{\partial p_2} \Delta p_2 + \frac{\partial\alpha}{\partial l} \Delta l$ , el margen de error obtenido.

exponencial decreciente de la frecuencia de modulación  $S_{(Normalizada)} = \exp(-A_S \sqrt{f})$ , donde  $A_S = \sqrt{\pi} \alpha l_S$ ; del valor determinado por el proceso de ajuste del parámetro  $A_S$  se obtiene la difusividad térmica mostrada en la figura 5.3.

A los diferentes grupos de muestras estudiadas en forma de pastillas se les determinó la difusividad térmica mediante el método fotoacústico descrito anteriormente, con el objeto de comparar resultados con la técnica fotopiroléctrica, y estudiar la influencia de la porosidad además de los tratamientos térmicos.

	Pelet verde $3 \times 10^4$ Lb-f	Pelet verde $4 \times 10^4$ Lb-f	Pelet verde $5 \times 10^4$ Lb-f	Pelet trat. térm. 200°C	Pelet trat. térm. 450°C	Pelet trat. térm. 600°C	Pelet trat. térm. 700°C
Difusividad Térmica $\text{cm}^2/\text{seg}$	0.00354 $\pm 0.0003$	0.00333 $\pm 0.0003$	0.00313 $\pm 0.0003$	0.00383 $\pm 0.0003$	0.00611 $\pm 0.0006$	0.0103 $\pm 0.001$	0.0107 $\pm 0.001$
	Pelet trat. térm. 900°C	Pelet cocido Alta poro	Pelet cocido Med. poro	Pelet cocido Baja poro	Hematita Negra	Hematita Roja	Hematita Roja (UAQ)
Difusividad Térmica $\text{cm}^2/\text{seg}$	0.011 $\pm 0.001$	0.0151 $\pm 0.001$	0.0243 $\pm 0.002$	0.025 $\pm 0.001$	0.00297 $\pm 0.0003$	0.00213 $\pm 0.0001$	0.0025 $\pm 0.0002$

**Tabla 5.3 Difusividad térmica obtenida por medio de la técnica fotoacústica<sup>M</sup>.**

En la tabla 5.3, se muestran los valores del parámetro térmico deseado, y como se había descrito en la sección 4.3, se caracterizó además, los cortes hechos del pelet cocido desde la periferia hasta el centro del mismo (tabla 5.4).

<sup>M</sup> Las tres últimas muestras fueron donadas por Minerales, representaciones y químicos S.A. de C.V. y el laboratorio de química de la UAQ. Con el fin de obtener un valor de este mineral de hierro con alta pureza.

	Parte 1 superficie del pelet	Parte 2	Parte 3	Parte 4	Parte 5 Centro del pelet
Difusividad Térmica cm <sup>2</sup> /seg	0.01 ± 0.001	0.01 ± 0.001	0.0086 ± 0.0003	0.0088 ± 0.0005	0.0065 ± 0.0002

**Tabla 5.4 Difusividad térmica en pelet cocido (fotoacústica).**

#### 5.4 DETERMINACIÓN DE LA DIFUSIVIDAD TÉRMICA MEDIANTE LA TÉCNICA FOTOPIROELÉCTRICA

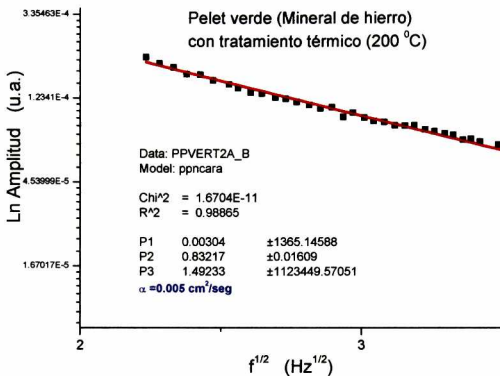


Figura 5.4 Ajuste normalizado en la obtención de la difusividad térmica (piroeléctrico).

En esta técnica se realizó un procedimiento similar en la forma de obtener los datos con relación a la técnica fotoacústica, solo que a través de las aproximaciones analíticas dadas en la sección 1.4.2. Normalizando y ajustando en el intervalo de 5 a 50 Hz.

La gráfica está dada por el logaritmo natural de la función (amplitud), contra la raíz de la frecuencia de corte del modulador mecánico. Y el ajuste de los datos experimentales se realizó con la aproximación correspondiente de la señal fotopiroeléctrica en el régimen térmicamente grueso, lo cual esencialmente al igual que en el caso fotoacústico, es un decaimiento exponencial con la frecuencia de modulación (figura 5.4).

	Pelet verde 1x10 <sup>3</sup> MPa	Pelet verde 1.4x10 <sup>3</sup> MPa	Pelet verde 1.8x10 <sup>3</sup> MPa	Pelet trat. térm. 200°C	Pelet trat. térm. 450°C	Pelet trat. térm. 600°C	Pelet trat. térm. 700°C
Difusividad Térmica Cm <sup>2</sup> /seg	0.0043 ± 0.0003	0.0046 ± 0.0003	0.0046 ± 0.0002	0.005 ± 0.0006	0.0056 ± 0.0001	0.0098 ± 0.0004	0.012 ± 0.001
	Pelet trat. térm. 900°C	Pelet cocido Alta poro	Pelet cocido Med. poro	Pelet cocido Baja poro			
Difusividad Térmica Cm <sup>2</sup> /seg	0.012 ± 0.003	0.015 ± 0.001	0.02 ± 0.001	0.02 ± 0.002			

**Tabla 5.5 Difusividad térmica obtenida por medio de la técnica fotopiroeléctrico<sup>N</sup>.**

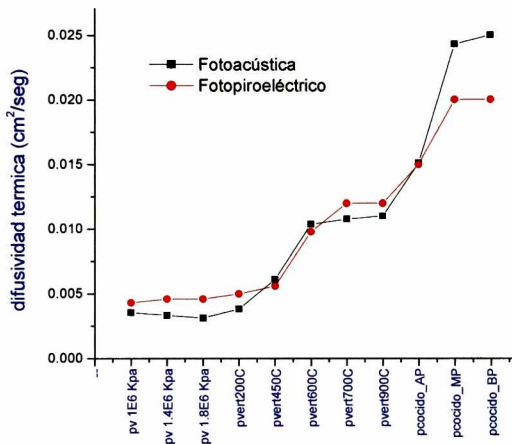
	Parte 1 superficie del pelet	Parte 2	Parte 3	Parte 4	Parte 5 Centro del pelet
Difusividad Térmica cm <sup>2</sup> /seg	0.015 ± 0.001	0.012 ± 0.002	0.0093 ± 0.0006	0.0079 ± 0.0001	0.0058 ± 0.0001

**Tabla 5.6 Difusividad térmica en pelet cocido (fotopiroeléctrico).**

<sup>N</sup> Al igual que en Fotoacústica, el valor de  $\alpha$  está dado en función de  $\alpha = \alpha_1 + \Delta\alpha$  donde  $\alpha_1$  es el valor numérico obtenido de las aproximaciones analíticas, y  $\Delta\alpha = \frac{\partial\alpha}{\partial p_2} \Delta p_2 + \frac{\partial\alpha}{\partial l} \Delta l$ , el margen de error obtenido.



Los resultados comparativos de ambas técnicas fototérmicas se muestran en la figura 5.5, en donde podemos apreciar la evolución de la difusividad térmica del mineral de hierro en el perfil de temperatura representativo en su etapa de cocimiento.



**Figura 5.5** Comparación de la difusividad térmica en las técnicas fototérmicas empleadas en diferentes muestras (pelet verde sometido a  $1 \times 10^6$ ,  $1.4 \times 10^6$  y  $1.8 \times 10^6$  KPa, con tratamiento térmico 200 °C, 450 °C, 600 °C, 700 °C, 900 °C y pelet cocido de alta, media y baja porosidad).

En estos resultados obtenidos, mostrados en la gráfica de la figura 5.5, se puede observar un cambio relativo de hasta un orden de magnitud en la difusividad térmica

de las muestras de los extremos. En el capítulo 6 se da una explicación de los fenómenos ocurridos durante este proceso. Por otra parte ambas técnicas arrojan valores muy cercanos de la difusividad térmica del material analizado y muestran el mismo comportamiento en la evolución de la difusividad térmica de este mineral.

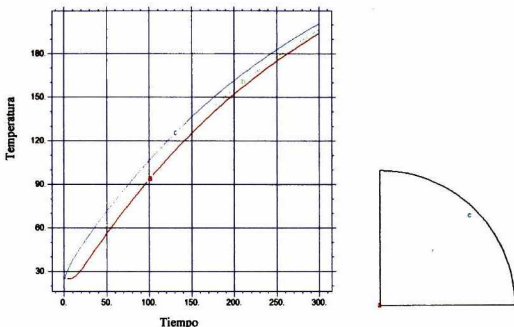
## 5.5 ESTIMACIÓN DE TIEMPOS DE TERMALIZACIÓN

De los resultados obtenidos de difusividad térmica ( $\alpha$ ) por medio de las técnicas de fotoacústica y fotopiroeléctrico, se realizaron cálculos numéricos del proceso de termalización de pelets con diferentes tratamientos y que presentan diferentes valores de difusividad térmica, considerando las mismas condiciones de frontera.

Estos resultados fueron obtenidos por medio del software Flex PDE; utilizando en el proceso de cálculo los valores obtenidos de difusividad térmica (pelet verde, tratado térmicamente a 600 °C y pelet cocido), con la finalidad de observar el comportamiento de termalización, debido a la diferencia en los valores de sus respectivas difusividades térmicas.

Para la realización de estos cálculos, se resolvió de manera numérica la ecuación de difusión de calor en dos dimensiones bajo las siguientes suposiciones: temperatura inicial del pelet, temperatura ambiente 25 °C, temperatura externa al pelet 300 °C (cte.), la difusividad térmica del pelet uniforme y tomada de los resultados experimentales del fotopiroeléctrico y un pelet con geometría circular ideal.

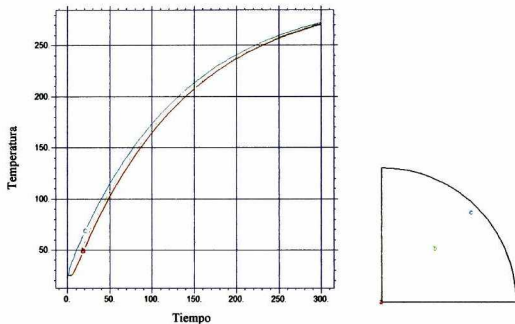
Las gráficas 5.6-5.8 muestran el comportamiento del proceso de termalización en tres diferentes tipos de pelet (pelet verde, pelet tratado a 600 °C y pelet cocido). Este proceso se realiza en puntos representativos del pelet, uno cercano al centro del pelet, otro a la mitad de su valor radial y uno más hacia la periferia del pelet.



**Figura 5.6 Simulación gráfica del proceso de termalización en un pelet verde partiendo de temperatura ambiente con una difusividad térmica de  $0.0043 \text{ cm}^2/\text{seg}$ .**

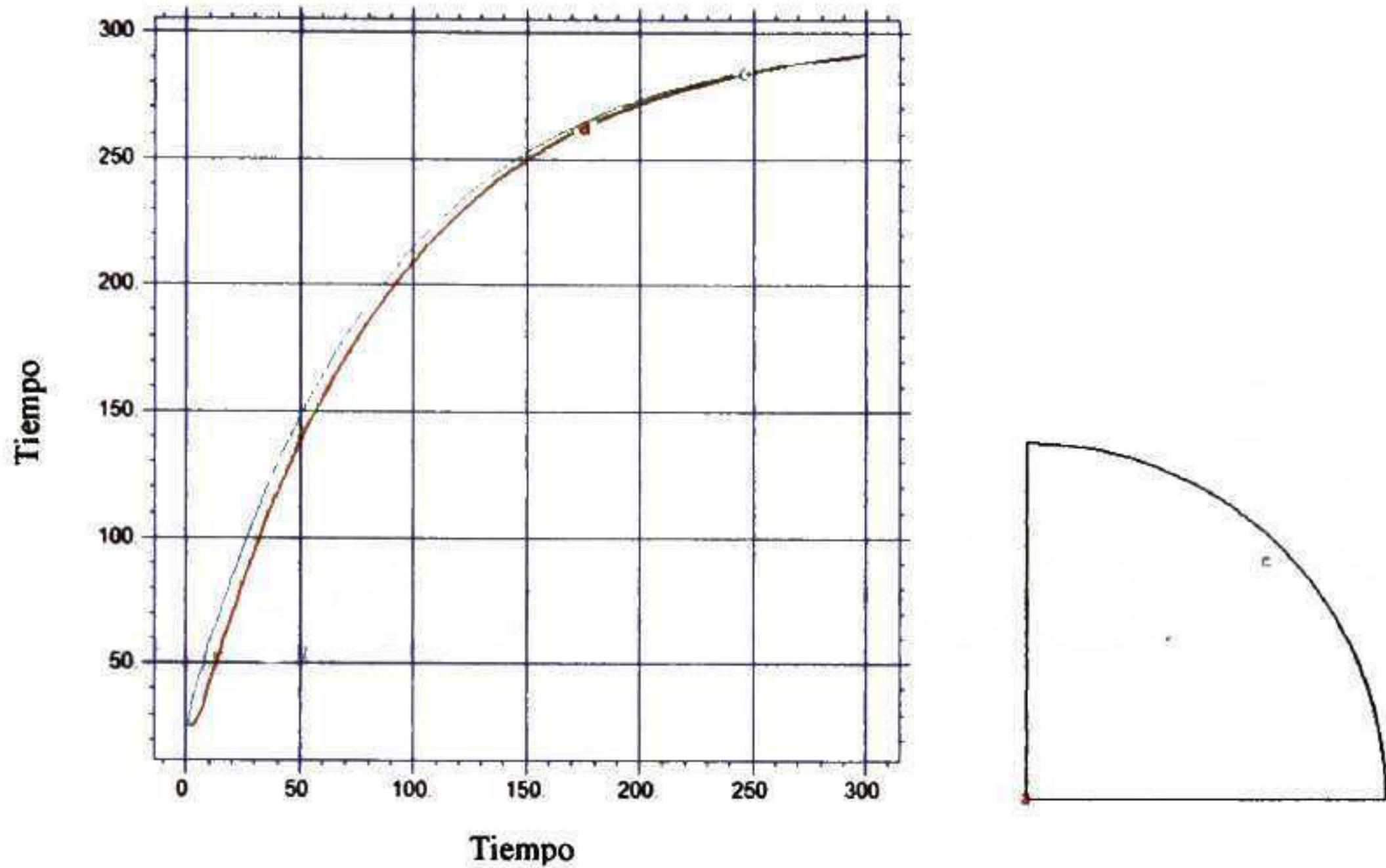
Las gráficas muestran la evolución de la temperatura en los puntos antes mencionados hasta un tiempo de 300 segundos, tiempo suficiente para observar el cambio en cada una de las muestras y su rapidez de alcanzar su equilibrio térmico.

Como se puede apreciar de las figuras 5.6 y 5.7, incluso a los 300 segundos, la temperatura alcanzada por los pelets aún está por debajo de los alrededores, aproximadamente  $190 \text{ }^\circ\text{C}$  en el caso del pelet verde, y unos  $260 \text{ }^\circ\text{C}$  en el pelet tratado térmicamente a  $600 \text{ }^\circ\text{C}$ . En cambio el pelet cocido que presenta una difusividad térmica mayor, se encuentra muy cercano de la temperatura de los alrededores.



**Figura 5.7 Simulación gráfica del proceso de termalización en un pelet tratado térmicamente a 600 C partiendo de una temperatura ambiente y una difusividad térmica de  $0.0098 \text{ cm}^2/\text{seg}$ .**

Este cálculo sencillo nos permite visualizar de manera gráfica, la influencia muy marcada en los tiempos de termalización que tienen los valores de difusividad térmica.



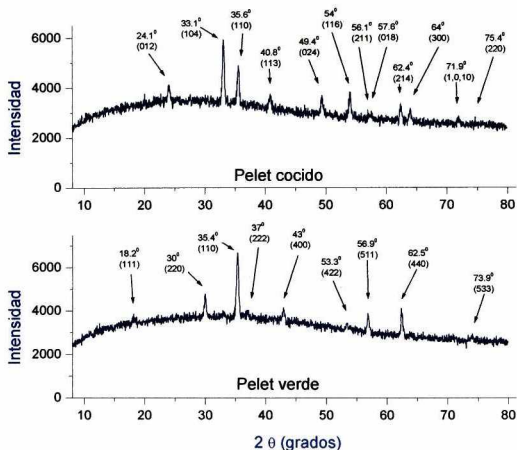
**Figura 5.8 Simulación gráfica del proceso de termalización en un pelet cocido partiendo de temperatura ambiente con una difusividad térmica de  $0.015 \text{ cm}^2/\text{seg}$ .**

## 5.6 DIFRACCIÓN DE RAYOS X

Con la ayuda de la técnica de difracción de rayos X, se obtienen los resultados de las diferentes fases encontradas en el mineral de hierro a partir del pelet verde en un perfil de temperaturas características dentro del cocimiento del pelet a saber (pelet verde,  $200 \text{ }^\circ\text{C}$ ,  $450 \text{ }^\circ\text{C}$ ,  $600 \text{ }^\circ\text{C}$ ,  $700 \text{ }^\circ\text{C}$  y pelet cocido a  $1200 \text{ }^\circ\text{C}$ ).

Los principales resultados obtenidos a través de esta técnica, son tres diferentes fases de las cuales dos de ellas, las más importantes, se ubican en los extremos del perfil de temperatura del mineral de hierro. En el pelet verde, se encuentra la fase de mineral de hierro de tipo magnetita ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ), necesaria para la obtención del concentrado del mineral de hierro durante la extracción, haciéndose uso de sus

propiedades magnéticas, y en el pelet cocido localizamos el mineral de hierro en su fase de tipo hematita ( $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>), la cual corresponde al estado más alto de oxidación del Hierro.



**Figura 5.9** Difractogramas comparativos y planos principales de pelet verde (magnetita) y pelet cocido (hematita).

La figura 5.9 muestra los difractogramas obtenidos del mineral de hierro verde y cocido (magnetita y hematita), en donde se pueden apreciar las intensidades de los picos de difracción característicos de las fases, los planos cristalográficos y la relación de algunos de ellos.

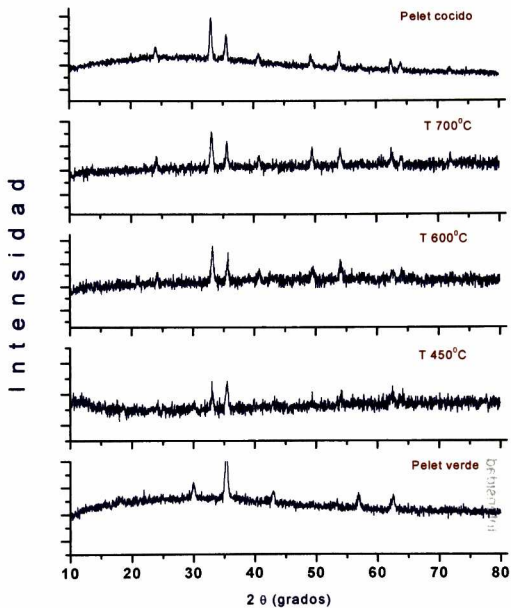


Figura 5.10 Resultados comparativos por medio de DR-X en relación al proceso de cocimiento.

Los difractogramas obtenidos durante el perfil de temperatura dado a nuestro grupo de pastillas, nos muestra la evolución de las diferentes fases en pelet verde, con tratamiento térmico a 450 °C, 600 °C, 700 °C y por último el pelet cocido (figura 5.10). Esto nos muestra los cambios en las intensidades, planos principales y por su tratamiento térmico el cambio en el tamaño de grano, el cual se expone más adelante.

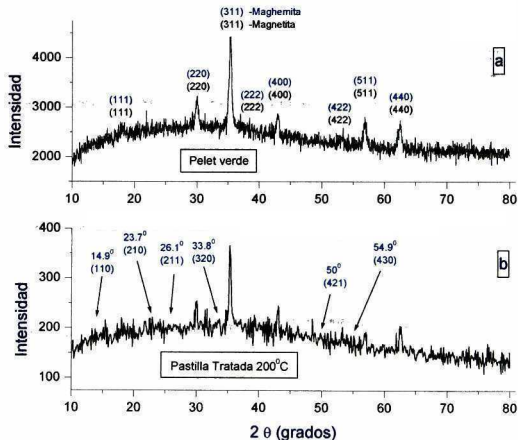


Figura 5.11 Difractograma comparativo en pelet verde (magnetita) y pelet con tratamiento térmico 200 °C (maghemita).

Otra fase del mineral de hierro encontrada en conjunto con la fase magnetita a través de la técnica de difracción de rayos X, es la de tipo maghemita ( $\gamma$ - $\text{Fe}_2\text{O}_3$ )



cuya estequiometría es igual a la de la hematita pero con simetría cúbica, similar a la de la magnetita, la cual se presenta en pastillas con un tratamiento térmico de 200 °C.

El difractograma de la maghemita en comparación del difractograma obtenido de la magnetita, muestra una afinidad descrita en la sección 3.2.3, la cual es comparada en la figura 5.11. Donde en el difractograma de la parte superior (a), obtenida del pelet verde, se puede observar la analogía de planos obtenidos en ambas fases.

En la parte inferior (b), la cual muestra el difractograma correspondiente a la fase de maghemita se muestran los demás planos cristalográficos de esta muestra, los cuales no pertenecen a la fase magnetita.

	Planos principales ( )	Distancia interplanar (Å)		Planos principales ( )	Distancia interplanar (Å)		Planos principales ( )	Distancia interplanar (Å)
M	1 1 1	4.8479	H	0 1 2	3.6855	M	1 1 0	5.9180
A	2 2 0	2.9688	E	1 0 4	2.7028	A	1 1 1	4.8220
G	3 1 1	2.5318	M	1 1 0	2.5190	G	2 1 0	3.7400
N	2 2 2	2.4240	A	1 1 3	2.2084	H	2 1 1	3.4110
E	4 0 0	2.0992	T	0 2 4	1.8428	E	2 2 0	2.9530
T	4 2 2	1.7140	I	1 1 6	1.6966	M	3 1 1	2.5177
I	5 1 1	1.6160	T	0 1 8	1.6014	I	2 2 2	2.4119
T	4 4 0	1.4844	A	2 1 4	1.4873	T	4 0 0	2.0886
A	5 3 3	1.2805		3 0 0	1.4543	A	4 2 2	1.7045
				1 0 10	1.3133		5 1 1	1.6073
							4 4 0	1.4758
							5 3 3	1.2730

**Tabla 5.7 Principales distancias interplanares del mineral de hierro.**

Con respecto a los planos encontrados en las diferentes fases presentes en este trabajo, también se recopilaron las distancias interplanares principales.

La tabla 5.7, nos da una breve referencia de las distancias interplanares encontradas en las distintas fases del mineral de hierro, de acuerdo a los datos obtenidos por la técnica de difracción de rayos X.

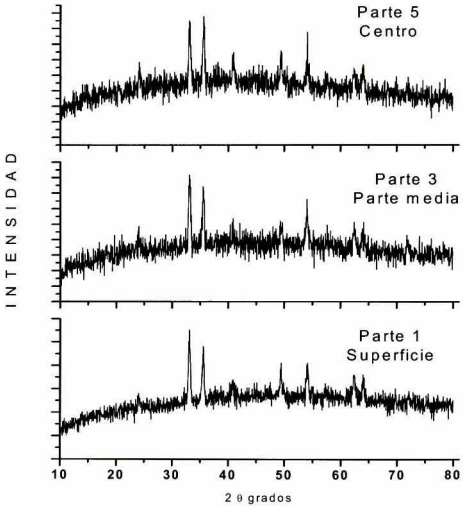


Figura 5.12 Difractogramas realizados a diferentes profundidades del pelet cocido.

La figura 5.12, muestra los diferentes difractogramas realizados a un pelet cortado en 5 secciones, desde la superficie (1) hasta el centro del mismo (5). Donde se puede observar la disminución de la intensidad en el plano (110) situado a 35.6 grados, entre otros.

Igualmente que se obtuvieron los planos interplanares, se determinó el tamaño de las áreas cristalinas, denominadas comúnmente como tamaño de grano en el conjunto de muestras caracterizadas por difracción de rayos X, utilizando la fórmula de Scherrer mostrado en la sección 2.2.

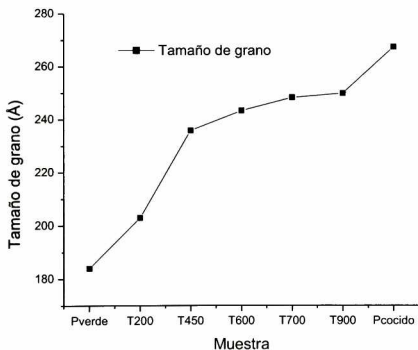


Figura 5.13 Tamaño de grano en muestras de mineral de hierro.

En la figura 5.13 podemos apreciar la evolución del tamaño de grano debido al tratamiento térmico del mineral de hierro, donde se observa un crecimiento del mismo de aproximadamente 30 Å entre la muestra tratada a 450 °C y el pelet cocido a 1200 °C.

Esta gráfica nos muestra claramente como el efecto de la temperatura además de promover la transición estructural de magnetita a hematita, también promueve dentro de las partículas de mineral, el crecimiento de las zonas cristalinas de la hematita.

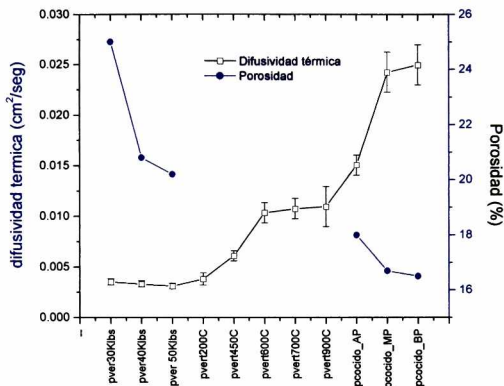
## **5.7 DIFUSIVIDAD TÉRMICA EN FUNCIÓN DE LA POROSIDAD**

La difusividad térmica es el parámetro más importante en este trabajo, sin menospreciar los diferentes parámetros físicos, químicos y mecánicos obtenidas en la caracterización del material estudiado.

La porosidad como se planteó en la sección 5.2, es trascendental en los futuros procesos a los que se tiene destinado el pelet cocido, como lo es la reducción, pero también es básico en el proceso de cocimiento.

Las figuras 5.14 y 5.15 muestran el comportamiento de la difusividad térmica obtenida por las técnicas fotoacústica y fotopiroeléctrica respectivamente, así como de la porosidad aparente obtenida en la serie de muestras estudiadas.

Es casi nulo obtener datos de difusividad térmica de mineral de hierro, del cual solo tenemos valores de la hematita<sup>49</sup> con un valor de  $\alpha = 0.00175$ , el cual es muy similar al obtenido en este trabajo.



**Figura 5.14 Difusividad térmica en función de la porosidad por la técnica fotoacústica.**

Como puede observarse de estas figuras, siguen un comportamiento opuesto, esto es, la difusividad térmica se incrementa con la presión con la que se preparan las pastillas, además se incrementa con el aumento en la temperatura a la cual se someten estas pastillas hasta llegar al pelet cocido. En cambio la porosidad, disminuye con la presión y con la temperatura de tratamiento de las muestras.

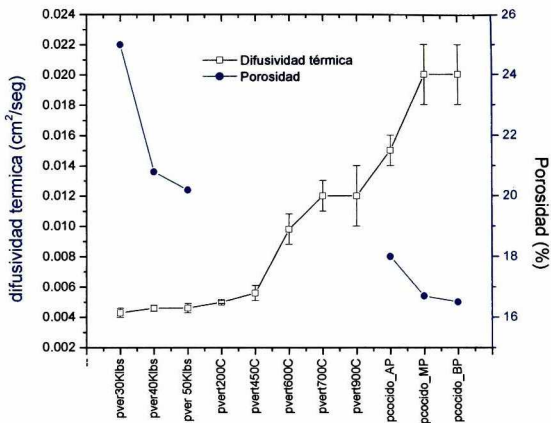


Figura 5.15 Difusividad térmica en función de la porosidad por la técnica fotopiroeléctrica.

## 5.8 DIFUSIVIDAD TÉRMICA EN FUNCIÓN DE LA ZONA RADIAL EN EL PELET COCIDO

Como ya se ha notado anteriormente, mediante los patrones de difracción de rayos X, existen diferencias sustanciales en cuanto a la estructura cristalina de la fase hematita del pelet cocido, dependiendo de la zona analizada en función de la distancia radial al centro del pelet. Estas diferencias microestructurales, también se ven reflejadas en los valores de difusividad térmica.

La figura 5.16 muestra el comportamiento de la difusividad térmica de muestras de 300  $\mu\text{m}$  de grosor, tomadas de la periferia al centro del pelet, separadas por una distancia de aproximadamente 1.5 mm. Como puede observarse de esta gráfica, la difusividad térmica es menor en zonas más cercanas al centro del pelet, y en estas zonas aún cuando el mineral se ha transformado a su fase hematita, la calidad cristalina es menor respecto a las zonas de la superficie, de acuerdo a los resultados previamente analizados por difracción de rayos-X.

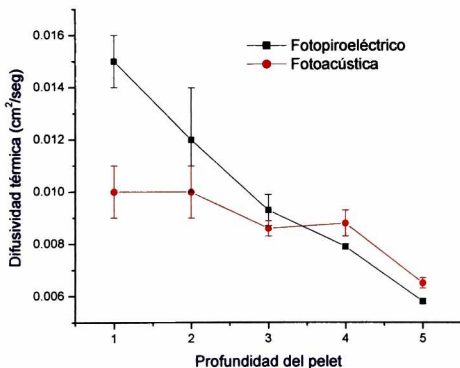


Figura 5.16 Difusividad térmica en función de la profundidad del pelet cocido. Siendo el número 1 la superficie del pelet y 5 el centro del mismo.

## 5.9 MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE BARRIDO AMBIENTAL

Como se mencionó en la sección 2.6, la microscopia electrónica de barrido es una herramienta importante en la adquisición de imágenes además de la caracterización en la composición química elemental mediante espectroscopia de energía dispersa.

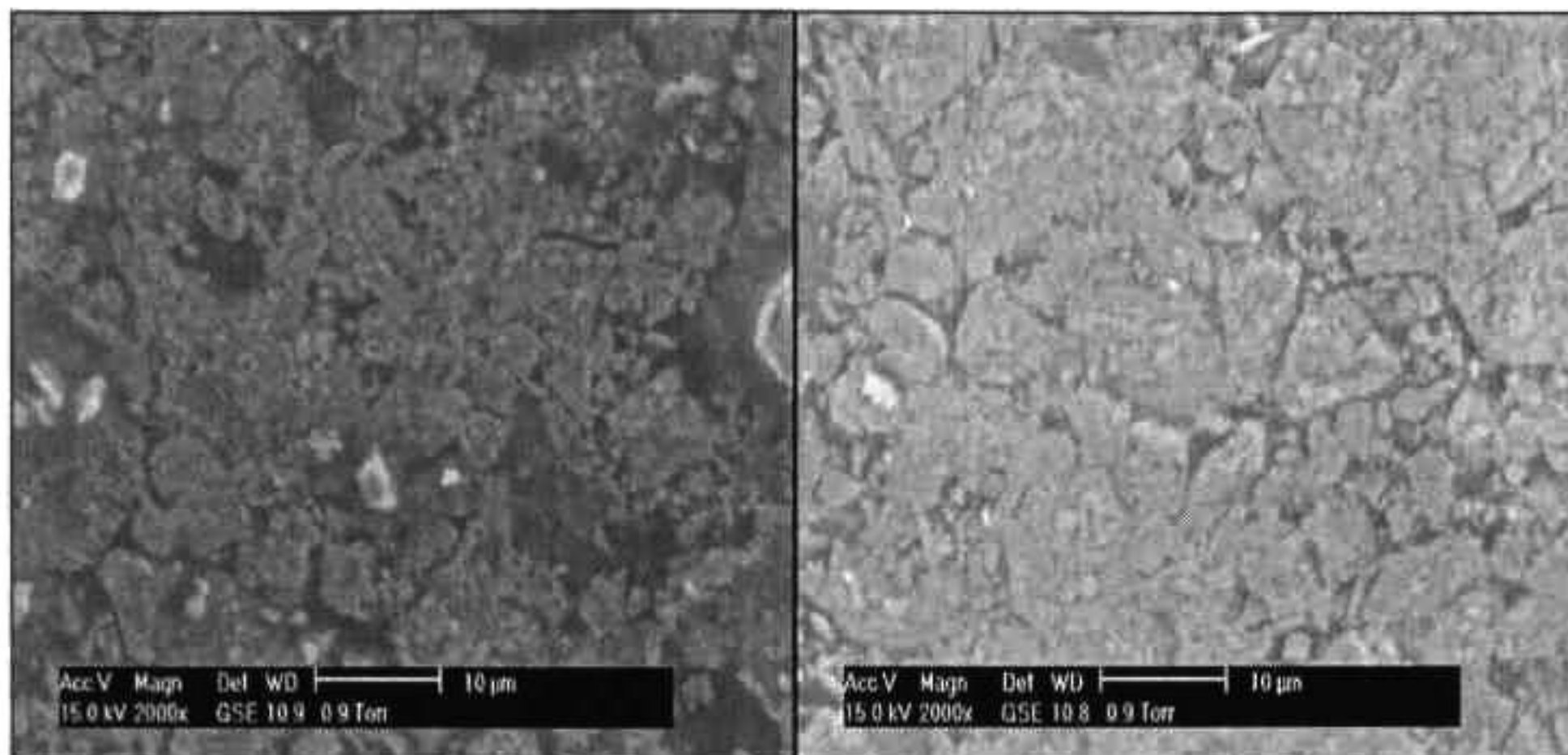


**Figura 5.17** Pastillas de mineral de hierro en pelet verde (izquierda) y tratada a 450 °C (derecha).

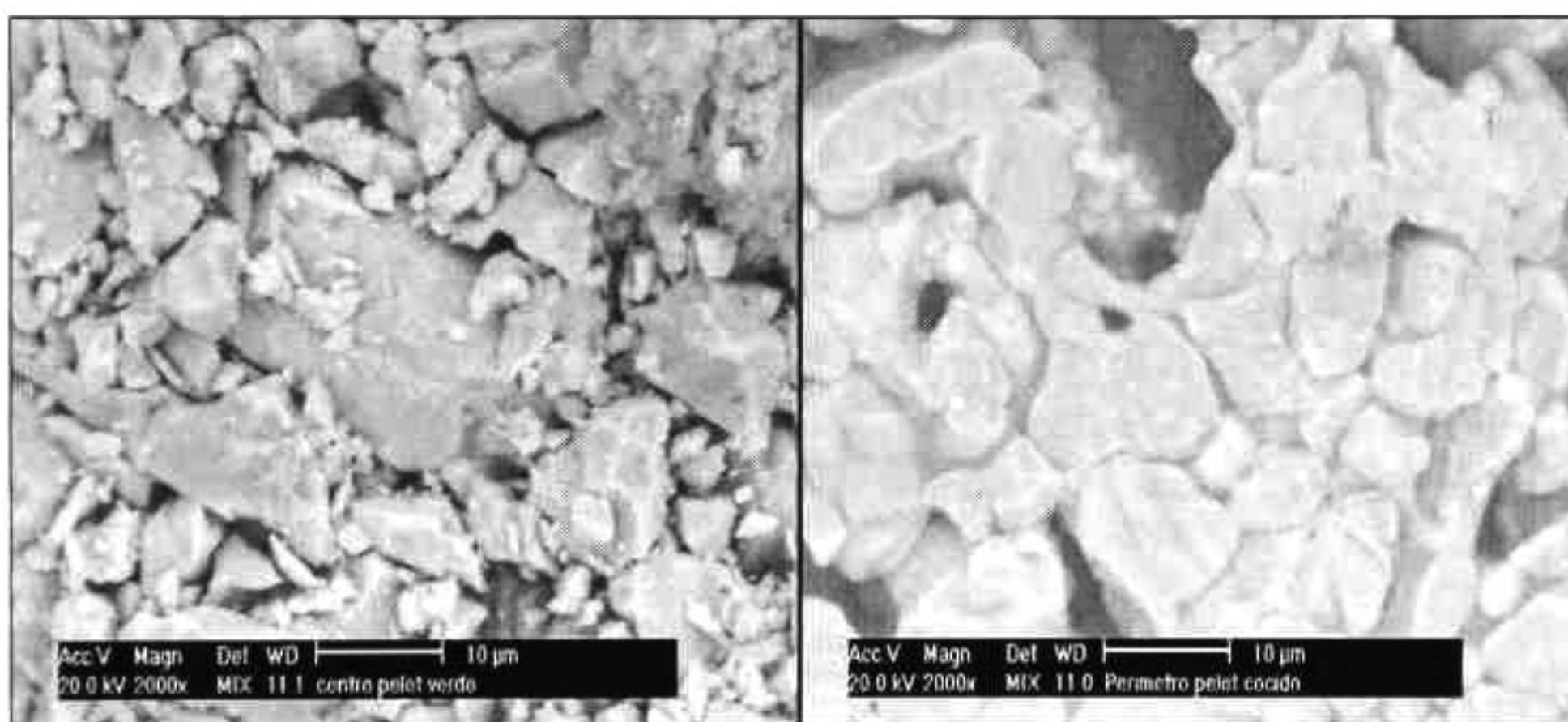
Utilizamos esta herramienta para realizar un estudio morfológico, mineralógico y composicional en los pelets tratados térmicamente a diferentes temperaturas representativas del proceso de cocimiento del mineral de hierro.

En las figuras 5.17 y 5.18 se muestra la evolución morfológica de un área de aproximadamente  $50 \times 50 \mu\text{m}^2$  de pelet verde y tratado a 450 °C, 600 °C y 700 °C. En ellas se puede observar la incorporación de granos pequeños del concentrado a partículas de mayor tamaño.





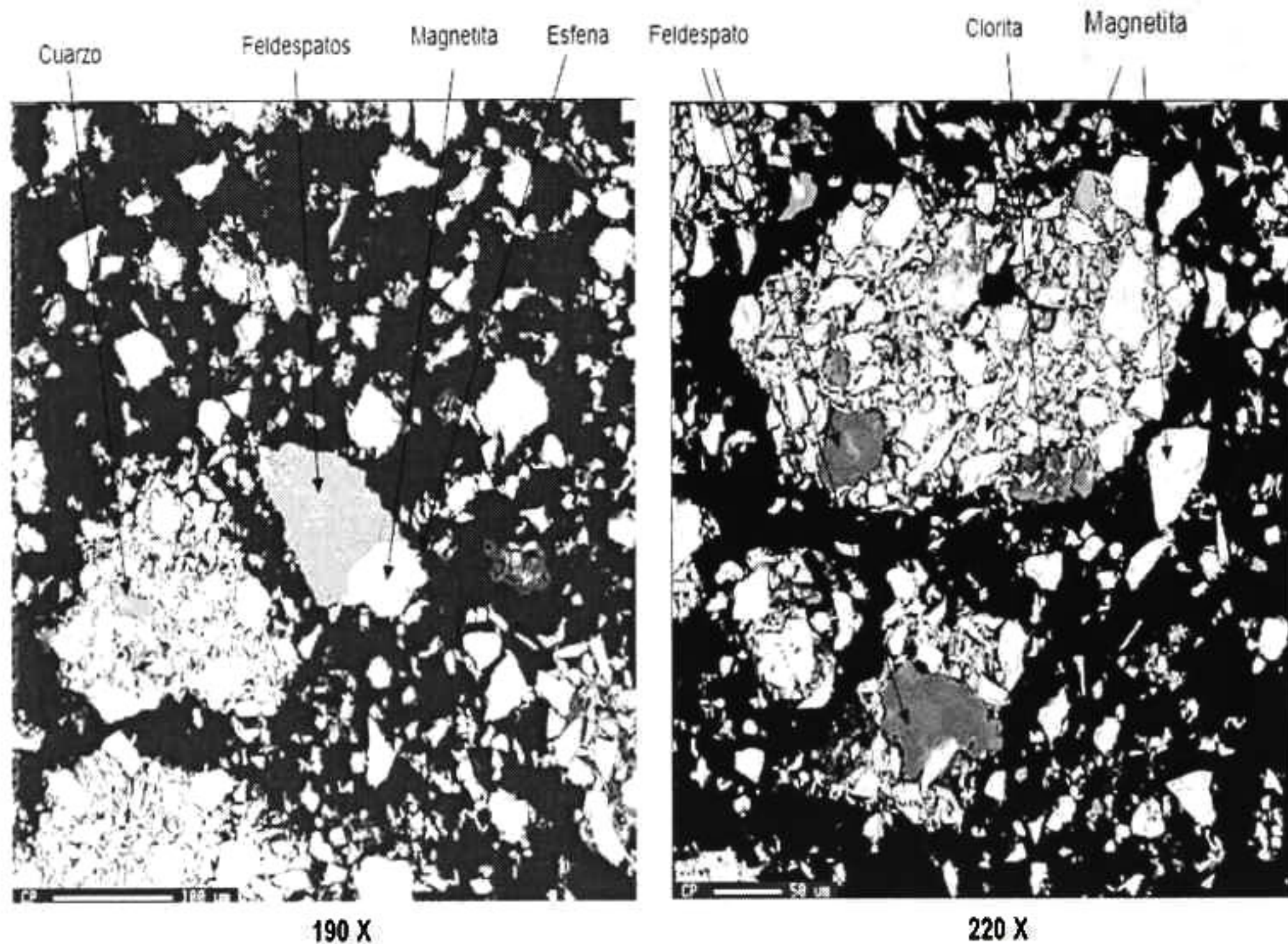
**Figura 5.18** Pastillas de mineral de hierro tratadas a 600 y 700 °C respectivamente.



**Figura 5.19** Corte en pelet verde y cocido vistos a 2000 X respectivamente. En estas se observan la homogeneidad obtenida en el pelet cocido al ser sometida al cocimiento.

Este efecto de coalescencia se observa muy bien en la figura 5.19, donde se muestra una micrografía de pelet verde y de un pelet cocido; en éste último se observa claramente como las partículas individuales se enlazan entre si a través de

una interdifusión, lo cual forma un agregado con uniones continuas, rodeando zonas vacías que constituyen la porosidad del pelet.

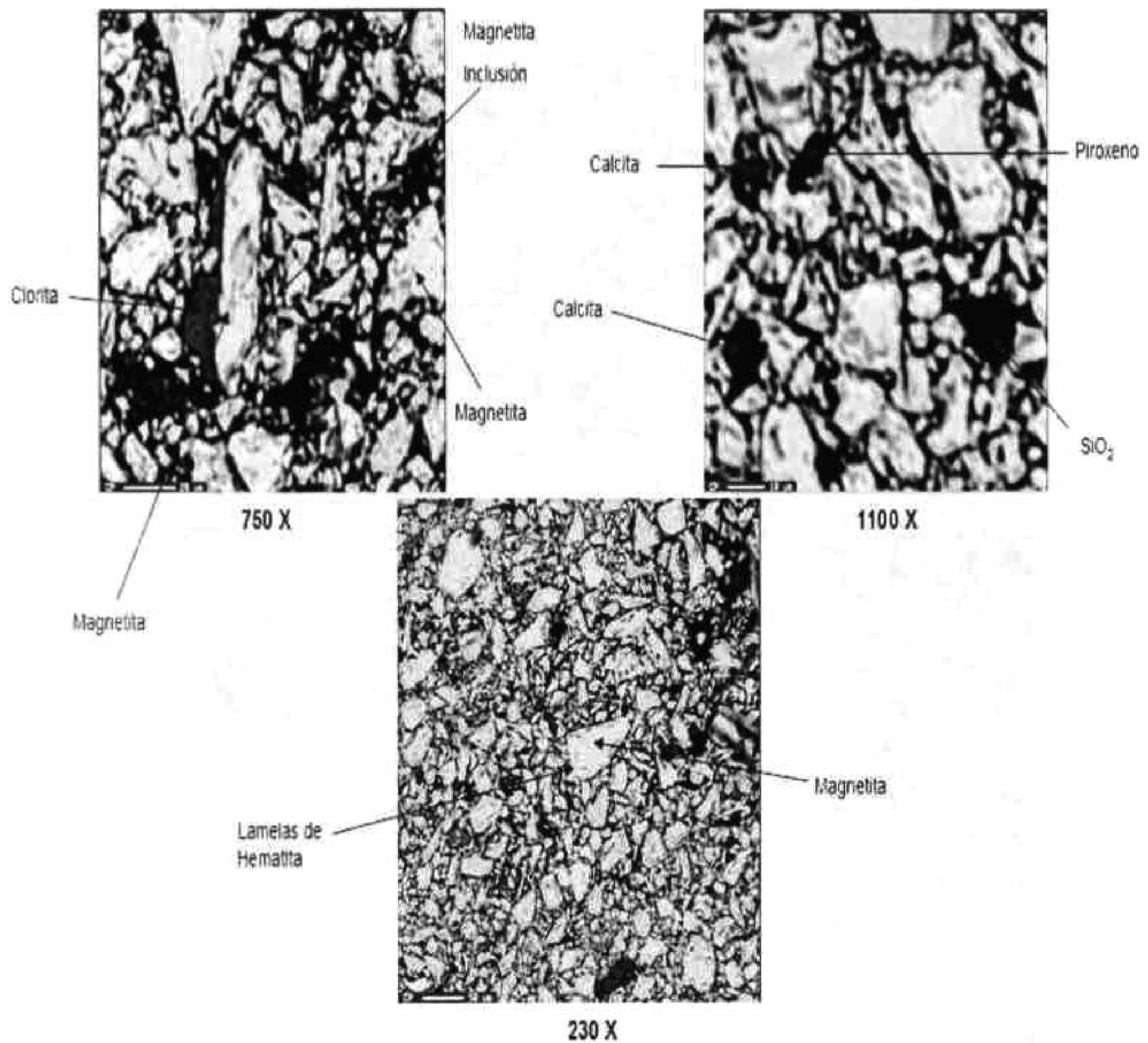


**Figura 5.20 Pelet verde**

Mediante la microsonda de espectroscopia de energía dispersa, se realizó un análisis mineralógico de los pelets tratados a las diferentes temperaturas ya mencionadas.

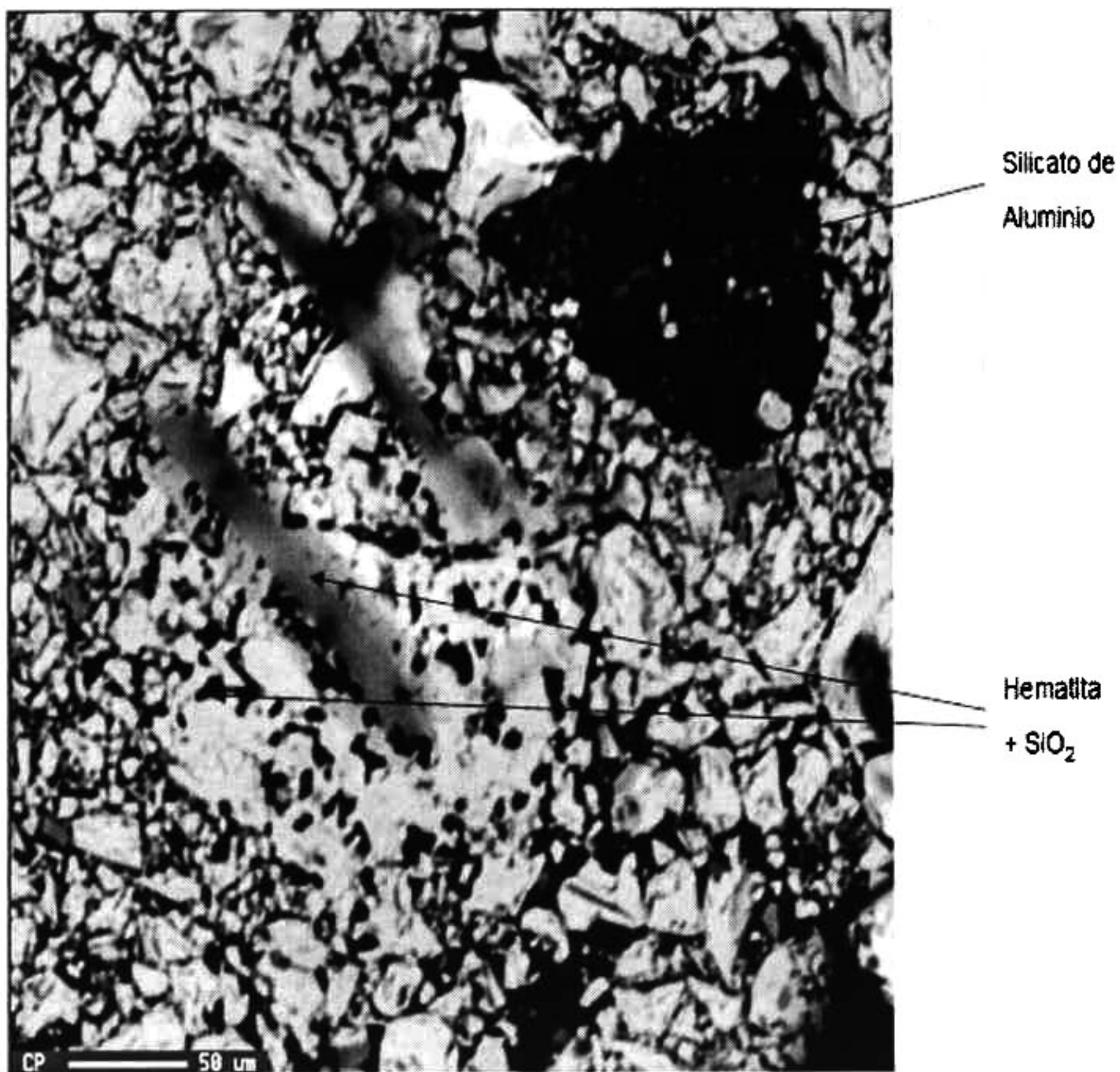
En las figuras 5.20 5.24, se muestra la identificación de los diferentes minerales encontrados en cada una de las muestras analizadas.

La figura 5.20 muestra toda la variedad de minerales que acompañan al concentrado de magnetita que constituyen el pelet verde, los cuales con el procesamiento térmico algunos de ellos desaparecen, sin embargo un buen número de minerales permanecen intactos.



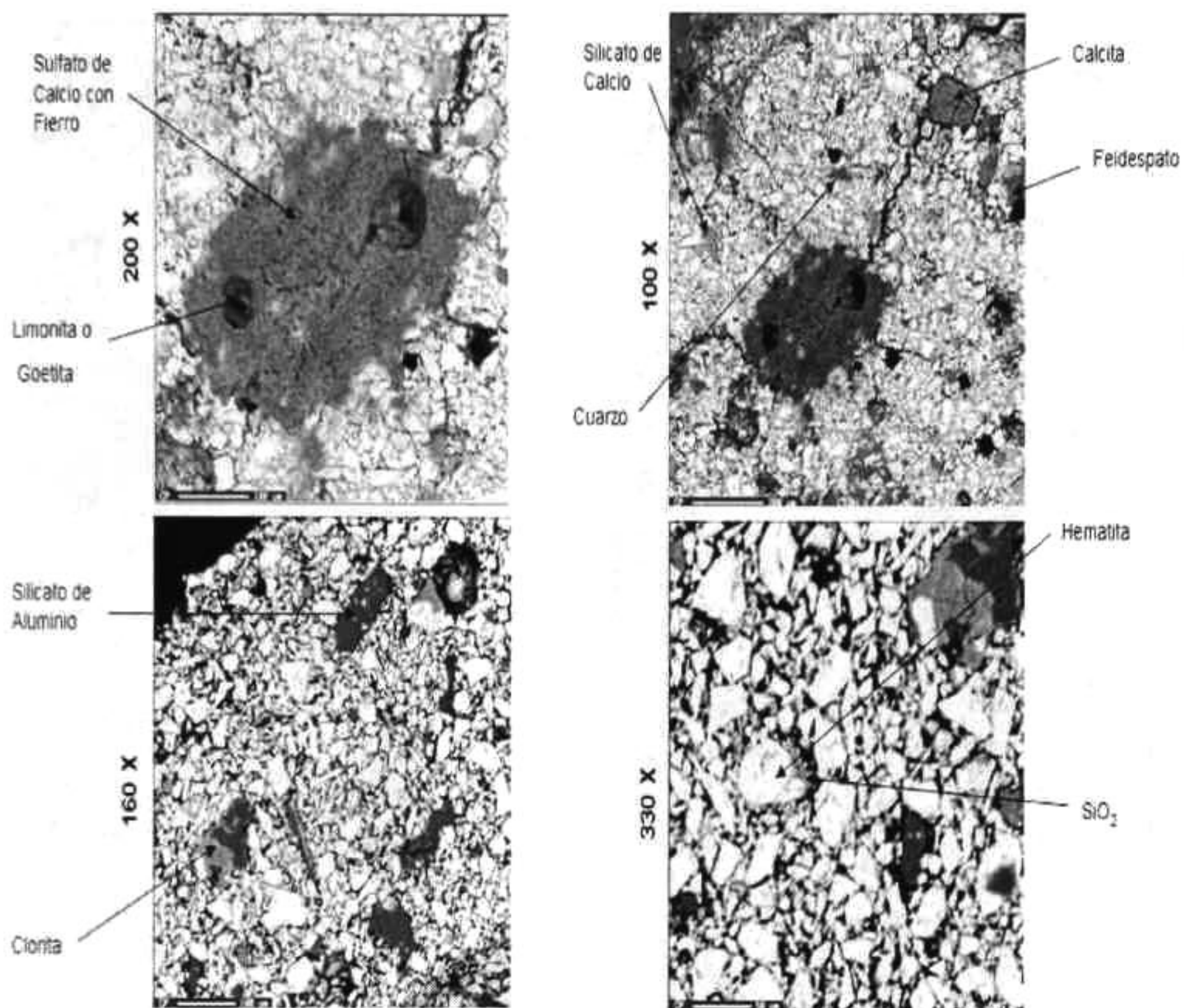
**Figura 5.21 Pelet verde tratado térmicamente a 450 °C**

Así al llegar al pelet cocido se observan algunos minerales como el Apatito, Feldespato, Silicato de Aluminio y Clorita, además de la constitución mayoritaria de hematita, sin embargo a temperaturas menores en torno a 750 °C, se observa la presencia de algunos sulfatos y silicatos de calcio, a 450 °C se observa la presencia de calcita y dentro de la partícula de magnetita se observan lamelas de hematita.

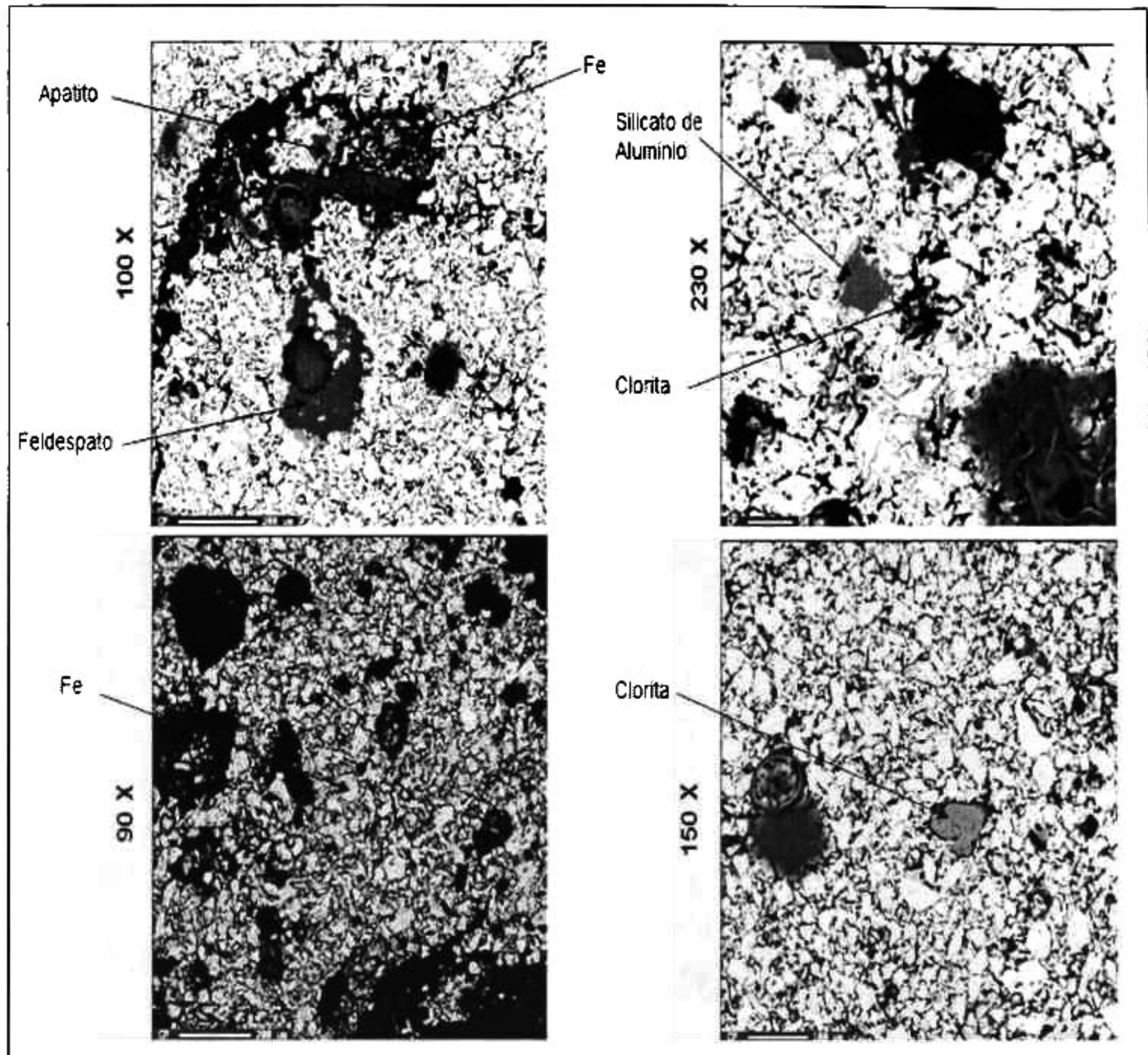


270 X

Figura 5.22 Pelet verde tratado térmicamente a 600 °C



**Figura 5.23 Pelet verde tratado térmicamente a 700 °C**



**Figura 5.24 Pelet cocido**

Adicionalmente a la identificación mineralógica realizada, también se hizo un análisis químico elemental en un área de aproximadamente  $300\mu\text{m}^2$ , de las diferentes muestras estudiadas. Este análisis nos proporciona una concentración promedio de los elementos presentes en el pelet tratado a diferentes temperaturas.

Estos resultados que muestran la evolución de la concentración de elementos en el pelet en función de la temperatura de procesamiento, se muestran en la tabla 5.9.

Magnetita	$Fe_3O_4$
Hematita	$\alpha-Fe_2O_3$
Pirrotita	$Fe_{1-x}S$
Clorita	$MgAl(Si,Al)O_{10}(OH)_2$
Calcita	$CaCO_3$
Espinel	$MgAl_2O_4$
Apatito	$Ca_5(PO_4)_3(F,Cl)$
Esfena	$CaTiSiO_5$
Cuarzo	$SiO_2$
Feldespato	$K,Na(AlSi_3O_8)$ $Ca(Al_2Si_2O_8)$

**Tabla 5.8** Minerales presentes encontrados en pelets de mineral de hierro

	O	Mg	Al	Si	Fe	Ca	S
verde	24.57	0.71	0.83	2.34	70.24	0.52	0.24
Tratada 450 °C	24.09	0.43	0.84	4.51	69.69	0.55	0.29
Tratada 600 °C	24.37	1.06	1.69	3.8	60.84	0.36	
Tratada 700 °C	25.06	1.9	1.86	5.48	64.14	0.76	0.22
Cocido	23.91	0.58	0.85	1.82	71.87	0.71	0.1

**Tabla 5.9** Relación de composición en peso de los principales elementos presentes en el pelet desde su etapa en verde hasta cocido.

Como puede observarse de la tabla anterior, el Azufre y el Magnesio presentan una disminución apreciable al aumentar la temperatura de procesamiento, sin embargo el Calcio presenta un ligero incremento en concentración, que de acuerdo al análisis mineralógico, éste se encuentra formando aluminosilicatos o apatito (fosfatos).

## 5.10 ESPECTROSCOPIA INFRAROJO Y ESPECTROSCOPIA RAMAN

A través de la técnica de espectroscopia infraroja se caracterizó la muestra de aglomerante, con el fin de identificar los grupos funcionales que la componen y también caracterizar mediante esta técnica el pelet de mineral de hierro verde, el mineral de hierro cocido y la muestra de hematita de alto grado de pureza.

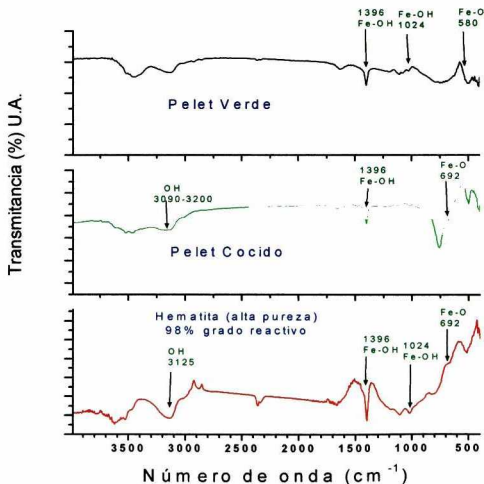


Figura 5.25 Espectros comparativos del pelet de mineral de hierro verde, cocido y hematita de alta pureza por medio de la espectroscopia de infrarojo.



Los resultados obtenidos de las fases del mineral de hierro son similares, teniendo la diferencia de que en la fase de tipo magnetita se observa una banda en torno de  $580\text{ cm}^{-1}$ , asociada al enlace Fe-O en esta fase. La hematita presenta bandas en torno de  $692$ ,  $1024$  y  $1396\text{ cm}^{-1}$ , por lo cual se puede comprobar la diferencia entre ellas (figura 5.25).

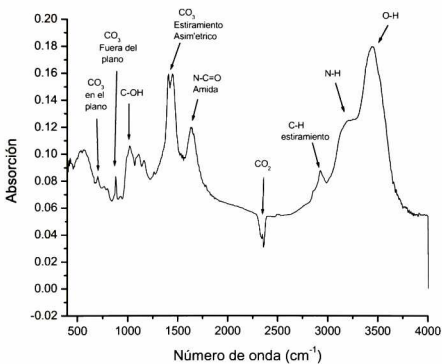


Figura 5.26 Espectro comparativo del aglomerante (poli-acrilamida) utilizado en el proceso de peletización.

En el aglomerante utilizado (poli-acrilamida), se pueden observar la variedad de compuestos que lo forman. En la figura 5.26 se hacen notar los compuestos principales que conforman este tipo de material, en el cual se observa la presencia de carbonatos, así como de los grupos amida, NH, OH y CH, ya que según información del proveedor consta de una combinación de poli-acrilamidas y carbonatos de Na.<sup>50</sup>

Por medio de la espectroscopia Raman se observaron las diferentes fases de mineral de hierro encontradas anteriormente por la técnica de difracción de rayos X, confirmando la aparición de las tres diferentes fases del mineral de hierro, durante el proceso de cocimiento.

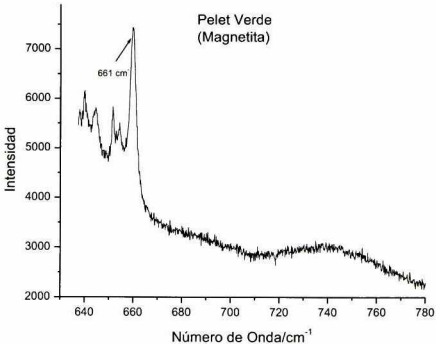


Figura 5.27 Espectro de pelet de mineral de hierro verde obtenido por medio de la espectroscopia Raman.

De acuerdo con los datos reportados recientemente en la literatura<sup>51</sup> acerca de espectros Raman de las diferentes fases del mineral de hierro. En la magnetita ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ) son observadas principalmente solo las bandas a  $300$ ,  $532$  y  $661\text{ cm}^{-1}$ , siendo esta última la más intensa. La figura 5.27 muestra claramente la banda a  $661\text{ cm}^{-1}$  con la cual se corrobora la fase tipo magnetita presente en el pelet de mineral de hierro verde.<sup>51</sup>

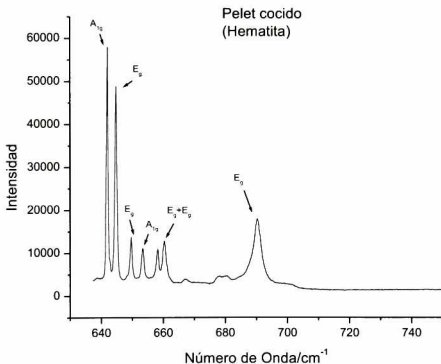


Figura 5.28 Espectro de pelet de mineral de hierro cocido obtenido por medio de la espectroscopia Raman.

Por otro lado en el espectro obtenido del pelet cocido de mineral de hierro, se observan las siete líneas fonónicas de la hematita esperadas en el espectro Raman (figura 5.28).<sup>52</sup>

La maghemita ( $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ) observada anteriormente por difracción de rayos X en pastillas de mineral de hierro tratadas a 200 °C, es corroborada por medio de la espectroscopia Raman, donde el espectro Raman de la maghemita puede ser identificado por sus tres anchas bandas alrededor de 300, 500 y 700  $\text{cm}^{-1}$ , no presentadas en otro espectro de óxidos de hierro (figura 5.29).<sup>51</sup>

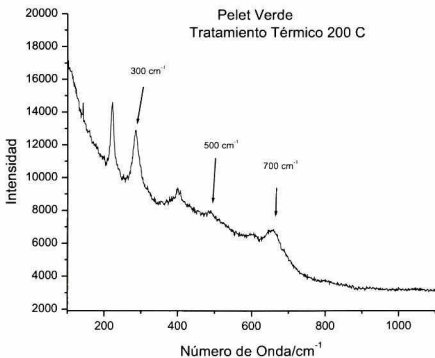


Figura 5.29 Espectro de pelet de mineral de hierro tratado a 200 °C obtenido por medio de la espectroscopia Raman.

## 5.11 RESULTADOS ADICIONALES

Dentro de los parámetros mecánicos importantes a evaluar en los pelets está la resistencia a la compresión, de acuerdo a los datos obtenidos en la bibliografía de algunos trabajos el pelet de mineral de hierro cocido soporta una carga máxima de alrededor de 350 kilogramos fuerza (~3500 Newtons), por lo cual se optó por llevar a un conjunto de pelets verdes a diferentes tratamientos térmicos hasta llegar a la temperatura deseada, obteniendo un perfil de resistencia a la compresión mostrado en la figura 5.30.

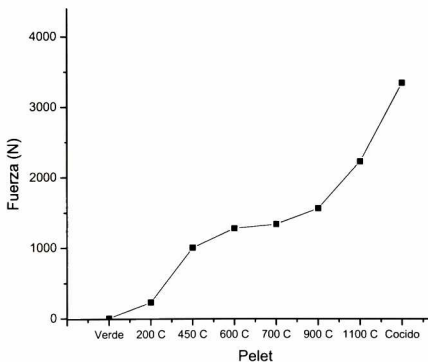


Figura 5.30 Prueba de resistencia a la compresión de los diferentes pelets.

Durante el tratamiento térmico de los pelets hay una etapa de deshidratación que representa una fracción significativa de pérdida de masa. Para cuantificar esta pérdida de masa, se realizaron varias pruebas de deshidratación, registrando la pérdida de masa en función de la temperatura de tratamiento.

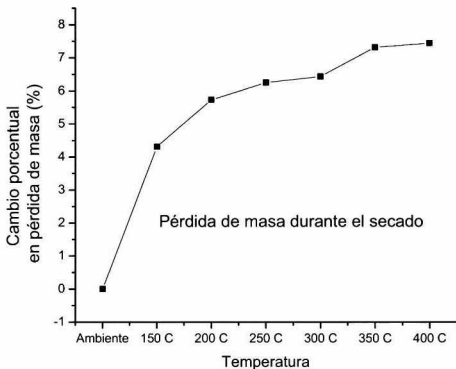


Figura 5.31 Gráfico de pérdida de masa durante el secado del pelet verde.

La figura 5.31 nos presenta el comportamiento de la pérdida de masa ocurrido en la fase de secado del pelet verde, en el rango de temperatura desde temperatura ambiente hasta 400 °C con tiempos de tratamiento de 30 minutos en cada temperatura.

La cinética de secado de las muestras tratadas en mufla, se debe básicamente a un proceso de difusión de la humedad en el pelet hacia el exterior. Tomando esto en cuenta, se realizaron pruebas en pelets individuales moldeando su geometría lo más esférica posible, de tal forma que nos permitió estimar el proceso de deshidratación, como un flujo de humedad a través de la superficie del pelet bajo las siguientes consideraciones:

El pelet se considera de geometría esférica de radio  $r = a$  (figura 5.32).

Al tiempo  $t = 0$ , se tiene una concentración de humedad en el pelet homogénea y constante  $C_0$ .

En el exterior del pelet la concentración de humedad es cero.

La humedad se difunde en el pelet con una difusividad efectiva constante.

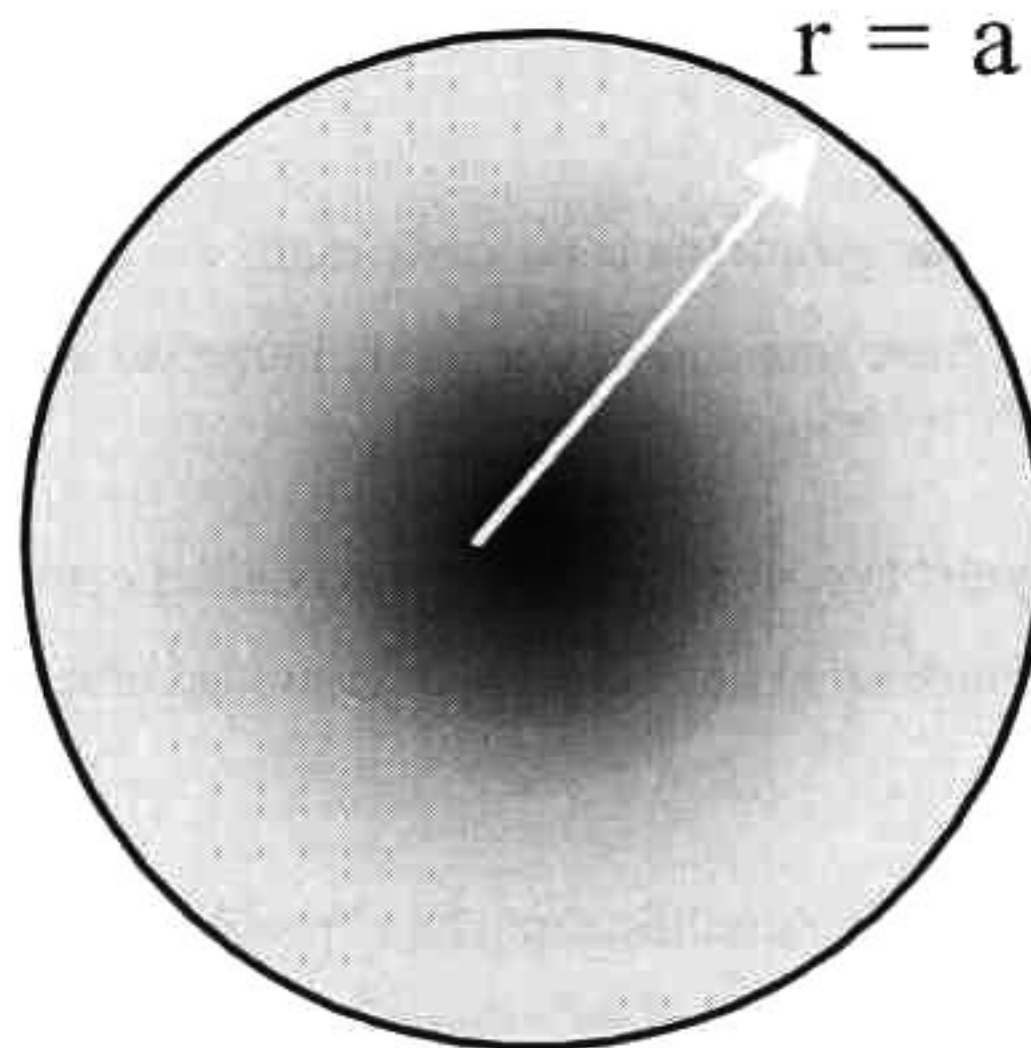
Esta última aproximación, simplifica mucho el problema real, ya que en general el coeficiente de difusión depende de la misma concentración de humedad. Sin embargo, al considerar este coeficiente de difusión como efectivo y constante, nos permite encontrar una solución analítica al problema de difusión y realizando un ajuste a los datos experimentales, es posible estimar el valor efectivo de este parámetro.

Matemáticamente procedemos de la siguiente manera:

El flujo de materia de una región de alta concentración a una de baja concentración se expresa mediante la primera Ley de Fick:<sup>20</sup>

$$j = -D \left( \frac{\partial c}{\partial x} \right) \quad \text{Ec. 5.5}$$

donde  $j$  es el flujo específico de materia por unidad de área perpendicular a la dirección  $x$  en cualquier instante,  $(\partial c / \partial x)$  es el gradiente de concentración normal al plano en el mismo instante y  $D$  es el coeficiente de difusión.



**Figura 5.32 Esquema del pelet de mineral de hierro.**

Los procesos de difusión implican cambios de concentración con el tiempo, como lo es en este caso, esto se describe como un estado no estacionario y transitorio de difusión. La expresión matemática de este proceso transitorio se conoce como la segunda Ley de Fick:

$$D \frac{\partial^2 U}{\partial x^2} = \frac{\partial U}{\partial t} \quad \text{Ec. 5.6}$$

donde  $U = Cr$ ,  $C$  concentración de agua en el pelet y  $r$  el radio del pelet. Resolviendo la ecuación (5.6) con las condiciones de frontera  $C(r, t = 0) = C_0$  y  $C(r = a, t) = 0$  se tiene:



$$U(r,t) = \frac{C_0 a}{\pi} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{(-1)^{n+1}}{n} \left[ \operatorname{sen} \left( \frac{n\pi r}{a} \right) e^{-\left( \frac{n\pi}{a} \right)^2 D t} \right] \quad \text{Ec. 5.7}$$

De la ecuación (5.7) se tiene la distribución de concentración en el pelet:

$$C = \frac{C_0 a}{\pi r} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{(-1)^{n+1}}{n} \left[ \operatorname{sen} \left( \frac{n\pi r}{a} \right) e^{-\left( \frac{n\pi}{a} \right)^2 D t} \right] \quad \text{Ec. 5.8}$$

Una vez que ya se tiene la distribución de concentración se requiere conocer la cantidad de agua que sale del pelet en un determinado tiempo, es decir el flujo de masa a través de una área a un tiempo  $t$ . De acuerdo con la ecuación (5.5), tenemos:

$$j = -\frac{DC_0}{a} \sum_{n=1}^{\infty} (-1)^{2n+1} \left[ e^{-\left( \frac{n\pi}{a} \right)^2 D t} \right] \quad \text{Ec. 5.9}$$

Como la magnitud de interés es la pérdida de peso en el pelet a un determinado tiempo  $t$ , esta pérdida de peso se calcula de la siguiente manera:

$$\Delta P = \int_0^t j A dt \quad \text{Ec. 5.10}$$

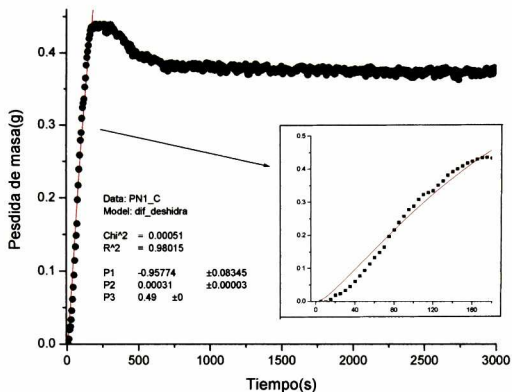
donde  $A = 4\pi a^2$  es la superficie esférica del pelet; ahora sustituyendo la ecuación (5.9) en (5.10), e integrando se obtiene la expresión para la pérdida de peso:

$$\Delta P = \frac{4C_0 a^3}{\pi} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{(-1)^{n+1}}{n^2} \left[ e^{-\left(\frac{n\pi}{a}\right)^2 D t} - 1 \right] \quad \text{Ec. 5.11}$$

Con la ayuda de la ecuación (5.11), se realizan los ajustes necesarios a los datos experimentales con la finalidad de obtener el valor del coeficiente de difusión efectiva del agua en el pelet.

El proceso de ajuste solo se realiza en la parte donde se lleva a cabo una pérdida de peso, después de unos 250 segundos, se revierte el proceso de pérdida de masa debido a la competición entre la deshidratación y los procesos de oxidación de la fase magnetita a hematita.

En la figura 5.33 se muestra un ajuste de los datos experimentales con la ecuación (5.11), manteniendo a  $D$  (coeficiente efectivo de difusión de agua en el pelet) como parámetro de ajuste, el cual proporciona un valor de  $0.00014 \text{ cm}^2/\text{s}$ . El ajuste solo se realiza en el intervalo de tiempo donde finaliza la pérdida de peso, ya que a tiempos posteriores, se observa un proceso inverso, esto es, hay una ganancia de peso atribuida al proceso de oxidación del pelet.



**Figura 5.33** Ajuste de pérdida de masa en función del tiempo y la temperatura del pelet verde, donde el parámetro  $p_2$  da el valor de la constante de difusión.

## Capítulo 6 ANÁLISIS Y DISCUSIÓN DE RESULTADOS

En este capítulo se realiza el análisis de los resultados experimentales presentados en la sección anterior, por lo cual mencionaremos la numeración de los gráficos correspondientes al capítulo cinco.

Como se ha mencionado, el interés principal es conocer la evolución de los parámetros térmicos de los pelets de mineral de hierro en temperaturas representativas del proceso de cocimiento. Para esto se han analizado los puntos extremos del proceso de obtención de pelets, esto es, pelet verde y pelet cocido en planta con diferentes grados de porosidad.

Por otra parte y con el objeto de seguir la evolución de los parámetros de interés, se elaboraron pastillas de mineral de hierro equivalentes al pelet verde, las cuales fueron sometidas a tratamientos térmicos en temperaturas intermedias representativas del proceso de cocimiento (200, 450, 600, 700 y 900°C).

Adicionalmente y con el objeto de tomar en cuenta la contribución de la porosidad, también se formaron pastillas con diferentes grados de compresión ( $1 \times 10^3$ ,  $1.4 \times 10^3$  y  $1.8 \times 10^3$  MPa).

Las figuras 5.1 y 5.2 nos muestran las regiones distintivas de transformación tanto del mineral de hierro como del aglomerante utilizado. Cabe mencionar que el aglomerante es una mezcla de poliacrilamidas y carbonatos de sodio, en una mezcla aproximada de 70 y 30% respectivamente según datos del proveedor.

En lo que respecta al pelet verde, la curva de TGA (figura 5.1) muestra una pérdida de peso hasta alrededor de 400°C, la cual se adjudica principalmente a la pérdida de humedad, inmediatamente después se nota un ligero incremento en peso, lo cual se atribuye a una competencia del proceso de oxidación y la transformación de la fase magnetita en hematita.

Posteriormente se observan dos caídas apreciables de pérdida de masa entre 470 y 600 °C, y 650 y 750 °C, la cual es básicamente atribuible a los procesos de desulfurización, ya que en este nivel de temperatura la pirita ( $\text{FeS}_2$ ) y la pirrotita ( $\text{FeS}$ ), tienen sus rangos de transformación. Sucesivo a este cambio se observa un incremento en peso, asociado a la oxidación de los elementos presentes, principalmente a la transformación estequiométrica y estructural de la fase magnetita a la fase hematita.

Respecto al aglomerante utilizado, la figura 5.2 muestra que tiene un rango de transformación entre 100 y 500 °C. Las temperaturas de transformación alrededor de 100 °C se pueden asociar a la pérdida de humedad, y en la temperatura próxima a los 300 °C se asocian con el inicio del proceso de carbonización de la parte orgánica del aglomerante y, por último, entre 400 y 600 °C se tiene un proceso de pérdida de volátiles quedando solamente los carbonatos, los cuales funden alrededor de 850 °C.

Tomando en cuenta estos resultados, analizaremos la evolución del comportamiento de los parámetros térmicos, estructurales y morfológicos de las muestras estudiadas.

La figura 5.5 nos muestra primeramente el comportamiento de la difusividad térmica del concentrado de mineral de hierro verde sometido a varias presiones en la conformación de pastillas ( $1 \times 10^3$ ,  $1.4 \times 10^3$  y  $1.8 \times 10^3$  MPa). Al menos en este rango de presiones no se aprecia una variación significativa en la difusividad térmica, sin embargo, las pastillas de concentrado conformadas a  $1.4 \times 10^3$  MPa al ser tratadas térmicamente durante 30 minutos en un rango de 200 a 900 °C, se observa un incremento en la difusividad térmica mucho más pronunciado entre 450 y 600 °C. Entre 600 y 900 °C no muestra un cambio sustancial del parámetro térmico, sin embargo, vuelve a tener un incremento entre 900 °C y el pelet cocido en planta en

torno a los 1250 °C. Adicionalmente la figura 5.5 nos muestra el comportamiento de la difusividad térmica en el pelet cocido, cuando estos presentan una porosidad alta media y baja cuyos valores respectivamente están en torno a 0.015, 0.024 y 0.025 cm<sup>2</sup>/seg, se observa que en aquella muestra cuya porosidad es alta y notablemente diferente respecto de las muestras con baja y media porosidad, si es apreciablemente menor su difusividad térmica.

Sumado a los resultados obtenidos de difusividad térmica por medio de las técnicas fototérmicas empleadas en el presente estudio, las figuras 5.6-5.8 proporcionan el proceso de termalización en tres diferentes tipos de muestra (pelet verde, pelet tratado a 600 °C y pelet cocido), donde se aprecia la rapidez con la que se alcanza el equilibrio térmico en cada una de las muestras de acuerdo a los valores de difusividad térmica arrojados mediante las técnicas fototérmicas. En las figuras correspondientes a la termalización, el pelet parte de temperatura ambiente en 25 °C y una temperatura exterior de 300 °C, considerando un lapso de 300 segundos, de estos resultados obtenidos se puede apreciar que el pelet cocido con una difusividad más alta que la del pelet verde y el pelet tratado a 600 °C, llega en el tiempo de 300 segundos a una temperatura muy cercana a la exterior (300 °C).

Cabe tomar en cuenta que los valores de difusividad térmica para las fases de mineral de hierro no se encontraron en la literatura, solo el de la fase hematita con un valor de<sup>49</sup>  $\alpha = 0.00175$ , parecido al obtenido en las mediciones por ambas técnicas fototérmicas (sección 5.6). Lo cual confirma la confiabilidad en la obtención de la difusividad térmica por medio de las técnicas fototérmicas.

En las figuras 5.9 y 5.10 se presentan los difractogramas correspondientes del mineral de hierro desde su etapa denominada verde y el pelet cocido en planta, así como las temperaturas intermedias de tratamiento en pastillas.

En el difractograma del pelet verde de la figura 5. 9, se observa que solamente se tiene la presencia cristalina del óxido de hierro de fase magnetita (Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, con fase

cúbica), y por otra parte en el pelet cocido en planta ( $T \sim 1250$ ), solo se observa la parte cristalina del óxido de hierro en su fase hematita ( $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ , con fase hexagonal). Se sabe por información de la planta peletizadora, la literatura y resultados adicionales mostrados en las figuras 5.20 – 5.24 y la tabla 5.9, que el concentrado del mineral de hierro contiene silicio, calcio, aluminio, azufre magnesio y algunos carbonatos en concentraciones pequeñas. Tales que no son detectables dentro del rango de precisión de la difracción de rayos X, y es por esto que solo se observan las fases cristalinas del óxido de hierro.

Sin embargo la figura 5.11 que corresponde al difractograma de una muestra de pelet verde tratada a  $200\text{ }^\circ\text{C}$ , se observa la presencia de la fase maghemita ( $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ , con fase cúbica). A temperaturas mayores solo se observa la fase hexagonal con una evolución en la intensidad relativa de los picos de difracción, indicando un crecimiento de los granos cristalinos y el aumento de la proporción cristalina con relación a la amorfa, al aumentar la temperatura.

Por otra parte, la figura 5.12 muestra la evolución o dependencia del patrón de difracción del pelet cocido en función de la zona analizada, partiendo de la superficie al interior del pelet. En ella se observa que tanto la parte central como la parte intermedia, muestran una relación similar en la altura de los picos principales de la fase hematita, diferenciándose ligeramente la zona de la superficie, donde se muestra un patrón típico de la hematita con una relación de intensidades de los planos principales entre (104) y (110), de tal forma que la intensidad del primero es mucho mayor que la del segundo, indicando así una buena calidad cristalina de la hematita. De aquí concluimos que aquellas zonas con temperaturas o tiempos de exposición menor a los puntos de la superficie, se verán repercutidos en su calidad cristalina.

En la figura 5.16, se presenta el efecto de la distancia desde la superficie al centro del pelet de diferentes zonas analizadas en su difusividad térmica, tanto con fotoacústica como la técnica de piroeléctrico, mostrando una disminución en los valores de difusividad térmica al ir de la superficie a la parte central, lo cual lo podemos relacionar con el tamaño de grano así como con la calidad cristalina de la región analizada, tal y como lo muestran los patrones de difracción correspondientes.

En la figura 5.13 se presentan los resultados de la estimación del tamaño de grano cristalino de las diferentes fases encontradas durante este proceso, desde el pelet verde y pastillas tratadas a 200, 450, 600, 700 y 900 °C hasta el pelet cocido en planta alrededor de los 1250 °C. Esta estimación del tamaño de grano se realiza tomando en cuenta la longitud de onda, el ángulo de difracción y el ancho medio de la intensidad máxima obtenida de la difracción del haz de acuerdo con la fórmula de Debye Scherrer.

En el pelet verde además de presentar una estructura cristalina diferente, también se distingue un tamaño de grano menor, y respecto a las pastillas tratadas térmicamente hasta 900 °C se observa un incremento gradual en el tamaño de grano, y un incremento aún más pronunciado en el pelet cocido.

En las figuras 5.17-5.19 se presenta la morfología de pastillas de mineral de hierro verde, tratada a 450 °C, 600 °C, 700 °C y pelet cocido, en ellas se observa la evolución de coalescencia de las partículas constituyentes, observándose una mejor interdifusión y consolidación en el pelet cocido. Lo cual lleva a la formación de una red más rígida, y por lo tanto es de esperar que presente mejores propiedades de transporte térmico al disminuir las fronteras abruptas entre las partículas constituyentes. Esto se encuentra en plena concordancia con las mediciones experimentales sobre la difusividad térmica.

Adicionalmente a las transformaciones de fases cristalinas, como se mencionó anteriormente, también hay una evolución en los elementos presentes en el pelet; de tal manera que en la tabla 5.9, se muestra tal evolución en muestras tratadas, donde algo notable es la disminución del azufre a temperaturas iguales o superiores a 700 °C; en cambio el resto de los elementos presentes aunque con variaciones porcentuales en peso aún siguen presentes en el pelet cocido, y su transformación estructural queda determinado en las figuras 5.20-5.24 y la tabla 5.8.



En la figura 5.25 se muestran los espectros de transmisión en el mediano infrarrojo del pelet verde, pelet cocido y hematita grado reactivo como patrón de comparación. En esta figura se observan las bandas de absorción de la magnetita en el caso del pelet verde en torno de  $580\text{ cm}^{-1}$

La hematita grado reactivo presenta bandas en torno de  $470$  y  $566\text{ cm}^{-1}$  asociada con vibraciones de enlace Fe-O de la hematita y bandas debidas a enlaces del tipo Fe-OH en torno de  $1024$  y  $1396\text{ cm}^{-1}$ . Estas mismas bandas se presentan en el pelet cocido, aunque con diferente intensidad. Adicionalmente aparece en el pelet cocido una banda en torno de  $692\text{ cm}^{-1}$  asociada con la vibración Fe-O de la goetita.

De estos espectros, se concluye que aún en el pelet cocido no todo el óxido de hierro está en su fase hematita, sino que puede encontrarse una parte como fase goetita.

La figura 5.26, muestra las principales bandas de absorción de la poliacrilamida utilizada como aglomerante, en ella se observa además de los grupos funcionales Amida, NH, COH y CH, la presencia de carbonatos. Aún cuando la adición de este aglomerante es en cantidades muy pequeñas, se requiere poner atención de la participación e influencia en los diferentes procesos cinéticos de transformación del mineral, ya que, aunque los grupos orgánicos se pierdan en torno de  $450\text{-}500\text{ }^{\circ}\text{C}$ , los carbonatos de sodio pueden permanecer en el pelet y se requiere una atención de su influencia en los procesos de transformación, así como en la porosidad y propiedades mecánicas del pelet.

Las figuras 5.27 a 5.29, corroboran la información obtenida tanto por rayos X como por espectroscopia infrarrojo, en el sentido de la identificación de magnetita principalmente en el pelet verde, la formación de maghemita en muestras tratadas a  $200\text{ }^{\circ}\text{C}$  y hematita en el pelet cocido.

En la figura 5.30 se presentan los datos del comportamiento de la resistencia a la compresión de los pelets analizados, desde pelet verde hasta pelet cocido. Cabe hacer notar que este comportamiento es muy similar al comportamiento de la difusividad térmica en las mismas muestras analizadas, quedando de manera evidente la gran dependencia de la difusividad térmica respecto de las propiedades

estructurales y mecánicas de éstos materiales, y mostrando una notable correlación entre difusividad térmica y resistencia a la compresión.

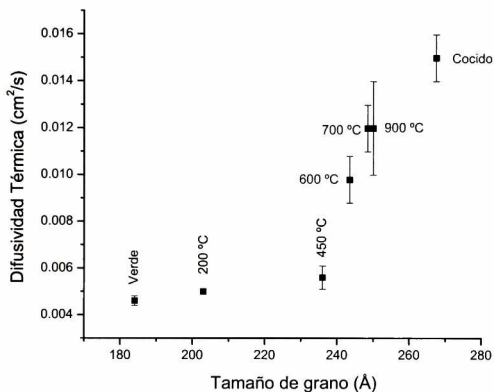
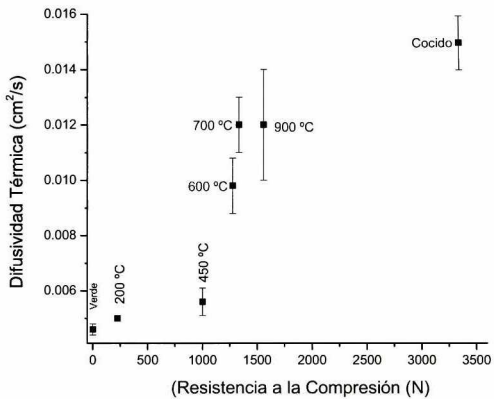


Figura 6.1 Comportamiento de la Difusividad térmica en función del tamaño de grano.

En las figuras 6.1-6.3 se muestran las correlaciones entre la difusividad térmica y la resistencia a la compresión, además de la difusividad térmica y la evolución del tamaño de grano en las muestras estudiadas.



**Figura 6.2 Comportamiento de la difusividad térmica en función de la Resistencia a la Compresión.**

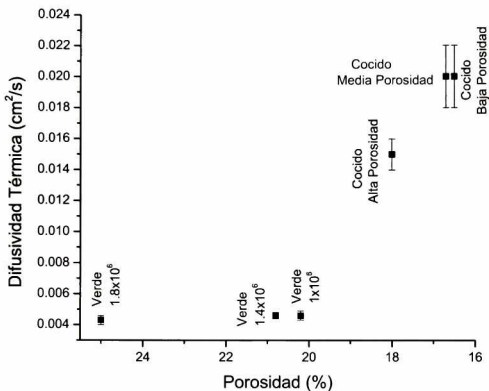


Figura 6.3 Comportamiento de la difusividad térmica en función de la Porosidad.

La figura 5.31 nos muestra el comportamiento de la pérdida de peso del pelet verde, al ser sometido a diferentes temperaturas secuenciales durante 15 minutos en cada temperatura. En ésta gráfica podemos observar que después de 300 °C la variación de masa es muy pequeña.

Con el objeto de obtener de manera efectiva el coeficiente de difusión de agua en el pelet de mineral de hierro, se realizaron experimentos de secado en pelets casi esféricos, a 300 °C en función del tiempo; resolviendo de manera ideal la ecuación de difusión de una esfera con coeficiente de difusión efectivo  $D$ . El ajuste a los datos

experimentales de pérdida de peso con la solución analítica obtenida al integrar en el tiempo la expresión del flujo de humedad hacia el exterior del pelet, permitió obtener como parámetro de ajuste el coeficiente de difusión efectivo del agua en el pelet, el cual fue  $D = 0.00014 \text{ cm}^2/\text{seg}$ .

En la gráfica de éste experimento (figura 5.33), solo se ajusta la primera parte en donde se tiene la pérdida de peso por la evaporación del agua. Posteriormente la muestra comienza a ganar peso debido a los procesos de oxidación, los cuales, para un tiempo en torno de 15 minutos (~900 segundos) la variación de la masa es muy pequeña consistente con los experimentos de secado a diferentes temperaturas durante 15 minutos en cada una de ellas. Esto nos sugiere que aún a temperaturas bajas (~300 °C) y tiempos de tratamiento de aproximadamente 15 minutos, el mineral de hierro inició un proceso de oxidación que conlleva a la transformación de la magnetita a hematita.

## Capítulo 7      **CONCLUSIONES Y PERSPECTIVAS**

Se desarrolló un trabajo de tesis con el propósito de obtener un panorama amplio sobre los procesos morfológicos térmicos y fisicoquímicos que ocurren durante el proceso de cocimiento de este mineral de hierro en la producción de pelets.

Se realizó un estudio de las propiedades de transporte térmico ( $\alpha$ ,  $k$  y  $\rho c$ ) de pelets de mineral de hierro, donde quedan establecidas las condiciones experimentales óptimas de la espectroscopia fotopiroeléctrica, para la determinación de la difusividad térmica, utilizando como técnica de soporte la espectroscopia fotoacústica.

Se constituye una técnica bien establecida y de bajo costo en la determinación de parámetros térmicos (espectroscopia fotopiroeléctrica), donde se determina que la mejor manera de obtener las difusividades térmicas ( $\alpha$ ), requiere de un proceso de normalización de la señal de la muestra respecto de la señal registrada por el piroeléctrico solo, para eliminar factores dependientes de la frecuencia de modulación.

Con el objeto de relacionar la evolución de las propiedades de transporte térmico con las transformaciones del mineral de hierro, se realizó un análisis amplio de las transformaciones fisicoquímicas morfológicas y estructurales del mineral de hierro en temperaturas representativas del proceso de cocimiento.

La difusividad térmica mostró sensibilidad en la evolución de porosidad, así como en el tamaño de grano cristalino de la fase hematita, y de la interconexión (coalescencia) de los gránulos del mineral durante el proceso de cocimiento.

Se determinaron difusividades térmicas que están en un rango de 0.0043 y 0.02  $\text{cm}^2/\text{seg}$ . La literatura reporta un valor de 0.0017  $\text{cm}^2/\text{s}$  para hematita en polvo y nosotros obtenemos un valor de 0.0024  $\text{cm}^2/\text{s}$  para hematita grado reactivo en pastilla.

Se encontró una similitud entre el comportamiento de la evolución del tamaño de grano, la resistencia a la compresión y la difusividad térmica, en función de la temperatura de procesamiento del mineral.

Con experimentos sencillos de deshidratación, también fue posible estimar de manera efectiva el coeficiente de difusión de agua en el pelet.

Mediante la determinación de la difusividad térmica es posible vislumbrar la importancia que tiene un proceso de cocimiento lo más homogéneo posible, ya que aquellas zonas con pobre permeabilidad repercutirán en una deficiente termalización, lo cual obstaculizará las transformaciones fisicoquímicas y estructurales; y en etapas posteriores, su misma difusividad térmica limitará estos cambios requeridos.

Para realizar una caracterización térmica completa de estos materiales, será necesario añadir las mediciones de  $c_p$  y  $k$ , mediante otros métodos tales como DSC, con el cual se determina  $c_p$ ; y con la relación  $\alpha = k / \rho c$  se estima la conductividad térmica, tal como se hizo en este trabajo.

La técnica fotopiroeléctrica ofrece métodos alternativos en la determinación de parámetros adicionales como son  $c_p$  y  $e$  (efusividad térmica), variando la configuración experimental. Adicionalmente, con un sistema apropiado de control de temperatura y un detector piroeléctrico adecuado como el titanato de bario ( $\text{BaTiO}_3$ ), es posible realizar las determinaciones de difusividad térmica ( $\alpha$ ) en función de la temperatura hasta un rango de 450 °C. Estos aspectos de la técnica, constituyen trabajo futuro.

Adicionalmente, dado que la señal del piroeléctrico para una muestra térmicamente gruesa tiene una dependencia del tipo  $e^{A_s l_s}$ ; donde  $A_s = -\sqrt{\frac{\pi f}{\alpha_s}}$  y  $l_s$  es el espesor de la muestra. Nos ofrece una técnica muy sensible en el estudio de materiales líquidos, en la cual es posible variar el grosor de manera controlada, tal y como se está haciendo en el laboratorio de fototérmica del Cinvestav-Unidad Querétaro.



# BIBLIOGRAFÍA

- 
- <sup>1</sup> W. J. Ellis, *Ingeniería de Materiales*, Representantes y Servicios de Ingeniería, México.
- <sup>2</sup> A. Mandelis, *Photoacoustic and Thermal Wave Phenomena in semiconductors*, North-Holland (New York Amsterdam 1987).
- <sup>3</sup> A. Rosencwaig and A. Gerso, *J. Appl. phys.* 47, 64 (1976).
- <sup>4</sup> ASTM, C373-88, *Standard Test Method for Water Absorption, Bulk Density, Apparent Porosity, and Apparent Specific Gravity of Fired Whiteware Products*, 1988.
- <sup>5</sup> Allan Rosencwaig. *Photoacoustic and Photoacoustic Spectroscopy of Solids*. Robert E. Krieger publishing company. Malabar, Florida (1990).
- <sup>6</sup> Andreas Mandelis and Martin M. Zver, *Theory of Photopyroelectric spectroscopy of Solids*, *J. Appl. Phys.*, 57 (9), 1985.
- <sup>7</sup> H. Margenau and G. M. Murphy, *The Mathematics of Physics and Chemistry*, 2 Ed. pp 237, D. Van Nostrand Company Inc., 1964.
- <sup>8</sup> J. M. Yáñez Limón, *Contribución de la Espectroscopia Fotoacústica al Estudio de Propiedades Térmicas de Sólidos Orgánicos e Inorgánicos*, Cinvestav-IPN, Física, 1995.
- <sup>9</sup> J. L. Pichardo Molina, *Estudio de Transporte de Ondas Térmicas en Sistemas Multicapas*, Cinvestav-IPN Unidad Mérida, Física Aplicada, 2000.
- <sup>10</sup> J. A. Calderón Arenas, *Estudio de la Difusión de Calor en Semiconductores*,

- <sup>11</sup> P. J. Schneider, *Conduction Heat Transfer*, Addison-Wesley Ed., USA (1957).
- <sup>12</sup> F. A. McDonald and G. C. Wetsel Jr., *J Appl. Phys.* 49, 2313 (1978).
- <sup>13</sup> H. Vargas and L. C. Miranda, *Phys. Rep.*, 165, 45 (1988).
- <sup>14</sup> M. V. Marquezini, N. cella, A. M. Manzanares, H. Vargas, L. C. M. Miranda, *Meas. Sci. Technol.*, 2 (1991) 396.
- <sup>15</sup> L. F. Perondi and L. C. M. Miranda, *J. Appl. Phys.*, 62, 2955 (1987).
- <sup>16</sup> E. H. Putley, *Semiconductors and Semimetals*, Vol. 5, R. K. Willardson and A. C. Beer, New York, 1970.
- <sup>17</sup> A. Mandelis and Martin M. Zver, *Theory of Photopyroelectric Spectroscopy of Solids*, *J. Appl. Phys.* 57 (9), 1985.
- <sup>18</sup> J. A. Balderas-López and A. Mandelis, *J. Appl. Phys.*, vol 90, 5 (2001).
- <sup>19</sup> J. A. Balderas-López, A. Mandelis and A. García, *J. Appl. Phys.*, vol. 92, 6 (2002).
- <sup>20</sup> Pat L. Mangonon, *Ciencia De Materiales Selección y Diseño*, Pearson Educación, México, 2001.
- <sup>21</sup> Cinvestav-Unidad Querétaro, *Ciencia e Ingeniería de Materiales*, Notas de Curso, Junio 2001.
- <sup>22</sup> C. Kittel, *Introduction to Solid State Physics*, John Wiley & Sons, Inc, 1971.
- <sup>23</sup> <http://www.geocities.com/fisicaquimica99/radiacion11.htm>, 2003.
- <sup>24</sup> Cullity B. D., *Elements of X-Ray Diffraction*, Addison-Wesley, 1978.
- <sup>25</sup> Bruñidle, C. Richard Evans, Charles A. Wilson, Shaun. *Encyclopedia of Materials Characterization*, Surfaces, Interfaces, Thin Films, Manning Publications Co. 1992.
- <sup>26</sup> Colthup N.B., Daly L.H., Wiberley S.E.; *Introduction to Infrared and Raman Spectroscopy*, 3a Edition, Academic Press Inc., Chapter 13, p: 414-469, 1990.

- 
- <sup>27</sup> Nakamoto K., *Infrared and Raman spectra of Inorganic and Coordination Compounds*, Theory and applications in Inorganic Chemistry, Fifth edition Wiley-Interscience Publication, (1997),
- <sup>28</sup> Cinvestav-Unidad Querétaro, *Ciencia e Ingeniería de Materiales*, Notas de Curso, Junio 2003.
- <sup>29</sup> Miguel José Yacamán, José Reyes, *Microscopia Electrónica, una Visión del Microcosmos*, Fondo de cultura económica, México, 1995.
- <sup>30</sup> Asociación Mexicana de Microscopia, *Microscopia electrónica en Área de los Materiales*, México, 1997.
- <sup>31</sup> Joseph I. Goldstein, *Scanning Electron Microscopy and X-Ray Microanalysis*, Plenum Press, New York 1981.
- <sup>32</sup> Hierro, *Enciclopedia Microsoft® Encarta® 2002*, © 1993-2001 Microsoft Corporation.
- <sup>33</sup> <http://www.adi.uam.es/docencia/elementos/spv21/conmarcos/elementos/fe.htm>.2002
- <sup>34</sup> Terkel Rosenqvist, *Principles of Extractive Metallurgy*, Mc Graw-Hill, Book Company, New York, 1983.
- <sup>35</sup> W. J. Ellis, *Ingeniería de Materiales*, Representantes y Servicios de Ingeniería, México.
- <sup>36</sup> D. F. Ball, *Aglomeration of Iron Ores*, American Elsevier Publishing Company Inc., New York 1973.
- <sup>37</sup> J. F. Pérez Robles, *Curso Básico de Siderurgia*, imis, abril 1989.
- <sup>38</sup> Canacero, *Perfil de la Industria Siderúrgica Mexicana*, Marzo, 2002
- <sup>39</sup> Un Momento Estelar, *Archivo de Peña Colorada*, Dirección de Producción, Manzanillo, Colima, México, 1999.

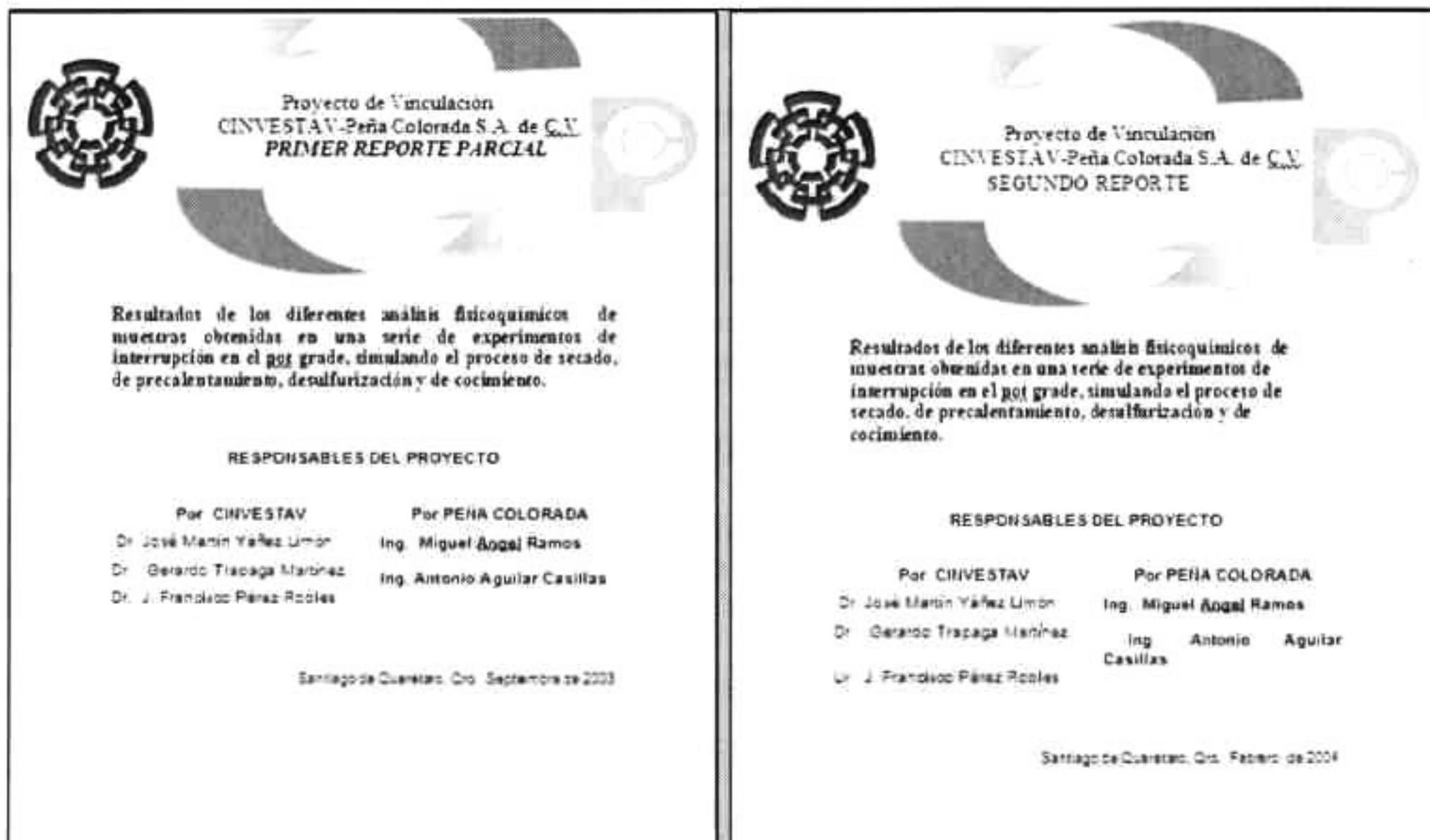
- 
- <sup>40</sup> <http://www.xtal.iqfr.csic.es>, 2003.
- <sup>41</sup> Francisco J. Espinoza Beltrán, *Curso de Cristalografía y Difracción de Rayos X*, Institutos tecnológicos, 2002.
- <sup>42</sup> Rogelio Murillo Vallejo, *Caracterización e Identificación de pigmentos Colorantes de Óxidos de Hierro Por Medio de Espectroscopia IR y Reflectancia Difusa y Mössbauer*, Instituto de Investigación en Materiales, UNAM 2001.
- <sup>43</sup> James F. Shackelford, *Introduction to Materials Science for Engineers*, Fifth Edition, Prentice Hall, 2000.
- <sup>44</sup> Guías Visuales Océano, *Minerales y Rocas*, Océano Grupo Editorial S.A., España 1999.
- <sup>45</sup> Kurt Meyer, *Pelletizing of Iron Ores*, Verlag Stahleisenmbht Dusseldorf Germany, 1980.
- <sup>46</sup> R. M. German, *Powder Metallurgy Science*, 1984.
- <sup>47</sup> Robert D. Pehlke, *Unit Processes of extractive metallurgy*, Elsevier, New York.
- <sup>48</sup> I. Minkoff, *Materials Processing*, Springer-Verlag, New York, 1992.
- <sup>49</sup> Y. S. Toloukian and R. W. Powell, *Thermophysical Properties of Matter*, Vol. 10, Washington 1973.
- <sup>50</sup> Pretsch, Clero, Seibl y Simon, *Tables of Spectral Data for Structure Determination of Organic Compounds*, Springer-Verlag, New York, 1989.
- <sup>51</sup> D. L. A. de Faria, S. Venancio Silva and M. T. de Oliveira, *Raman Microspectroscopy of Some Iron Oxides and Oxyhydroxides*, J. Raman Spectrosc. 28 873-878 (1997).
- <sup>52</sup> Pier Paolo Lottici, Camila Barato, Danilo Bersani, Gianni Antonioli, Angelo Montenero, Mariana Guameri y Guglielmina Gnappi, *Thin Films for nonlinear optics: Sol-gel Preparation, Raman and XAS characterization of  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>*, Spie Vol 3359.

## **ANEXO A**

- **PARTICIPACIÓN EN EL XXII CONGRESO NACIONAL DE LA SOCIEDAD MEXICANA DE CIENCIA DE SUPERFICIES Y VACÍO, EN LA MODALIDAD DE CARTEL. VERACRUZ, VER. SEPTIEMBRE DE 2002.**



- PARTICIPACIÓN EN EL PROYECTO DE VINCULACIÓN CINVESTAV-PEÑA COLORADA S.A DE C.V. PRIMER REPORTE PARCIAL Y EN EL SEGUNDO REPORTE DEL PROYECTO DE VINCULACIÓN CINVESTAV-PEÑA COLORADA S.A. DE C.V., DE EDICIÓN RESTRINGIDA. SEPTIEMBRE DE 2003 Y FEBRERO DE 2004.**



# ANEXO B

## PROGRAMA DE FLEX PDE

### *ESTIMACIÓN DE TIEMPOS DE TERMALIZACIÓN*

```
TITLE 'prueba de conduccion '  
  
coordinates  
ycylinder (r,z)  
SELECT  
  
VARIABLES  
temp(range=300,1000)  
  
DEFINITIONS  
alfa=.0043  
k=r*alfa  
er=k*dr(temp)  
dzeta=k*dz(temp)  
Temp2=dr(temp)  
th=300  
h=0.2  
INITIAL VALUES  
temp=25.0  
  
EQUATIONS  
  
div(grad(temp))-(1/alfa)*dt(temp)=0  
BOUNDARIES  
  
region 1  
alfa=0.0043
```

```
start (0,0) natural(temp)=0 line to (.75,0) natural(temp)=h*(Th-temp)
arc(center 0,0) angle 90 natural(temp)=0 line to finish
```

```
TIME 1 to 300 by 5
```

```
MONITORS
```

```
for t=1 by 5 to 300
```

```
contour(temp)
```

```
surface(temp)
```

```
elevation(temp) from (0,0) to (0.5,0.5)
```

```
PLOTS
```

```
for t=1 by 5 to 300
```

```
contour(temp)
```

```
surface(temp)
```

```
elevation(temp) from (0,0) to (0.5,0.5)
```

```
HISTORIES
```

```
history(temp) at (0,0) at (0.3,0.3) at (0.5,0.5)
```

```
END
```



EL JURADO DESIGNADO POR LA UNIDAD QUERÉTARO DEL CENTRO DE INVESTIGACIÓN Y DE ESTUDIOS AVANZADOS DEL INSTITUTO POLITÉCNICO NACIONAL, APROBÓ LA TESIS DEL C. GILBERTO VÁZQUEZ GARCÍA TITULADA: "ESTUDIO DE PROPIEDADES DE TRANSPORTE TÉRMICO Y SU CORRELACIÓN MICROESTRUCTURAL DEL MINERAL DE HIERRO PELETIZADO", FIRMAN AL CALCE DE COMÚN ACUERDO LOS INTEGRANTES DE DICHO JURADO, EN LA CIUDAD DE QUERÉTARO, QRO., A LOS 3 DÍAS DEL MES DE AGOSTO DE 2004.



DR. JOSÉ MARTÍN YÁÑEZ LIMÓN



DR. LUIS GERARDO TRÁPAGA MARTÍNEZ



DR. ALEJANDRO MANZANO RAMÍREZ



**CINVESTAV**  
**BIBLIOTECA CENTRAL**



SS1T000007498