

6. Anexos

6.1. Curvas TG-DSC

Se presenta en la figura 25 un ejemplo de termogravimetría y calorimetría diferencial para los sólidos más relevantes en este trabajo.

En el caso del óxido de hierro dopado denominado "triple", aparece una subida que corresponde a la necesidad de aporte de calor para que se produzca la reacción de hematita con metano, la cual es endotérmica. Tras esto se mantiene aproximadamente constante.

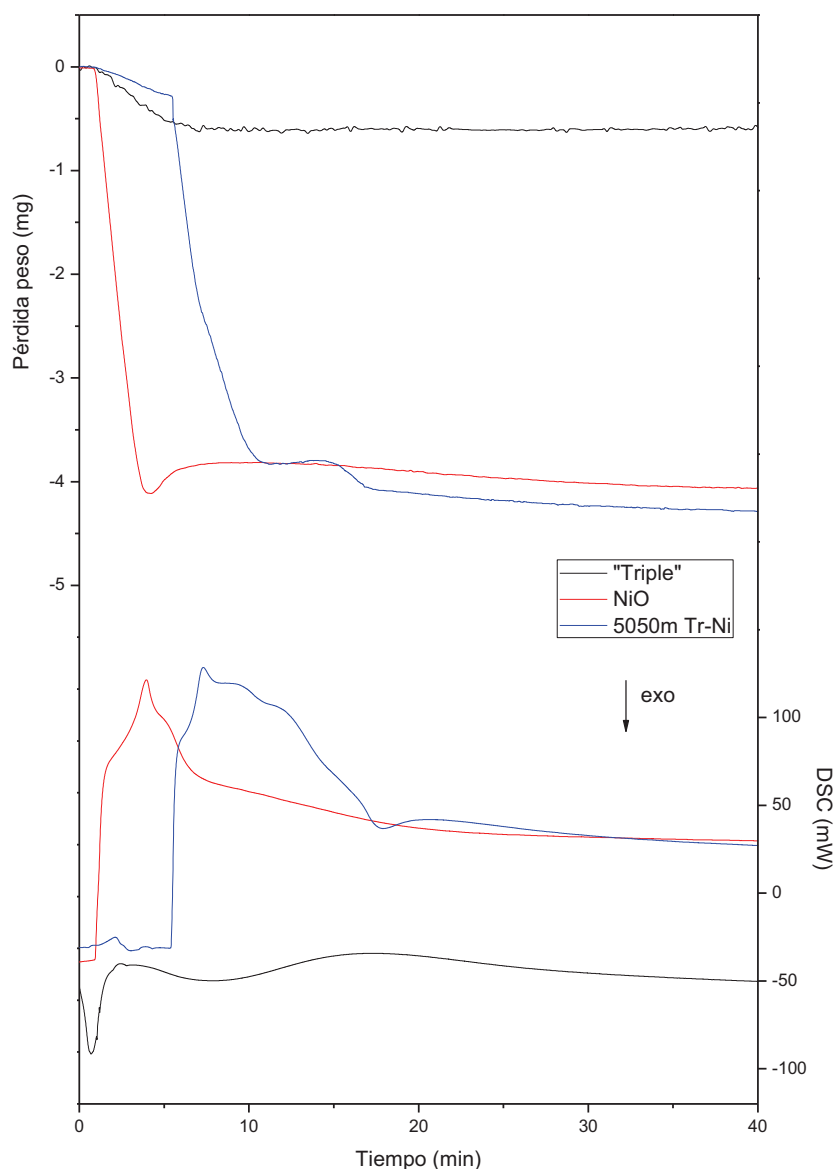


Figura 25. TG-DSC de los sólidos más relevantes

El óxido de níquel se reduce rápidamente y necesita aporte de calor, por lo que se ve una subida. Luego aparece un pico endotérmico cuando se forma residuo carbonoso. Es posible

que sea por la descomposición de metano. Finalmente se estabiliza lentamente en un valor diferente al inicial debido al cambio de capacidad calorífica del óxido de níquel a el níquel metálico.

En la mezcla mecánica de ambos, se observan la suma de los dos efecto. En común con los anteriores óxidos tiene la fuerte subida de la reducción del níquel y una pequeña bajada al inicio con la reducción de la hematita a magnetita. Difieren en que en este caso sí que se reduce hasta hierro y en los tiempos correspondientes se observan ondulaciones correspondientes a suaves picos de reacciones endotérmicas.

6.2. Descripción del equipo de análisis térmico de altas prestaciones

En la figura 3.a se observan las diferentes partes del instrumento. Siguiendo el orden numérico en la imagen, se observa el elevador del horno que está automatizado; la válvula de salida de los gases, ya que también se podría trabajar en estanqueidad; el termopar que se encuentra junto a la muestra; el horno que calienta la muestra a la temperatura deseada; el portamuestras, que es una varilla de alumina que en el interior tiene la conexión entre el DSC y la electrónica del instrumento; el tubo protector que separa la electrónica de los gases de reacción, además de que parte del gas inerte se pasa través de éste; un escudo de radiación que protege de las altas temperaturas del horno; y finalmente el sistema de la balanza que mide los cambios de peso.

En la figura 3.b hay diferentes portamuestras dependiendo de la aplicación que queramos. Para realizar solo termogravimetría se utiliza el primero de ellos. El segundo corresponde al utilizado en todas las medidas de este trabajo y hace medidas de peso y de calorimetría diferencial. El tercero es la opción de gravimetría y de diferencia de temperaturas (DTA). A diferencia del DSC, mide la diferencia de temperatura entre una muestra de referencia y la muestra a medir.

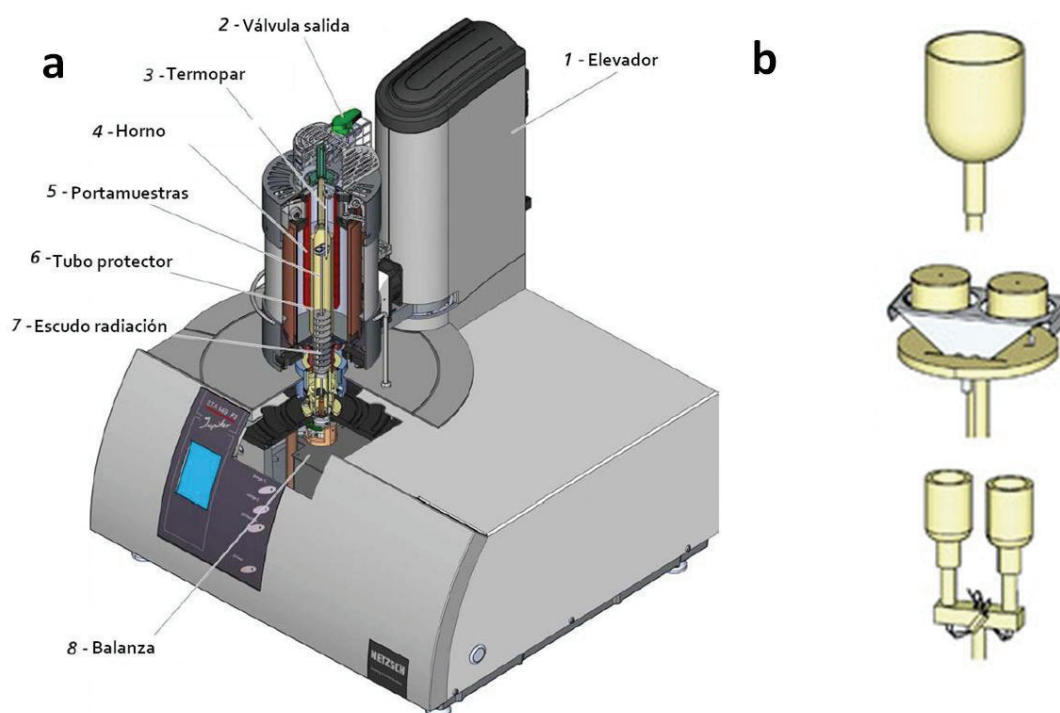


Figura 26. a) Instrumento de medida STA. b) Portamuestras disponibles

Hay que decir que el instrumento realiza medidas muy exactas con muy poco ruido en la señal. Una muestra de ello se encuentra en el siguiente anexo 6.2.

6.3. Reproducibilidad del instrumento

En la gráfica 26 se puede ver 5 experimentos idénticos en todas las condiciones, excepto en el inerte. Para los casos de las curvas 1 y 3 se han realizado con argón como diluyente y el resto con nitrógeno. Esto ha sido debido a que al utilizar el espectrómetro de masas, la señal de CO y N₂ coinciden. Al cambiar el diluyente a argón conseguimos que no interfieran ninguna señal.

También se puede ver que son los que más peso pierden. Puede ser debido a que el argón tiene mayor viscosidad que el nitrógeno y cambia la difusión del gas reaccionante en el medio.

A pesar de este cambio, las 5 curvas coinciden hasta la llegada del inicio de la deposición de carbono. El inicio de la subida de peso dependen de factores no controlables, pero la forma de estas “chepas” son muy similares.

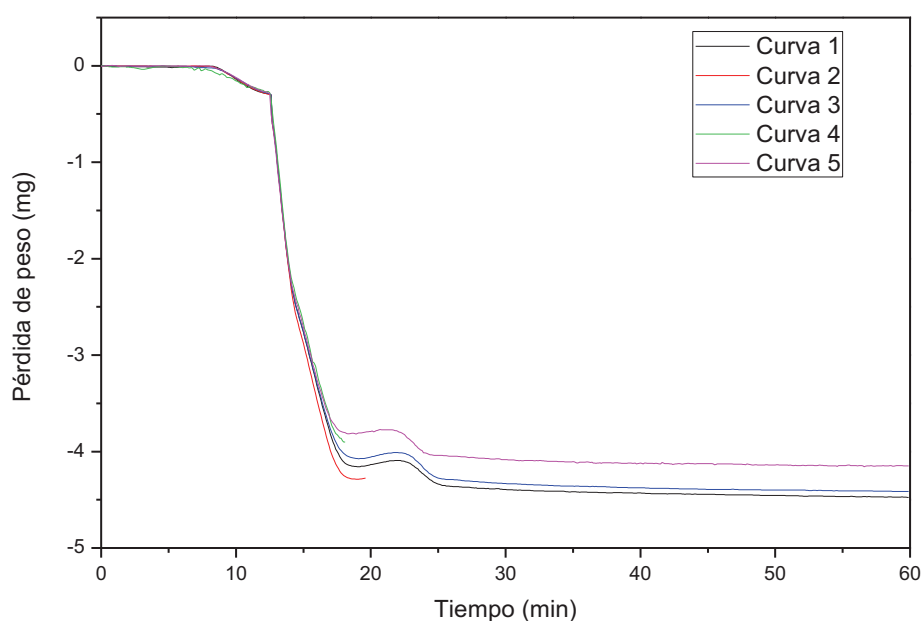


Figura 27. Repetición de la reducción a 650°C del sólido 5050m Tr-Ni con 12% CH₄ / 12% CO₂.

6.4. Análisis XRD de 4949c Tr-Ni

Se muestra el resultado del análisis XRD en la gráfica 27 del sólido 4949c Tr-Ni, en el que siendo una síntesis conjunta partiendo de nitratos de hierro y níquel, se espera que aparezcan las señales de la ferrita de níquel NiFe_2O_4 .

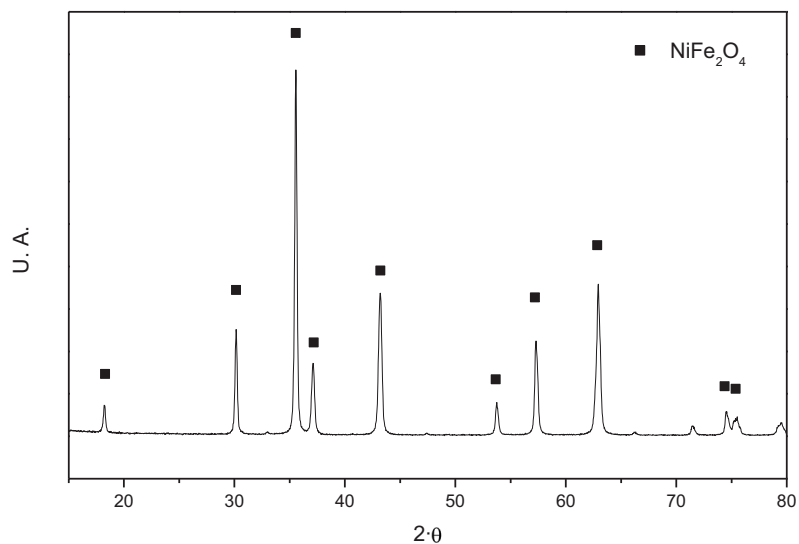


Figura 28. Análisis XRD de la muestra 4949c Tr-Ni.

Al ser una relación molar 1:1 de NiO y Fe_2O_3 , aparece exclusivamente la ferrita sin restos de otros óxidos, exceptuando los de cerio y aluminio, que por su baja cantidad apenas se pueden apreciar picos de estas especies.