

# **CAPÍTULO 1**

## **INTRODUCCIÓN**

## 1.1 GENERALIDADES

La importancia de la producción de polvos cerámicos de alta pureza se ha visto beneficiada por el desarrollo de una gran variedad de métodos de síntesis tales como coprecipitación<sup>[1]</sup>, sol-gel<sup>[2]</sup>, secado por enfriamiento<sup>[3]</sup> y secado por atomizado de solución de sales<sup>[4]</sup>. El producto predominante de la mayoría de las técnicas en solución, son sales o hidróxidos de metales, los cuales requieren de un proceso de calcinación posterior para obtener un óxido en forma de polvos.

Otra ruta de síntesis de interés para la producción de hidróxidos metálicos es la precipitación química<sup>[5]</sup>. Este método de síntesis consiste en el uso de disoluciones concentradas de sales de metales, que con la adición de una base fuerte, se logra una precipitación (a partir de la nucleación y crecimiento de partículas). La precipitación se ve favorecida por el incremento del pH y por el control de la temperatura. Una vez que se obtiene el precipitado del hidróxido metálico, se lava, se compacta, se filtra y finalmente se calcina para producir óxidos en forma de polvos.

Los polvos preparados por estas técnicas ofrecen numerosas ventajas incluyendo, una alta reactividad con tamaño de partícula fino y una distribución de tamaño de partícula controlada; una elevada área superficial específica y una homogeneidad química, lo que permite mejorar las propiedades químicas y mecánicas del producto final.

En contraste a este proceso existe el método cerámico tradicional, útil para la obtención de polvos cerámicos, donde la materia prima se encuentra en estado sólido y las reacciones se llevan a cabo con gran dificultad, excepto si se realizan a temperaturas elevadas.

En este caso, las partículas no se encuentran en contacto íntimo como en los procesos por vía húmeda, lo que dificulta el control de las propiedades de los productos.

La materia prima juega un papel importante en estos métodos de síntesis, ya que dependiendo de su naturaleza, se realiza un tratamiento previo a su uso. En el caso de los minerales, requieren un control en el tamaño de partícula para asegurar mayores áreas de contacto en las reacciones químicas. A diferencia de las sales hidratadas donde las reacciones se ven favorecidas por la facilidad de solución y de interacción a niveles casi atómicos.

Una de las principales propiedades que deben determinarse durante la fabricación de los materiales refractarios es la densidad. Ya que de ésta dependerá las condiciones de compactación del cuerpo para mejorar la sinterización y elevar la resistencia mecánica del material a condiciones severas de uso.

En este trabajo se sintetizaron polvos de MgO, algunos de ellos de tipo cáustico, a partir de diferentes sales de magnesio hidratadas y del mineral dolomita, utilizando el método de precipitación química. Por consiguiente, el interés de este trabajo es establecer comparaciones entre las propiedades físicas y químicas de las diferentes clases de polvos obtenidos, con el fin de determinar algunas de las causas que afectan la obtención de las densidades óptimas en la síntesis de los polvos de MgO cáustico. Para este estudio se seleccionaron las siguientes sales hidratadas: sulfato de magnesio, acetato de magnesio y nitrato de magnesio.

## 1.2 ANTECEDENTES

Actualmente, uno de los problemas que se presentan en la producción de polvos de óxido de magnesio cáustico a nivel industrial, es la obtención de densidades óptimas cercanas al valor de la densidad ideal. La presencia de características no deseadas en la fabricación de un refractario de MgO con una baja densidad son: la formación de puntos eutécticos en diferentes partes del refractario, dependiendo del tipo de impureza<sup>[6]</sup>; vulnerabilidad al ataque químico y deficiencias en las propiedades mecánicas del material.

Desde hace algunos años se han hecho estudios referentes a las propiedades que presentan los polvos de MgO cáustico, para definir el comportamiento en la variación de la densificación. Tal es el caso de los investigadores Kosei Yamamoto y Kaoru Umeya<sup>[7]</sup> que en 1981 estudiaron los cambios en el desarrollo de la producción de polvos y observaron que la densidad de un compacto, se ve influenciado por la presencia de esqueletos cristalinos del  $Mg(OH)_2$  y del grado de agregación, así como del grado de unión de los cristales en dichos esqueletos..

Kiyoshi Itatani y Masayuki Nomura<sup>[8]</sup> en 1986, produjeron por diferentes rutas de síntesis cuerpos compactados de MgO y determinaron que la densificación y los cambios en la microestructura de los cuerpos dependen principalmente de su actividad superficial y del grado de aglomeración original.

En 1987 M. B. Morsi y S. F. Estefan<sup>[9]</sup> estudiaron las propiedades físicas del MgO obtenido a partir de agua de mar y concluyeron que éstas son influenciadas por una función compleja de la temperatura de calcinación, por el tiempo de permanencia en el horno, por el nivel de impurezas en el material y por la morfología del Mg(OH)<sub>2</sub> como subproducto.

Sin duda alguna existen muchas causas detectadas que afectan la densificación del MgO cáustico, pero recientemente se ha visto que el grado de aglomeración es determinante en esta propiedad, cuyas consecuencias se presentan en la dificultad de aplicar altas presiones para compactar los polvos sin que existan esfuerzos residuales que provoquen fracturas en el sinterizado<sup>[10]</sup>. Utilizando la precipitación química como ruta de síntesis disminuye mucho la formación de aglomerados en comparación con otras técnicas en solución como la de sol-gel.

Además existen otros parámetros que deben ser controlados, como es el nivel y el tipo de impurezas (antes de la síntesis del MgO) ya que también afectan las propiedades mecánicas. Entre estas impurezas tenemos la presencia del sílice, el óxido de hierro, la alúmina y la cal libre, sobretodo cuando se utilicen fuentes minerales como materia prima.

### **1.3 OBJETIVO**

Obtener polvos de MgO a partir del mineral dolomita y diversas sales de magnesio, como precursores, con el fin de realizar un análisis comparativo entre sus propiedades físicas y químicas.

### **1.4 ÓXIDO DE MAGNESIO Y SU OBTENCIÓN**

El óxido de magnesio (MgO) es el material más importante dentro de los refractarios básicos que tienen una gran aplicación en la metalurgia. Su punto de fusión es de 2800°C, por lo tanto manifiesta gran resistencia a la escoria básica.

Su producción industrial se ha llevado a cabo desde hace varios años en la fabricación de ladrillos refractarios, usados en recubrimientos de altos hornos. Estos procesos en la actualidad son diversos y se han ido adecuando dependiendo de la materia prima utilizada.

Existen diversas fuentes naturales y sintéticas para la producción de MgO, algunas de ellas se muestran en la tabla 1.

La clasificación de los diferentes tipos de óxido de magnesio se puede realizar de acuerdo a las propiedades desarrolladas en base al tratamiento térmico y al tiempo de permanencia en el horno.

Se puede obtener óxido de magnesio como MgO cáustico a partir de la descomposición de sus correspondientes hidróxidos, desde temperaturas superiores a 400°C e inferiores a 1000°C, obteniéndose como producto un polvo blanco cáustico con características específicas, como alta actividad química y altos valores de área superficial específica. Estos polvos deben estar libres de impurezas para que estas propiedades se vean favorecidas.

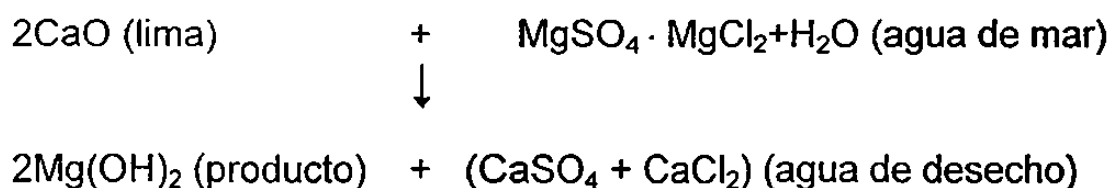
El óxido de magnesio que se obtiene a temperaturas entre 1400 y 1600°C se le llama periclusa. A este tratamiento también se le conoce como quemado a muerte, donde se buscan varios factores: a) disminuir la actividad de la cal libre (CaO), para que el cuerpo cerámico una vez conformado no se expanda por el fenómeno de hidratación y b) eliminar la mayor cantidad de poros para crear un cuerpo más denso con características químicas y mecánicas óptimas, con el aumento de la temperatura.

**Tabla 1 Fuentes diversas de magnesio para la obtención de MgO.**

<b>NATURALES</b>	<p><b>BREUNERITA:</b> Es un mineral encontrado en Austria como una solución sólida de <math>MgCO_3</math> y <math>FeCO_3</math>. La cantidad de fierro en este material está entre un 4-8 % en los productos quemados a muerte</p> <p><b>DOLOMITA:</b> <math>MgCO_3 \cdot CaCO_3</math></p> <p><b>BRUCITA:</b> <math>Mg(OH)_2</math></p>
<b>SINTÉTICAS</b>	<p><b>MAGNESIA DE AGUA DE MAR</b></p> <p><b>SALES DE MAGNESIO</b></p>

Existen dos procesos industriales que utilizan ciertas fuentes de magnesio para la producción de óxido de magnesio: el agua de mar<sup>[11]</sup> y el mineral dolomita<sup>[12]</sup> ( $CaCO_3 \cdot MgCO_3$ ).

En el proceso a partir del agua de mar, los sulfatos y los cloruros de magnesio juegan un papel importante ya que se combinan con el óxido de calcio para generar un hidróxido de magnesio como producto, y como desecho una solución de sulfato y cloruro de calcio. Las reacciones de precipitación de agua de mar se representan a continuación:





La obtención del MgO a partir de la dolomita fue desarrollada por Lehmann & Voss<sup>[12]</sup>. Este método implica una calcinación directa del mineral para obtener dolima (óxido doble de magnesio y calcio), el cual se hidrata para formar los hidróxidos correspondientes de magnesio y calcio [(Mg(OH)<sub>2</sub> y Ca(OH)<sub>2</sub>]. Estos productos se hacen reaccionar con cloruro de magnesio (salmuera de MgCl<sub>2</sub>), obteniéndose hidróxido de magnesio Mg(OH)<sub>2</sub> y cloruro de calcio (CaCl<sub>2</sub>); este último insoluble en hidróxido de magnesio. Una vez formado el hidróxido de magnesio se calcina para producir óxido de magnesio cáustico.

Recientemente la producción de MgO ha ido aumentando en varios países debido a la demanda del MgO en aplicaciones como refractario. La tabla 2 muestra las cantidades de producción de MgO en años anteriores<sup>[13]</sup>.

**Tabla 2 Capacidad de producción anual de MgO.**

País	<b>Cantidad (Toneladas métricas x10<sup>3</sup>)</b>	
	<b>1993</b>	<b>1996</b>
Canadá	100	114
España	205	205
México	160	184
Noruega	100	130
Reino Unido	200	353
Brasil	191	410
Rusia	2200	2222
Australia	190	220

## 1.5 REFRACTARIEDAD DEL MgO

Los refractarios son materiales con altos puntos de fusión que no cambian sus propiedades físicas y químicas ante la acción de altas temperaturas. El MgO es un cerámico que presenta una celda tipo cúbica centrada en las caras con enlaces iónicos, como se muestra en la figura 1.1 (en 1.1.a los átomos de magnesio son de color rojo y los átomos de oxígeno azules). En los refractarios alcalinotérreos los enlaces son de tipo iónico, lo que favorece que la energía reticular sea elevada<sup>[14]</sup>. La siguiente ecuación muestra la energía reticular U:

$$U \propto \frac{Z^+ Z^-}{r_e}$$

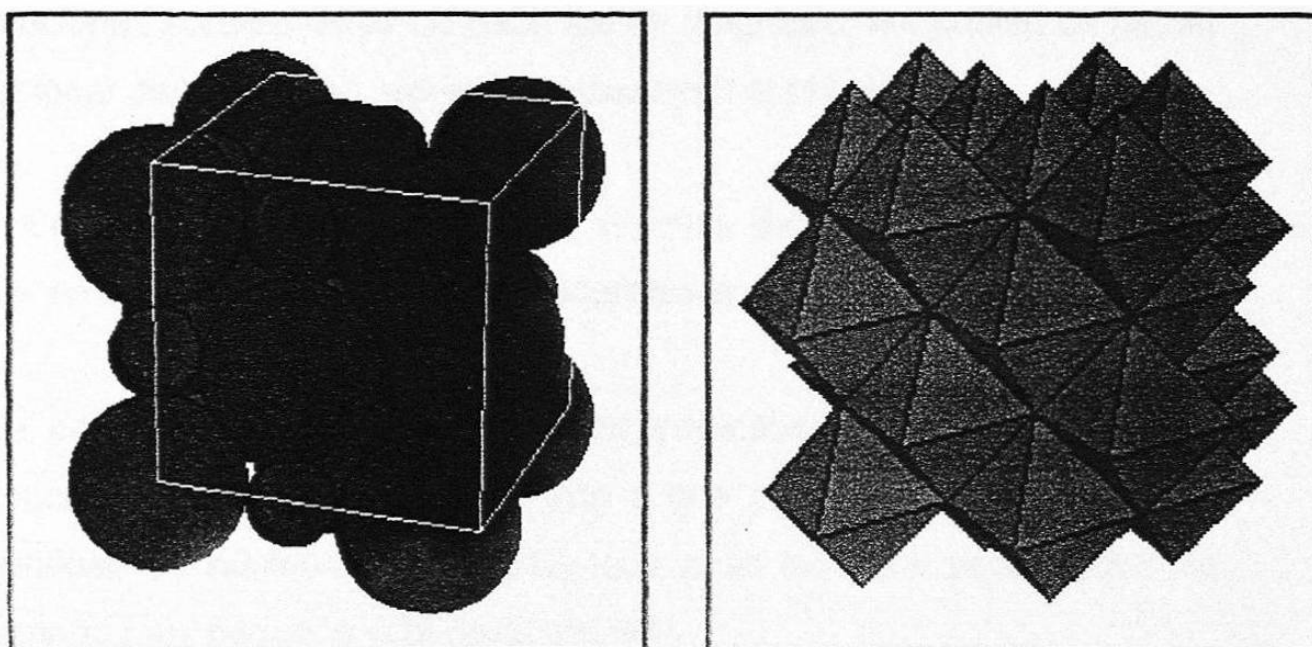
en donde  $Z^+$ ,  $Z^-$  son las cargas de los iones y  $r_e$  es la distancia interatómica entre los núcleos del anión y el catión. Por lo tanto el factor más importante en U es la magnitud del producto de las cargas ( $Z^+ Z^-$ ). Por ejemplo si comparamos un haluro alcalino y un óxido alcalinotérreo, ambos tienen la misma estructura de sal de roca y con valores similares de  $r_e$ , la energía reticular del óxido es aproximadamente cuatro veces más grande que la del haluro. Comparando cuantitativamente los puntos de fusión del NaCl y del MgO son: 800 y 2800°C respectivamente.

La influencia de  $r_e$  sobre la refractariedad puede ser analizada comparando los puntos de fusión de los óxidos de tierras alcalinas en la tabla 3, donde todos (excepto el BeO) tienen la estructura de sal de roca.

**Tabla 3 Propiedades de óxidos alcalinotérreos**

Óxido	Punto de fusión (°C)	$r_e$ (Å)
MgO	2800	2.12
CaO	2580	2.40
SrO	2430	2.56
BaO	1923	2.76

En esta serie, el BaO es el que presenta el mayor valor de  $r_e$  y por lo tanto tendrá el menor valor de  $U$ . Por consiguiente el BaO presenta un punto de fusión más bajo.



(a)

(b)

**Fig. 1.1 Estructura del MgO: a) arreglo atómico y b) arreglo poliédrico (los octaedros comparten aristas).**

## **CAPÍTULO 2**

# **MÉTODOS DE SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN**

## 2.1 MÉTODO DE SÍNTESIS

### 2.1.1 PRECIPITACIÓN QUÍMICA

Este proceso es una ruta sencilla para la obtención de precipitados, a través del cual se observa una mínima de formación de aglomerados. Los aglomerados impiden un crecimiento de partículas uniforme, siendo éste un problema muy común durante la producción de polvos cerámicos. La precipitación química favorece la formación de partículas en solución en fase dispersa, lo cual minimiza la formación de grandes aglomerados que se presentan en otras rutas de síntesis como en la técnica de sol-gel.

El proceso de precipitación química consiste en preparar disoluciones concentradas de cada sal de magnesio, las cuales se hacen reaccionar con una base fuerte para mantener el pH elevado.

En la síntesis por precipitación química del  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  es necesario tomar en cuenta las siguientes consideraciones:

**a) La concentración de las sales en solución acuosa.** Es necesario concentrar las disoluciones, debido a que se desea formar una gran cantidad de núcleos del  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  con el fin de crear precipitados de tamaño muy pequeño (del orden de nm).

Uno de los problemas que se presentan en disoluciones diluídas es que no existen distancias óptimas, que promuevan la colisión entre los iones participantes con carga opuesta. Por consiguiente si se aumenta la concentración de la solución, los iones estarán más cerca y la formación de núcleos y partículas se verá favorecida.

**b) Control de pH.** La nucleación y crecimiento de los cristales se desarrolla únicamente en medio altamente alcalino, ya que favorece la precipitación del magnesio como elemento alcalino.

**c) Temperatura de reacción.** Al mantener la temperatura constante, permite la solubilidad de las sales en medio acuoso.

**d) Velocidad de adición de la base.** Se debe de realizar en forma lenta para favorecer el crecimiento uniforme de los núcleos de  $Mg(OH)_2$  y obtener el crecimiento del tamaño de partícula más uniforme.

## 2.2 TÉCNICAS DE CARACTERIZACIÓN

Las propiedades de un producto quemado dependen mucho de las características de los materiales de partida y de sus subsecuentes modificaciones durante el proceso. Para poder seleccionar y controlar estos materiales es necesario conocer sus características. Parte de esta información se encuentra en las especificaciones del material dadas por el proveedor, de no ser así hay que determinarlas.

Las características de un material son aquellos parámetros que especifican los aspectos físicos y químicos de su composición y estructura.

Las propiedades de un material son respuestas a los cambios en el ambiente físico o químico en que se encuentra. Cada partícula del sistema tendrá propiedades particulares, por ejemplo, una particular conductividad, módulo de elasticidad y respuestas al ambiente químico tales como adsorción o dilución.

Aunque la caracterización completa para cada material y su aplicación, es una tarea compleja de desarrollar, debemos considerar que es necesaria realizarla lo más preciso posible. De alguna forma el sistema del material con el que vamos a trabajar tendrá que ser caracterizado en diferentes etapas del proceso, y además debemos de familiarizarnos con las técnicas usadas y con la información obtenida.

Actualmente existen innumerables técnicas para caracterizar polvos de materiales cerámicos, en donde cada una de éstas se complementan unas con otras de acuerdo al análisis a realizar.

Las técnicas químicas por vía húmeda han sido utilizadas rutinariamente para los análisis de varios elementos en los materiales cerámicos. Sin embargo, el análisis de impurezas y de los elementos son ahora comúnmente desarrollados usando técnicas instrumentales, las cuales son más rápidas y más precisas. El análisis químico a microescala se realiza usando técnicas con haces de electrones. Las técnicas estructurales tales como difracción de rayos X, y microscopía electrónica sirven para determinar la identidad de las fases, su estructura y microestructura. Las técnicas de análisis térmico son necesarias para inferir un cambio en la composición y estructura del sistema debido a los efectos de un cambio en temperatura o atmósfera sobre las propiedades del sistema del material. La técnica desarrollada por Branauer-Emmett-Teller (BET) basada en la adsorción de nitrógeno a bajas temperaturas, es útil en la medición de las áreas superficiales de polvos de muchos materiales cerámicos.



## 2.2.1 DIFRACCIÓN DE RAYOS X

Los rayos X hoy en día han adquirido gran importancia en la ciencia e ingeniería de los materiales, ya que muchas técnicas de análisis utilizadas en la actualidad se basan en los principios de esta radiación, entre ellas se encuentran: espectroscopía de emisión de rayos X (XES), espectroscopía de emisión Auger (AES), espectroscopía de fluorescencia de rayos X (XFS), espectroscopía electrónica para análisis químico (ESCA), absorción de rayos X y difracción de rayos X.

Indudablemente, la difracción de rayos X es la técnica más común y útil en la química del estado sólido para caracterizar los materiales cristalinos, por medio de sus patrones característicos de difracción de rayos X (huellas digitales) es posible determinar las fases cristalinas presentes en el material. La difracción de rayos X es un fenómeno de dispersión, al que contribuye un elevado número de átomos y éste solo es posible si se cumple la Ley de Bragg.

La derivación de la Ley de Bragg se muestra en la figura 2.1, que representa una sección de un cristal. Consideramos a los rayos 1 y 1a' en el haz incidente, donde estos chocan contra los átomos K y P en el primer plano de átomos. Los rayos se dispersan en todas direcciones, pero solamente en la dirección 1' y 1a' estarán completamente en fase y se reforzarán unos a otros. Como ejemplo, los rayos 1 y 2 dispersados por los átomos K y L cuya diferencia de trayectorias entre los rayos 1K1' y 2L2' será:

$$ML + LN = d' \sin\theta + d' \sin\theta$$

Los rayos 1' y 2' estarán completamente en fase si la diferencia entre sus trayectorias difieren en un número entero "n" de longitudes de onda, si se considera la trayectoria MLN que recorre el haz, se obtiene la conocida Ley de Bragg:

$$n\lambda = 2d \operatorname{sen}\theta$$

donde:

$\lambda$  = Longitud de onda

$d$  = Distancia interplanar

$\theta$  = Angulo de difracción.

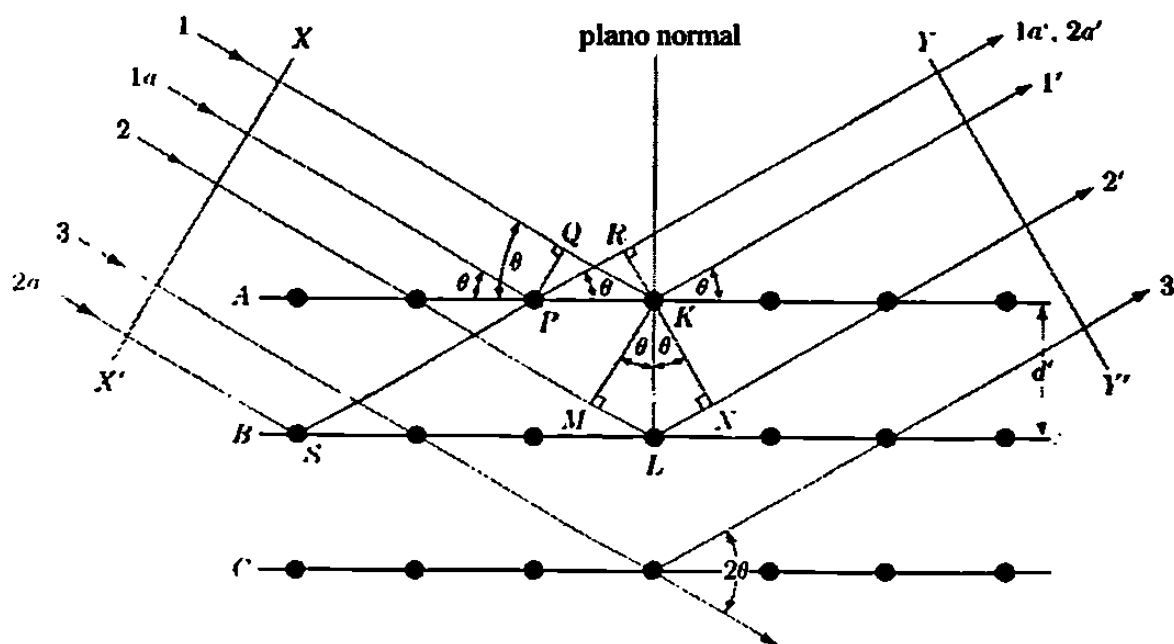


Fig. 2.1 Plano de difracción de rayos X.

## 2.2.2 ANÁLISIS TÉRMICO

El análisis térmico involucra una serie de técnicas en las cuales una propiedad es monitoreada contra el tiempo o temperatura, mientras la muestra está sujeta a un programa de temperatura en una atmósfera determinada. Para el análisis térmico<sup>[15]</sup> de los polvos de MgO se utilizaron dos técnicas simultáneas muy importantes, el análisis térmico diferencial (ATD) y el análisis termogravimétrico (ATG).

### a) ANÁLISIS TÉRMICO DIFERENCIAL (ATD)

Es una técnica que se basa en el registro de los cambios térmicos entre la muestra y un material de referencia, con respecto a la temperatura o el tiempo, que se lleva a cabo en atmósferas determinadas. Existen un gran número y variedad de aplicaciones del análisis térmico diferencial. Para el estudio de los materiales, las aplicaciones pueden ser divididas en dos categorías:

- **Mediciones de cambios físicos** tales como, fusiones, cambios de fases cristalinas, cambios en estados líquidos y líquidos cristalinos, en polímeros, diagramas de fases, capacidad calorífica, transición vítrea, conductividad térmica y emisividad de gases.

- **Reacciones químicas** tales como deshidrataciones, descomposiciones, curado de polímero, formación vítrea y ataque oxidativo.

Con esta técnica podemos determinar la temperatura a la cual se desarrolla un proceso químico o físico.

## b) ANÁLISIS TERMOGRAVIMÉTRICO (ATG)

Esta técnica nos permite monitorear la pérdida de masa al ir variando la temperatura o el tiempo, en una atmósfera determinada.

En la figura 2.2 se muestra un gráfico típico de la descomposición del  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  en donde se puede observar las diferentes etapas que ocurren durante el calentamiento. A bajas temperaturas se elimina la humedad y conforme aumenta la temperatura, se lleva a cabo la descomposición del  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  (deshidroxilación) hasta que se observa la temperatura de formación del  $\text{MgO}$ .

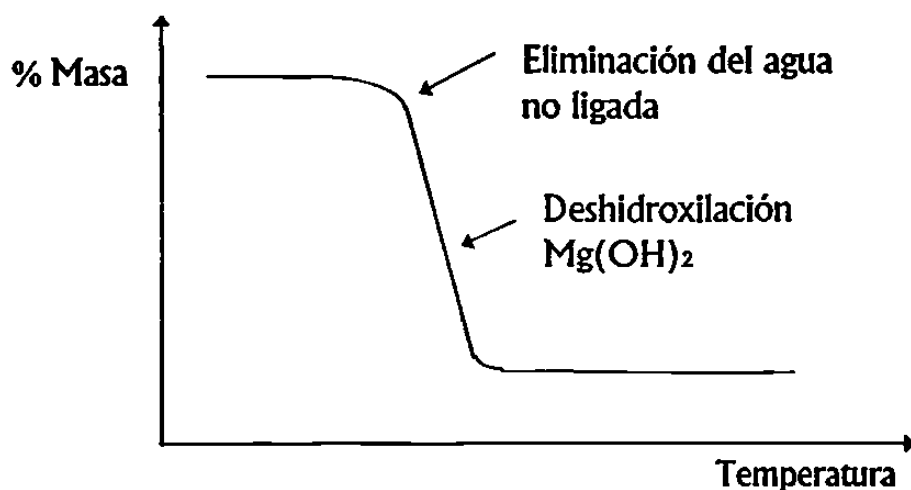


Fig. 2.2 Gráfico típico del proceso de descomposición del  $\text{Mg}(\text{OH})_2$ .

### 2.2.3 MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE BARRIDO (SEM)

Actualmente la microscopía electrónica de barrido ofrece muchas ventajas en el estudio de polvos cerámicos, principalmente estudios morfológicos y topográficos. Con el microscopio electrónico de barrido<sup>[16]</sup> se puede formar la imagen de los detalles más profundos de la superficie de la muestra. Esta técnica nos permite magnificar imágenes por medio de lentes de hasta 100,000X aumentos.

La técnica del microscopio electrónico se basa en barrer la muestra con un haz electrónico de sección transversal pequeño y de alta energía y generar una imagen punto a punto de ella. El haz de electrones se alinea por medio de espejos y bobinas, hasta ser impactado contra la muestra. Estos electrones chocan en un punto de la superficie del sólido y se generan señales como electrones difractados y secundarios que son recolectados en detectores apropiados. La resolución que se logra para formar imágenes de la superficie de la muestra es debido a los electrones secundarios y los electrones difractados son rayos X que sirven para realizar el análisis químico .

# **CAPÍTULO 3**

## **EXPERIMENTAL**

### **3.1 EQUIPO UTILIZADO**

- **Difractómetro de rayos X en polvos con radiación  $\text{CuK}_{\alpha}$ , Siemens D-5000**
- **Horno eléctrico Therrmolyne, 1000°C**
- **Horno eléctrico programable Lindberg, 1500°C**
- **Balanza analítica Sartorius**
- **Prensa pastilladora Imperial Press**
- **Equipo de Análisis térmico simultáneo (DTA-TGA), TA-Instrument, modelo SDT 2960**
- **Microscópio Electrónico de Barrido, LEICA S440**
- **Analizador de área superficial, STRÖHLEIN**

## 3.2 SÍNTESIS DE POLVOS DE MgO

En este trabajo se sintetizaron polvos de MgO, algunos de tipo cáustico, a partir de dos clases de fuentes de magnesio que fueron sales hidratadas de magnesio y el mineral dolomita. Este último proporcionado por el grupo Peñoles, extraído de sus minas en Torreón, Coahuila. Para la síntesis se utilizó el método de precipitación química, mismo que se aplicó para los diferentes precursores. Debido a la naturaleza diferente de los precursores y para fines de orden de estudio, la metodología de síntesis de los polvos de MgO cáustico fue dividida en dos secciones :

- 1) Proceso de precipitación química de sales hidratadas de magnesio.
- 2) Proceso de precipitación química del mineral dolomita.

### 3.2.1 PRECIPITACIÓN QUÍMICA DE SALES HIDRATADAS DE MAGNESIO

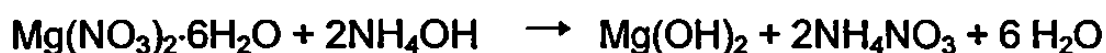
La síntesis del MgO se obtuvo por precipitación química, a partir de sales de magnesio hidratadas. Los precursores usados fueron  $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{MgNO}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  y  $\text{Mg}(\text{CH}_3\text{CO}_2)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ , todos grado analítico (98%). La selección de estas sales hidratadas se hizo pensando en facilitar la solubilidad en medio acuoso y favorecer una mejor homogeneización de las soluciones estudiadas.



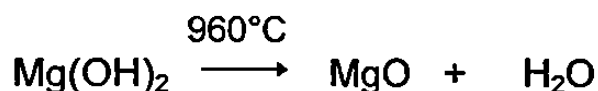
Con cada sal hidratada de magnesio se prepararon soluciones concentradas de aproximadamente 0.8M, utilizando agua desionizada. Se adecuó la estequiometría para cada solución, dependiendo del tipo de reacción que se llevó a cabo. Por separado, se prepararon soluciones concentradas de  $\text{NH}_4\text{OH}$  13M.

La reacción se llevó a cabo al mezclar las dos disoluciones y se agregó un exceso de disolución básica para asegurar la completa precipitación del  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  como subproducto. La reacción se realizó con agitación vigorosa, manteniendo la temperatura a  $50^\circ\text{C}$  y controlando que el pH se mantuviera a 10. El precipitado obtenido se filtró, se lavó y se secó a  $100^\circ\text{C}$  durante dos horas. Para el  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  una vez seco, en forma de polvo, se elevó la temperatura a  $960^\circ\text{C}$  durante 40 minutos para que ocurriera la deshidroxilación, y obtener finalmente el polvo de  $\text{MgO}$ . Las reacciones que ocurren durante esta síntesis son las siguientes:

a) Formación del  $\text{Mg}(\text{OH})_2$



b) Formación del  $\text{MgO}$  cáustico :



### 3.2.2 PRECIPITACIÓN QUÍMICA A PARTIR DEL MINERAL DOLOMITA

La precipitación química se llevó a cabo a partir del mineral natural llamado dolomita, que es un carbonato doble de magnesio y de calcio. La dolomita inicialmente se tuvo que molturar hasta pasar la malla 200 que corresponde a obtener polvos homogéneos de 75 $\mu$ m.

Este mineral se descarbonató entre un intervalo de temperatura de 500 a 900°C, realizando un calentamiento progresivo. Esto es, se incrementó la temperatura 100°C cada media hora hasta alcanzar 800°C, donde permaneció durante 2 horas y posteriormente se dejó 30 minutos a 900°C. Como producto de la calcinación se obtuvo la dolima (MgO-CaO), mineral que actúa como una base fuerte, la cual se utilizó para preparar una lechada de concentración 0.9M. Esta disolución se mantuvo con una agitación vigorosa hasta homogeneizar toda la dolima y a la vez iniciar la hidratación de los óxidos, finalmente se realizó una separación magnética del Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

Por separado, se preparó una solución de MgCl<sub>2</sub> 0.5M muy bien homogeneizada y se hizo reaccionar con la dolima en solución, en un vaso de precipitados a la temperatura de 50°C, con un pH de 11. La agitación vigorosa se mantuvo durante 20 minutos posteriores a la reacción, para lograr la precipitación de todo el magnesio en forma de Mg(OH)<sub>2</sub>. El precipitado obtenido se filtró, se lavó y se secó a 100°C durante dos horas y la deshidroxilación se llevó a cabo a 960°C por 40 minutos, hasta obtener finalmente el polvo de MgO.

Las reacciones para la formación del MgO a partir de la dolomita se presentan en las siguientes etapas:

**a) Descarbonatación :**



**b) Hidroxilación :**



**c) Reacción con MgCl<sub>2</sub> :**



**d) Deshidroxilación :**



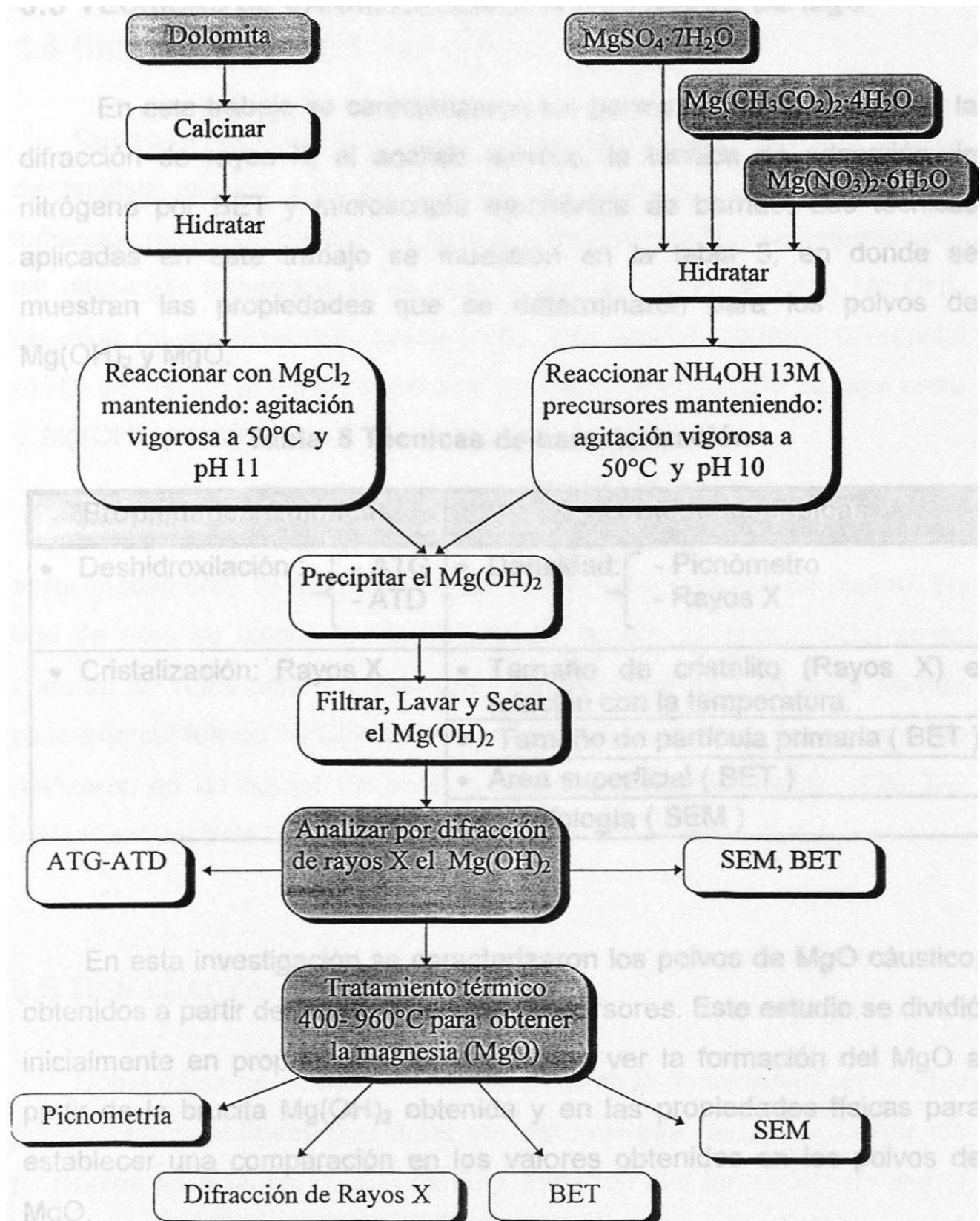
Cabe hacer mención que al añadir la disolución de dolima con el MgCl<sub>2</sub>, ocurre una reacción preferente del MgCl<sub>2</sub> con el Ca(OH)<sub>2</sub> y no así con el Mg(OH)<sub>2</sub>. Esto es debido, a que el Ca(OH)<sub>2</sub> se solubiliza más fácilmente que el Mg(OH)<sub>2</sub> es decir, el hidróxido de calcio posee una constante de solubilidad (Kps) mayor que la del de magnesio. Por lo tanto, el calcio se disocia del hidróxido, para quedar disuelto en la solución alcalina y reaccionar con el cloro del MgCl<sub>2</sub>. La tabla 4 presenta los valores de solubilidad para los hidróxidos alcalinotérreos.

**Tabla 4 Solubilidad de los hidróxidos alcalinotérreos<sup>[17]</sup>**

	Producto de solubilidad (Kps)	Solubilidad Molar (M)
Mg(OH) <sub>2</sub>	$1.2 \times 10^{-11}$	$1.4 \times 10^{-4}$
Ca(OH) <sub>2</sub>	$5.4 \times 10^{-6}$	0.011

Este proceso de síntesis de MgO cáustico es muy similar al de la sección anterior, pero la diferencia radica que en este caso los reactivos utilizados son de procedencia mineral, lo que hace más difícil el control del tamaño de partícula y de la solubilidad en la preparación de las soluciones de los reactivos. Por lo tanto se requiere mayor tiempo de reacción, ya que se trata de un tratamiento previo al método cerámico, para llevar a cabo la descarbonatación.

La metodología experimental de la obtención de polvos de MgO, a partir de diferentes precursores que contienen magnesio, se presenta esquemáticamente en la figura 3.1. Donde se utilizó el mismo método de síntesis, aunque los reactivos utilizados son de distinta naturaleza, por ello, las condiciones de síntesis variaron ligeramente en la calcinación de la dolomita antes de la hidratación y en algunas de las condiciones de la precipitación como pH, mayor tiempo de agitación, etc.



**Fig. 3.1 Producción de MgO por precipitación química.**

### 3.3 TÉCNICAS DE CARACTERIZACIÓN DE POLVOS DE MgO

En este trabajo se caracterizaron los polvos de MgO, a partir de la difracción de rayos X, el análisis térmico, la técnica de adsorción de nitrógeno por BET y microscopía electrónica de barrido. Las técnicas aplicadas en este trabajo se muestran en la tabla 5, en donde se muestran las propiedades que se determinaron para los polvos de Mg(OH)<sub>2</sub> y MgO.

**Tabla 5 Técnicas de caracterización**

Propiedades Químicas	Propiedades Físicas
<ul style="list-style-type: none"> <li>Deshidroxilación : { - ATG - ATD</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>Densidad: { - Picnómetro - Rayos X</li> </ul>
<ul style="list-style-type: none"> <li>Cristalización: Rayos X</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>Tamaño de cristalito (Rayos X) en relación con la temperatura.</li> <li>Tamaño de partícula primaria ( BET )</li> <li>Area superficial ( BET )</li> <li>Morfología ( SEM )</li> </ul>

En esta investigación se caracterizaron los polvos de MgO cáustico, obtenidos a partir de cuatro diferentes precursores. Este estudio se dividió inicialmente en propiedades químicas para ver la formación del MgO a partir de la brucita Mg(OH)<sub>2</sub> obtenida y en las propiedades físicas para establecer una comparación en los valores obtenidos en los polvos de MgO.

### 3.4 DESHIDROXILACIÓN DEL $\text{Mg}(\text{OH})_2$

Dentro del estudio de las propiedades químicas se utilizó la técnica de análisis térmico para determinar los cambios que ocurren en la formación del  $\text{MgO}$ . Por análisis termogravimétrico (ATG) se determinaron las diferentes temperaturas de descomposición total de cada  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  obtenido de los diferentes precursores. Por análisis térmico diferencial (ATD) se verificó la temperatura a la cual sucede el cambio de fase entre el  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  y el  $\text{MgO}$ .

Los experimentos consistieron en pesar cantidades de aproximadamente 15 mg de las muestras en contenedores de platino. En uno de ellos se colocó el  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  y en el otro alúmina ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) como material de referencia. La velocidad de calentamiento en cada corrida experimental fue de  $10^\circ\text{C}/\text{min}$ , en atmósfera de nitrógeno, las pruebas se realizaron en un equipo de análisis térmico simultáneo (ATG-ATD) TA-Instrument, modelo SDT-2960.

### 3.5 DENSIDAD DEL $\text{MgO}$

Como ya se ha mencionado anteriormente la densidad es una de las principales propiedades que debe ser determinada para caracterizar los materiales refractarios, ya que de ésta depende que tan resistente sea el material en condiciones severas de uso. Para los polvos de  $\text{MgO}$  obtenidos a partir de cada precursor, se les determinó la densidad por dos técnicas: por el método del picnómetro y por rayos X en polvos.

### 3.5.1 MÉTODO DEL PICNÓMETRO

Se utilizó el método de picnómetro (ASTM C699) por desplazamiento de tolueno, que es aplicado para determinar la densidad real de los materiales policristalinos, en este caso los de óxido de magnesio. La técnica por desplazamiento de tolueno consiste básicamente en una serie de pesadas del picnómetro. La completa descripción de este método se describe en el anexo A-1.

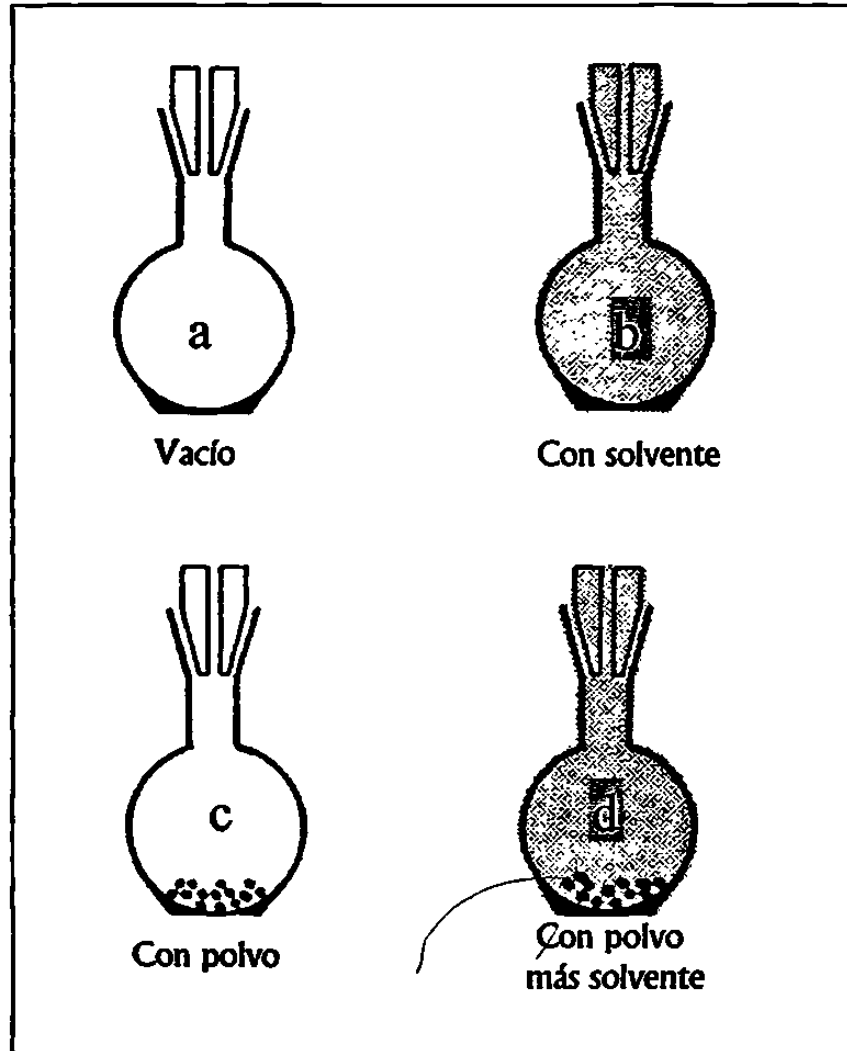
En la figura 3.2 se describen los pasos generales que se realizan para determinar la densidad real que consisten de los siguientes pasos, cuyos valores se representan con letras:

- 1o. Registrar la masa del picnómetro vacío (a). Inicialmente se seca el picnómetro hasta que la masa no varíe.
- 2o. Registrar la masa del picnómetro con tolueno (b). Para ello, se llena el picnómetro con tolueno que previamente ha sido enfriado algunos grados por debajo de 25°C que es la temperatura del baño y finalmente se pesa.
- 3o. Registrar la masa del picnómetro más la del MgO en polvo (c).
- 4o. Registrar la masa del picnómetro más la del MgO en polvo, y la masa del solvente (d). Este paso se repitió varias veces hasta que la masa total se mantuviera constante.

La densidad en g/cm<sup>3</sup> se calculó con la fórmula siguiente:

$$\rho = \frac{c - a}{(b - a) - (d - c)}$$





**Fig. 3.2 Método del picnómetro.**

Cabe resaltar, que la medición de densidades para materiales en forma de polvos por el método del picnómetro es más complicada que la de un compacto sinterizado, debido a que los polvos atrapan aire en su interior. Por lo tanto, fue necesario cubrir los polvos con tolueno y hacer vacío durante tres horas para cada muestra, para eliminar completamente esas burbujas de aire atrapadas en el interior del polvo. Se tomaron aproximadamente 5 gramos de cada muestra, controlando la temperatura a 25°C.

### 3.5.2 DENSIDAD POR RAYOS X

Se determinaron las densidades del MgO proveniente de los cuatro precursores, por difracción de rayos X en polvos. Se usaron dos métodos: el directo y el riguroso.

#### a) *Método directo*

Del análisis de rayos X, se considera la línea de reflexión más intensa correspondiente al compuesto estudiado. Estas líneas indican el espaciado entre planos de átomos  $d$ , que está relacionado con los parámetros  $(hkl)$  que permiten localizar los planos en la celda.

En el caso del MgO con celda cúbica centrada en las caras, se determinaron los parámetros de la celda con el valor de  $d$ , correspondiente al plano del máximo de reflexión (200) que corresponde a la línea de difracción más intensa y se usaron las siguientes ecuaciones:

$$a = 2 d_{200}, \quad a = \sqrt{8} d_{200}$$

A las muestras de MgO se les añadió mezclando mecánicamente KCl, usado como estándar interno. Se realizó la corrección de los datos de distancia interplanar por regresión lineal.

**b) Método riguroso**

1.- Identificar al menos 5 líneas, las más intensas que correspondan al patrón interno KCl, y asignar los parámetros (hkl) que caracterizan a cada línea de reflexión. Lo mismo se realiza para el MgO.

2.- Asociar los espaciados  $d$  de cada línea de reflexión con el ángulo  $2\theta$ , mediante el uso de la Ley de Bragg:

$$\lambda = 2 d \text{ Sen } \theta$$

3.- Realizar una regresión lineal entre los valores de  $2\theta$  experimentales y  $2\theta$  reportados en la literatura del KCl. Esto permite corregir los valores del espaciado interplanar del difractograma del MgO, por el movimiento del cero de referencia.

4.- Obtener los parámetros cristalográficos correspondientes al MgO. Para esto es necesario obtenerlos por medio del programa *Affma*<sup>[18]</sup>. Se alimentan los valores de la distancia interplanar corregidos que correspondan a las líneas de difracción del MgO, con los valores de (hkl) teóricos.

5.- Una vez obtenido los parámetros de celda, se determina la densidad cristalográfica utilizando la ecuación siguiente:

$$\rho = \frac{1.66042 \sum A Z}{a^3}$$

$\sum A$  : Sumatoria de los pesos atómicos del MgO.

$Z$  : Unidades fórmula de la celda.

### 3.6 ÁREA SUPERFICIAL Y TAMAÑO DE PARTICULA PRIMARIA

Se midió el área superficial específica para cada uno de los polvos de MgO, obtenidos a partir de los diferentes precursores, con el uso de la técnica BET. La técnica se basa en la adsorción del gas nitrógeno a bajas temperaturas. El equipo de medición consta de dos contenedores de vidrio, uno de ellos vacío y el otro contiene a la muestra de MgO. Al contenedor de la muestra se le hace pasar una corriente de gas nitrógeno, durante 1 hora, hasta que la lectura del manómetro conectado al sistema permanezca constante. Una vez estable el sistema, los contenedores se enfrían con nitrógeno líquido y el gas que hace contacto con el polvo al enfriarse se adhiere a la superficie de éste. Se genera entonces una diferencia de presión que se registra, siendo necesario esperar hasta que la lectura en el manómetro sea constante. Esta diferencia de presión se relaciona con los respectivos valores de área superficial específica. Para esta técnica se requirieron aproximadamente 0.3 gramos de MgO en polvos.

El tamaño de la partícula primaria,  $G_{BET}$  (nm), fue calculado utilizando la siguiente ecuación, asumiendo que la forma de la partícula era cúbica

$$G_{BET} = \frac{F}{\rho S}$$

donde F es una constante de acuerdo a la forma de la partícula (6),  $\rho$  es la densidad real del polvo ( $\text{g cm}^{-3}$ ) y S es el área superficial específica ( $\text{gm}^{-2}$ ).

### 3.7 TAMAÑO DE CRISTALITO POR RAYOS X

El tamaño de cristalito se calculó por medio de la técnica de difracción de rayos X en polvos. Los polvos de MgO se mezclaron con KCl como estándar interno, se escogió la reflexión (200) del patrón de difracción del MgO y la reflexión (220) del KCl, debido a que se requieren dos líneas de difracción lo más cercanas posible pero sin que interfieran.

En la figura 3.3 podemos ver la relación en las intensidades que guarda la muestra con respecto al estándar interno. Se utilizó la ecuación de Scherrer<sup>[8,19,20]</sup> para calcular el tamaño de cristalito,  $G_{DRX}$ , por difracción de rayos X :

$$G_{DRX} = \frac{K \lambda}{\beta \cos \theta_{\beta}}$$

$$\beta^2 = \beta_M^2 - \beta_S^2$$

Donde:

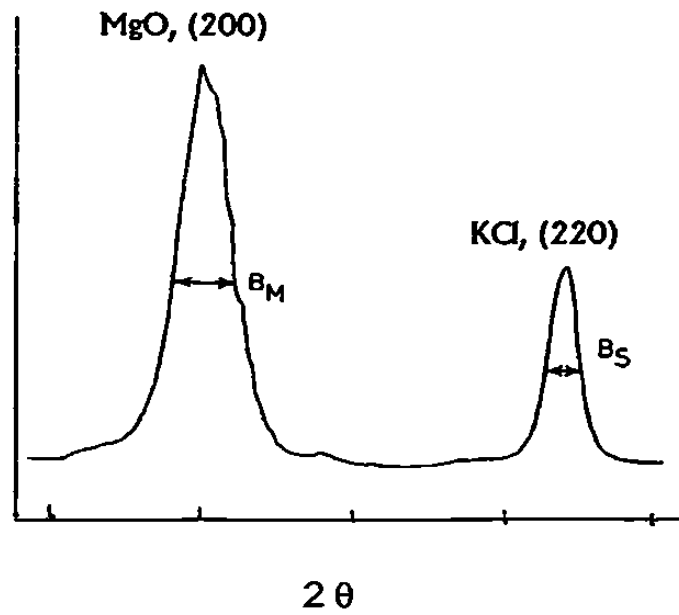
$K$  = Constante (0.9)

$\lambda$  = Longitud de onda de  $CuK_{\alpha 1}$  (1.5405 Å).

$\theta_{\beta}$  = Ángulo máximo de difracción (grados).

$\beta_M$  = Ancho del pico a la mitad de la reflexión (200) del MgO (radianes).

$\beta_S$  = Ancho del pico a la mitad de la reflexión (220) del KCl (radianes).



**Fig. 3.3** Porción del difractograma mostrando los máximos de las reflexiones de la mezcla de  $\text{MgO}$  y  $\text{KCl}$  (estándar interno).

### 3.8 MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE BARRIDO (SEM)

Para estudiar la morfología de los polvos de  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  y de  $\text{MgO}$ , se utilizó la técnica de microscopía electrónica de barrido (SEM).

Los polvos de  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  y los polvos de  $\text{MgO}$  a  $960^\circ\text{C}$  se recubrieron con oro metálico con el siguiente procedimiento. Se lavó una lámina metálica en alcohol etílico dentro de un vaso de vidrio. El vaso se introdujo en un agitador ultrasónico durante 5 minutos, con el fin de eliminar partículas superficiales como posibles contaminantes. La lámina se cubrió con una cinta de carbono de doble cara y sobre ésta se depositaron los polvos, se volteó la lámina y se golpeó para eliminar el exceso de aglomerados. Una vez que se adhirieron los polvos en una capa muy delgada, se colocó una cubierta de oro por depositación iónica (sputtering) en vacío.

En el caso de los polvos de  $\text{MgO}$  sinterizados, la microscopía se realizó en pastillas de 5 mm de diámetro y 2 mm de espesor, las cuales fueron sinterizadas a  $1200^\circ\text{C}$  durante una hora. La presión utilizada en cada pastilla fue de 2 toneladas por 3 minutos. Las pastillas al igual que los polvos fueron recubiertas con una capa de oro por la misma técnica de capa fina.

Ya recubiertas las muestras, se soportaron en un portamuestras de aluminio con barras magnéticas de grafito, éstas se introdujeron a la cámara del microscopio electrónico, donde se realizó vacío aproximadamente 15 minutos y finalmente se realizó el análisis microestructural.