

CAPÍTULO 4

RESULTADOS Y **DISCUSIÓN**

4.1 PROPIEDADES QUÍMICAS

El estudio de las propiedades químicas inició con la deshidroxilación de los cuatro diferentes polvos de $\text{Mg}(\text{OH})_2$, obtenidos como subproductos de cuatro precursores: $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, $\text{Mg}(\text{CH}_3\text{CO}_2)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, $\text{MgNO}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ y del mineral dolomita. Como producto final se obtuvieron los polvos de MgO cáustico, a los que se analizó su cristalinidad, por medio de sus patrones de difracción de rayos X de polvos.

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

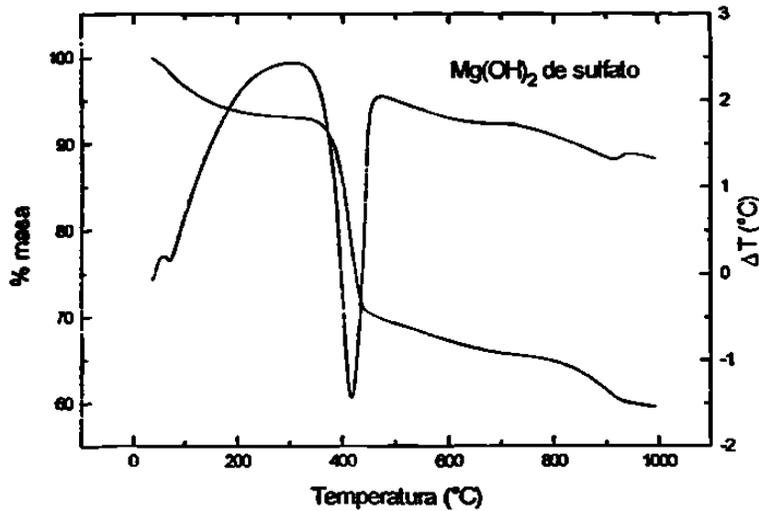
La deshidroxilación es la descomposición de una sustancia en radicales H^+ y OH^- para formar agua; también se le conoce como pérdida del agua química, por el rompimiento de los enlaces químicos entre los radicales. En este trabajo se estudiaron las condiciones de la deshidroxilación de la brucita [$\text{Mg}(\text{OH})_2$] por análisis térmico simultáneo, termogravimétrico y térmico diferencial.

Por medio de la técnica de ATG se analizaron las diferentes etapas de pérdida de masa del $\text{Mg}(\text{OH})_2$ y las temperaturas a las cuales se lleva a cabo este proceso, cuya última etapa ocurre cuando la línea base en el termograma permanece constante. Por otro lado, con el apoyo de la técnica de ATD nos permite asociar la energía requerida de acuerdo al tipo de evento térmico. Al comparar la información registrada por ambas técnicas se observó una buena concordancia con los resultados obtenidos.

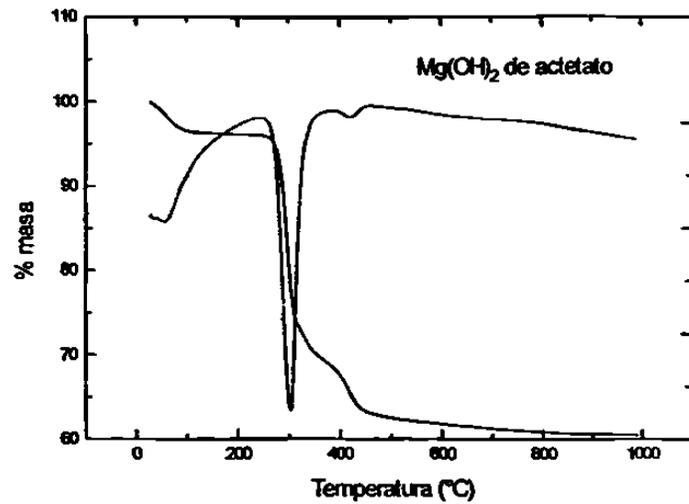
La figura 4.1 muestra los cuatro termogramas donde se registró las etapas de deshidroxilación de los cuatro materiales estudiados, para obtener el MgO. En los casos (a,b,c) que corresponden al $Mg(OH)_2$, provenientes de las sales hidratadas, se observa inicialmente ligeras pérdidas de masa alrededor del 5% a partir de los $30^\circ C$, temperatura a la cual inicia la eliminación de humedad adsorbida por los polvos. Posteriormente, presentan una segunda pérdida en el intervalo de 280 y $450^\circ C$ que corresponde al proceso de deshidroxilación, con una pérdida de masa alrededor del 30% que se relaciona con la pérdida de agua de la brucita mineral registrada en la literatura^[21]. Para el caso del $Mg(OH)_2$ (fig. 4.1d) obtenido a partir del mineral dolomita, se registró una pérdida de masa muy abrupta y continua, que inicia en 50° y finaliza alrededor de $115^\circ C$, indicando que el polvo adsorbió un exceso de humedad, el cual se elimina rápidamente. La deshidroxilación completa transcurre entre 315° y los $450^\circ C$ aproximadamente.

Todas las muestras de $Mg(OH)_2$ analizadas, mostraron una ligera y gradual pérdida de aproximadamente un 5%, entre los 600 y $1000^\circ C$, lo que puede ser debido a una difusión gradual de vapor de agua ocluido o atrapado en el óxido, el cual se ha observado en el proceso similar en brucitas naturales^[21]. En el caso de la dolomita, aproximadamente a los $800^\circ C$ ocurre el desprendimiento de CO_2 proveniente de $CaCO_3$ como contaminante. La tabla 6 muestra los eventos térmicos, en relación a la pérdida de masa y a la temperatura, de los diferentes polvos de $Mg(OH)_2$ determinadas por el análisis térmico simultáneo.

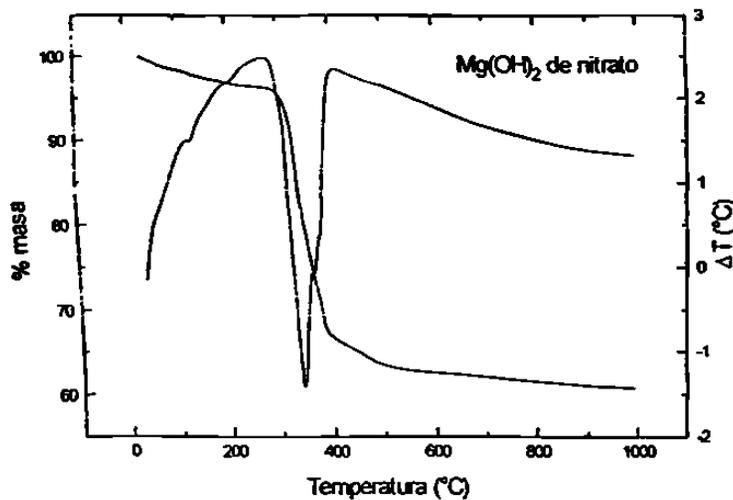
Con esta técnica de termoanálisis simultáneo fue posible determinar que el proceso de deshidroxilación ocurre entre los 450° y 600°C, para los cuatro hidróxidos. Por ATD se realizaron corridas experimentales con enfriamientos lentos, para los hidróxidos, pero no se registran cambios de fase.



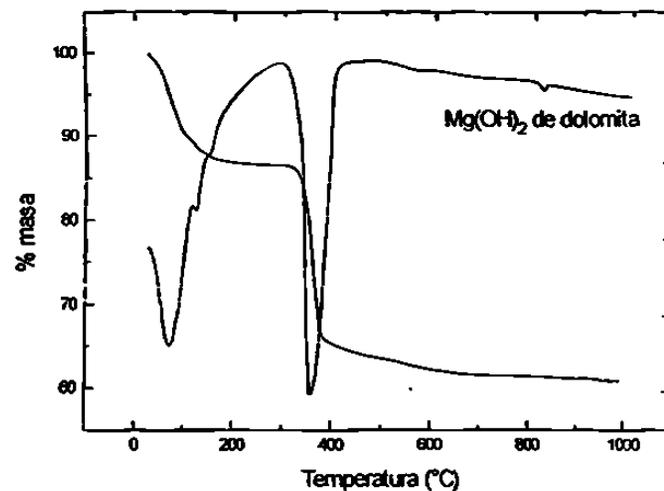
(a)



(b)



(c)



(d)

Fig 4.1 Termogramas por análisis simultáneo ATG-ATD del Mg(OH)_2 .

Tabla 6 Registro de los eventos térmicos por análisis térmico (ATG/ATD) de los polvos sintetizados por precipitación química.

Precursor	Intervalo de Temperatura (°C)	Pérdida de masa (%)	Observaciones (Posibles causas)
Sulfato	40 - 250	6.49	Pérdida de humedad
	304 - 474	23.3	Deshidroxilación
	475 - 600	5.14	Complemento deshidroxilación
	600 - 1000	5.07	Difusión de vapor de agua
Nitrato	30 - 94	1.4	Pérdida de humedad
	116 - 142	0.54	Pérdida de humedad
	185 - 282	0.81	Pérdida de humedad
	282 - 404	29.8	Deshidroxilación
	404 - 580	3.9	Complemento deshidroxilación
	580 - 1000	1.7	Difusión de vapor de agua
Acetato	30 - 114	3.37	Pérdida de humedad
	230 - 364	26.45	Deshidroxilación
	364 - 532	7.32	Complemento deshidroxilación
	532 - 1000	1.7	Difusión de vapor de agua
Dolomita	50 - 115	10.66	Pérdida de humedad
	115 - 145	1.52	Deshidroxilación
	145 - 315	1.26	Deshidroxilación
	315 - 450	22.64	Deshidroxilación
	450 - 1000	3.3	Difusión de vapor de agua y/o CO ₂

4.1.2 CRISTALIZACIÓN DEL MgO

Fue posible estudiar la cristalización de los polvos de MgO, aplicando diversos tratamientos térmicos, los cuales fueron analizados por difracción de rayos X de polvos. Para llevar a cabo estos tratamientos, se consideró el programa de calentamiento del horno tubular digital, según la referencia. La figura 4.2 muestra la curva de temperatura contra tiempo para obtener el MgO cáustico, donde se estableció que la temperatura y tiempo de calcinación para los polvos de Mg(OH)₂ fueron de 960°C durante 40 minutos.

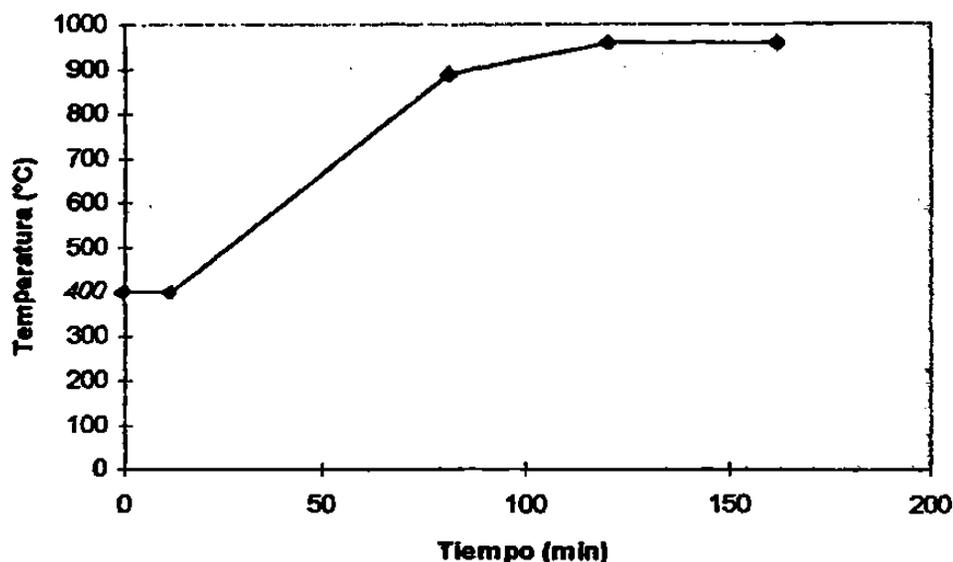
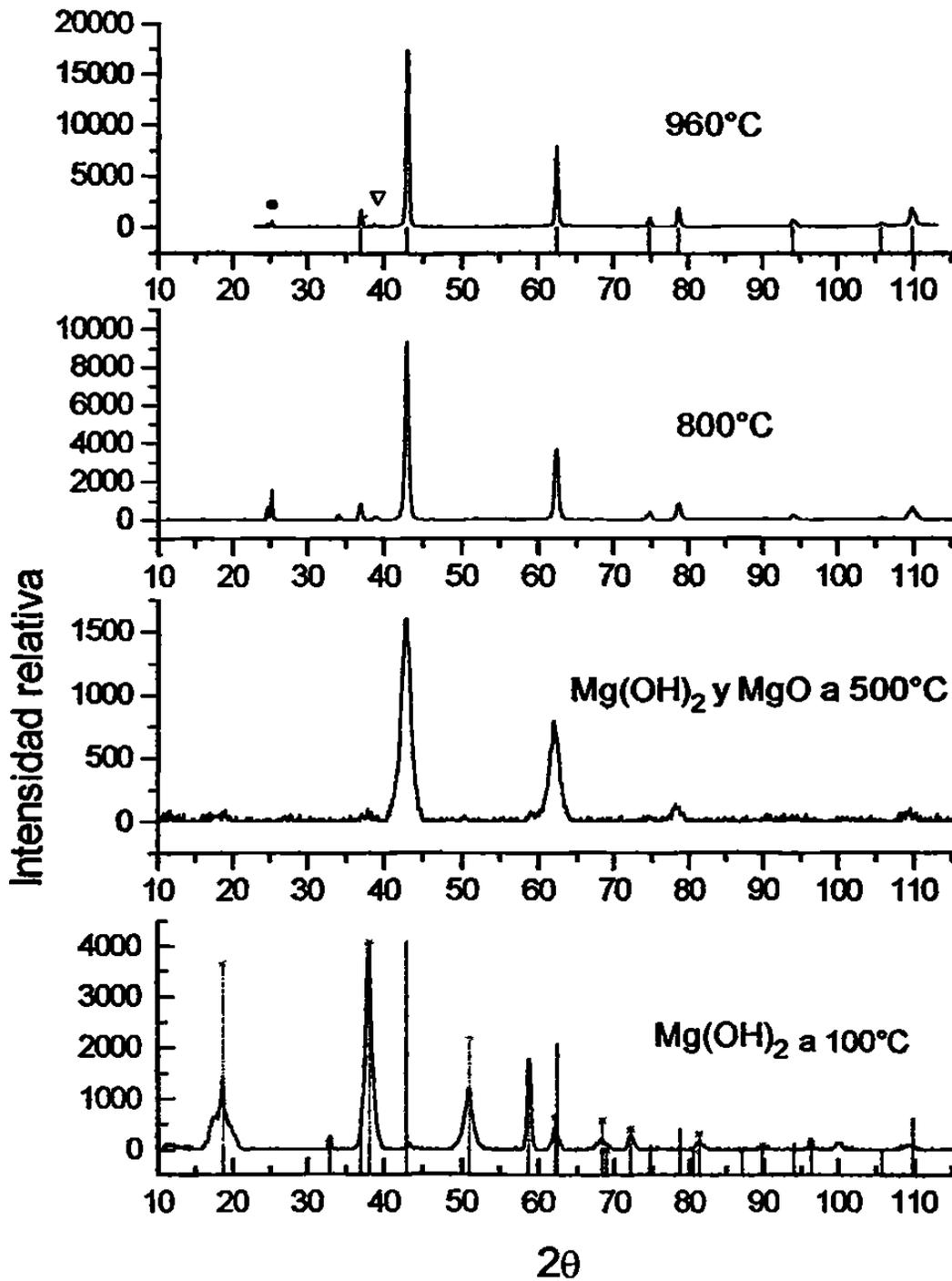


Fig. 4.2 Programa de calentamiento para la obtención del MgO^[22].

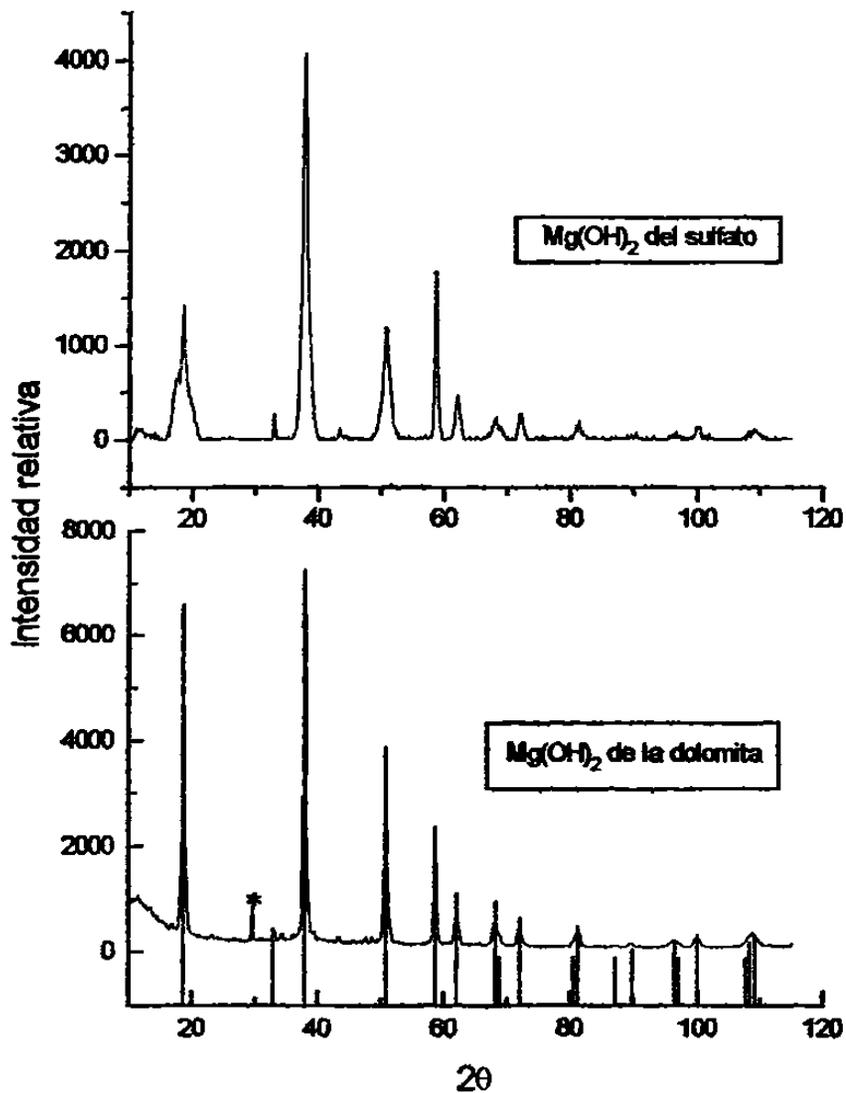
Para corroborar las condiciones, de tiempo y temperatura de cristalización del MgO se analizaron los difractogramas después de cada tratamiento térmico. La figura 4.3 muestra un ejemplo del proceso de formación del MgO a partir del sulfato. Durante el tratamiento térmico inicial a 100°C, se observa formación de la brucita $[\text{Mg}(\text{OH})_2]$ parcialmente cristalina. Posteriormente a 500°C durante 40 minutos (con el ruido de fondo más notable que a mayor temperatura) inicia la cristalización del MgO. A 800°C se forma el MgO con máximos de reflexión anchos y con una definición baja, esto es, el material tiene una cristalinidad pobre, además se observan pequeñas cantidades de reactivo y finalmente a 960°C durante 40 minutos, el MgO muestra una buena cristalinidad con algunas impurezas. Las condiciones de registro de los rayos X se realizaron con un campo difraccional entre 10-115° 2 θ y un tamaño de paso de 0.01° cada 5 segundos con radiación de Cu $K\alpha_1$ (1.5405Å), se utilizó filtro de níquel y rejillas de divergencia y de recepción de 0.2 mm.



- MgO
- *- Mg(OH)₂
- β-MgSO₄
- ▽ NaF

Fig. 4.3 Análisis por rayos X de la formación del MgO.

En la figura 4.4 se muestra la comparación entre los difractogramas de polvos de $\text{Mg}(\text{OH})_2$ a partir de una sal hidratada (sulfato) y el obtenido a partir de la dolomita que presenta CaCO_3 como impureza y mayor cristalinidad.



* CaCO_3

Fig. 4.4 Comparación de los difractogramas de $\text{Mg}(\text{OH})_2$ a 100°C a partir del sulfato y de la dolomita. Las líneas corresponden al patrón de difracción.

Comparando los patrones de difracción de los cuatro polvos cristalinos estudiados a 960°C durante 40 minutos se observa que corresponde con el patrón de difracción de la periclasa, $\text{MgO}^{[23]}$, ver fig. 4.5. Se puede apreciar que la intensidad de los máximos de reflexión del MgO disminuyen en el siguiente orden: los óxidos provenientes del acetato, sulfato, nitrato y finalmente con el de menor intensidad con la dolomita. La intensidad es una medida relativa del grado de cristalinidad, en el cual se puede decir que los cuatro difractogramas reflejaron una buena cristalinidad.

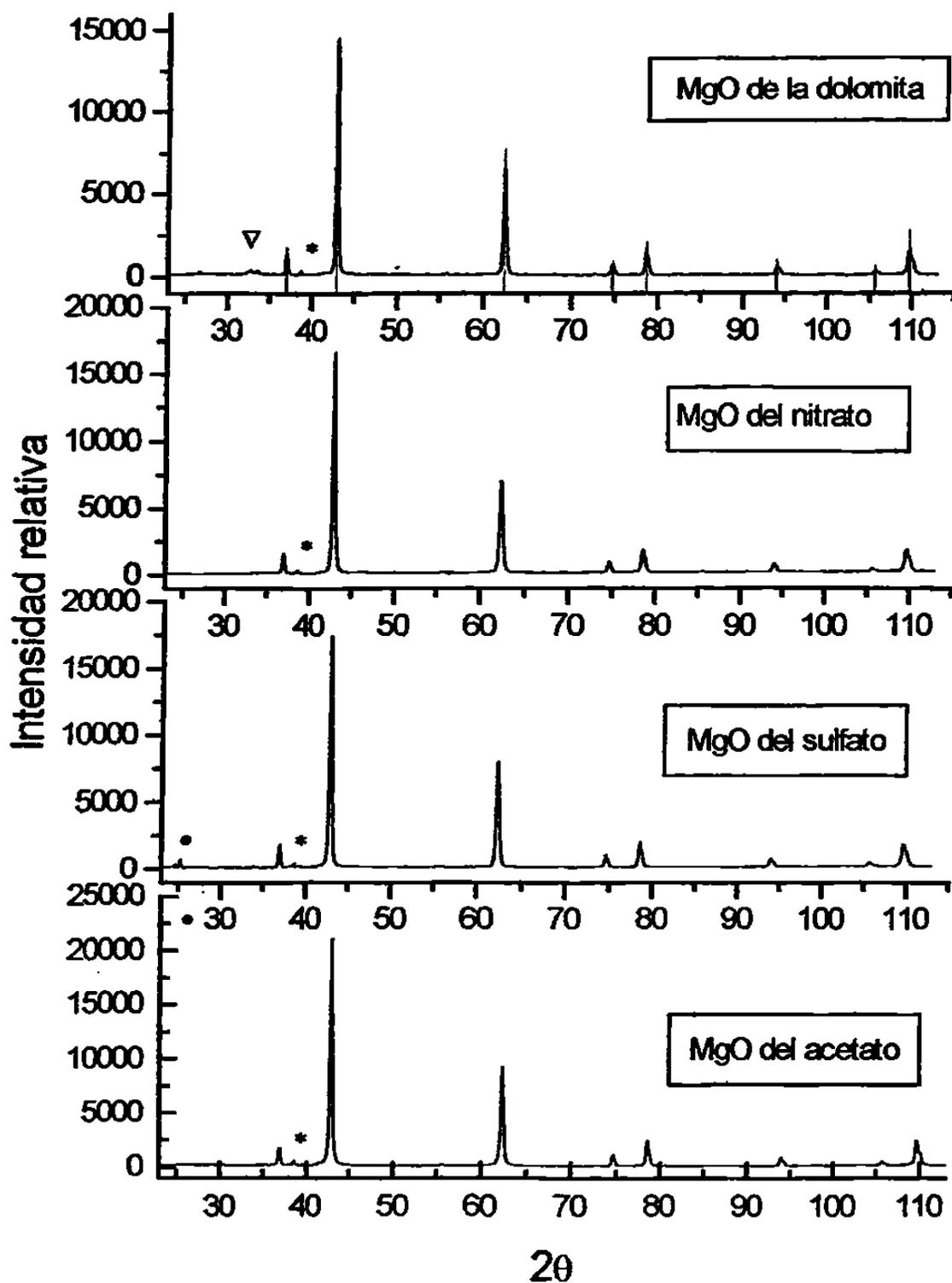
Además se observaron otras reflexiones ajenas al patrón de referencia de MgO, como la que se localiza a $38.5^\circ 2\theta$, que corresponden a impurezas de NaF (ésta se presentó en todas las muestras). En el patrón del MgO obtenido del sulfato a $25^\circ 2\theta$, se detectó $\beta\text{-MgSO}_4$, que corresponde a una pequeña proporción del reactivo sin reaccionar. Para el caso del MgO sintetizado de la dolomita hay dos reflexiones a 32.5° y $33.2^\circ 2\theta$; que corresponden a la fase bredigita $[\text{Ca}_{14}\text{Mg}_2(\text{SiO}_4)_8]$.

Se realizó el análisis semicuantitativo por difracción de rayos X, considerando la relación entre las áreas de los picos más intensos del MgO y de cada impureza cuyos resultados se muestran en la tabla 7.

Tabla 7 Análisis semicuantitativo por difracción de rayos X para polvos de MgO cáustico.

Precursor	Pureza de MgO (%)	NaF (%)	MgSO ₄ (%)	Ca ₁₄ Mg ₂ (SiO ₄) ₈ (%)
Nitrato	99.1	0.9		
Acetato	98.77	1.23		
Sulfato	98.64	0.6	0.76	
Dolomita	97.1	1.3		1.6

En base a estos análisis podemos decir que, en el caso de los óxidos de magnesio sintetizados a partir del acetato, nitrato y sulfato se obtiene MgO con mayor pureza. En el caso del MgO obtenido de la dolomita, muestra mayor cantidad de impurezas, este resultado se refleja en la disminución de la cristalinidad y en la intensidad de las reflexiones observadas en los difractogramas. Cabe mencionar que para todos los registros de los difractogramas se utilizó la misma cantidad de muestra.



▽ $\text{Ca}_{14}\text{Mg}_2(\text{SiO}_4)_8$

* NaF

• $\beta\text{-MgSO}_4$

Fig. 4.5 Patrones de difracción de rayos X del MgO a 960°C de los diferentes precursores.

Además se realizó un análisis cualitativo desarrollado con energía dispersiva de rayos X (EDAX), para indagar sobre otros elementos que pudieran estar presentes. En el polvo de MgO sintetizado a partir de la dolomita se encontró la presencia de calcio como impurezas, cuyo espectro de rayos X se muestra en la figura 4.6. Los elementos sodio, silicio y azufre se detectaron en polvos a partir de acetato y sulfato, ambos espectros de rayos X se reportan en el anexo A-2.

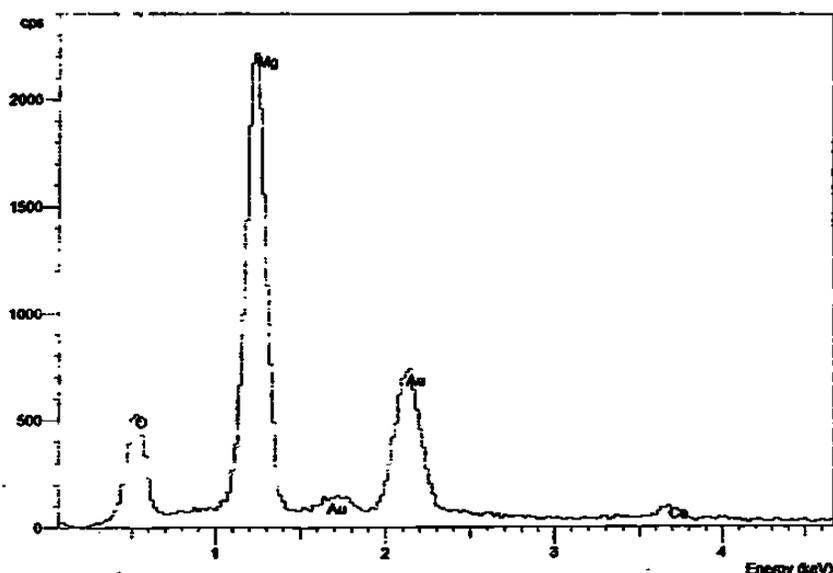


Fig. 4.6 Espectro de energía de dispersión de rayos X del MgO a partir de la dolomita a 960°C.

La presencia de impurezas en exceso debilitan las propiedades mecánicas del MgO una vez conformado, lo cual es indeseado en especial si su aplicación es en el área de refractarios; pero si las impurezas presentes se encuentran en relaciones controladas, como es el caso del CaO/SiO₂, ayudan a acelerar el proceso de la sinterización, porque actúan como mineralizadores. En la tabla 8 podemos encontrar la formación de distintas fases, que dependen de la relación CaO/SiO₂. El mineral formado en el MgO a partir de dolomita fue el Ca₁₄Mg₂(SiO₄)₈, con una relación CaO/SiO₂ de 1.75, con puntos de fusión cercanos a los de un silicato dicálcico (2129°C).

Se observa que conforme aumenta la cantidad de CaO, se forman minerales que serán fases aisladas del MgO, con puntos de fusión cada vez más elevados, en estos casos son favorables a las propiedades mecánicas a temperaturas elevadas.

Tabla 8 Fases presentes entre los granos de MgO en función de la relación CaO/SiO₂, en la sinterización de materiales cerámicos.^[24]

Relación en peso de CaO/SiO ₂	Minerales presentes	Composición	Temperatura de fusión °C
< 0.93	Fosterita	2MgO.SiO ₂	1898
	Monticelita	CaO.MgO. SiO ₂	1487
0.93	Monticelita	CaO.MgO. SiO ₂	1487
0.93-1.40	Monticelita	CaO.MgO. SiO ₂	1487
	Merwinita	3CaO.MgO. SiO ₂	1576
1.40	Merwinita	3CaO.MgO. SiO ₂	1576
1.40-1.86	Merwinita	3CaO.MgO. SiO ₂	1576
	Silicato dicálcico	2CaO.SiO ₂	2129
1.86	Silicato dicálcico	2CaO.SiO ₂	2129
1.83-2.80	Silicato dicálcico	2CaO.SiO ₂	2129
	Silicato tricálcico	3CaO.SiO ₂	2150
2.80	Silicato tricálcico	3CaO.SiO ₂	2150
> 2.80	Silicato tricálcico	3CaO.SiO ₂	2150
	Cal	CaO	2562

4.2 PROPIEDADES FÍSICAS

A partir de los polvos de MgO obtenidos de las cuatro diferentes materias primas, se caracterizaron físicamente en relación a la densidad, al área superficial específica, al tamaño de cristalito y a la morfología, con el fin de establecer comparaciones entre sus propiedades físicas.

4.2.1 ÁREA SUPERFICIAL

Los polvos de MgO sintetizados por precipitación química (vía húmeda), mostraron moderadas áreas superficiales específicas ($<100 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$). En este caso, se midió el área superficial por el método BET con adsorción de gas nitrógeno a bajas temperaturas para las cuatro clases de polvos de MgO, utilizando un analizador de área superficial marca Ströhlein.

Los resultados de las mediciones del área superficial se muestran en la tabla 9. En ésta se observa una relación directa de los valores de las áreas superficiales entre los polvos de MgO tratados a 960°C por 40 minutos, con su respectivo hidróxido. En el caso del MgO a partir de la dolomita tiene una baja área superficial y de igual manera el $\text{Mg}(\text{OH})_2$ de donde procede. Para los casos del MgO procedente del nitrato y del acetato manifestaron moderados valores de área superficial que también son directamente proporcionales a los valores de sus correspondientes hidróxidos. Finalmente tanto los polvos de MgO como los de $\text{Mg}(\text{OH})_2$ provenientes del precursor sulfato presentaron los valores más elevados de área superficial específica en comparación con los demás pares de polvos.

También se observa en la tabla 9 que existe un efecto entre la temperatura y tiempo de estancia de los polvos en el horno, sobre los valores del área superficial. Como ejemplo, podemos ver en esta tabla los datos del área superficial de los polvos de MgO provenientes del sulfato a 800°C, es menor, porque existen todavía partículas aglomeradas. Pero si estos mismos polvos se exponen a mayor temperatura, 960°C, durante varias horas (por ejemplo 10 horas), se formarán agregados, debido a que comienza la sinterización. Sin embargo, si consideramos la misma temperatura con menor tiempo (40 minutos) solo se formarán aglomerados más dispersos y el valor del área superficial se triplica, favoreciendo su actividad química.

Las diferencias entre las áreas superficiales de los óxidos se atribuyen al efecto de los diferentes precursores, que en los inicios de la nucleación del precipitado de $Mg(OH)_2$ comienzan a presentar un desarrollo morfológico diferente.

Tabla 9 Determinación del área superficial por BET

Precursor	Área superficial (m^2/g)	
	$Mg(OH)_2$	MgO
		960°C 40 min.
Dolomita	47.33	16.47
Acetato	105.03	28.87
Nitrato	124.23	30.76
Sulfato	137.59	64.42
		31.77 ^a
		21.65 ^b

a : 800°C - 40 minutos

b : 960°C - 10 horas

4.2.2 DENSIDAD

Se ha visto que la sinterización del MgO depende de la morfología, granulometría y aglomeración de sus polvos cáusticos. En base a estas propiedades, algunos investigadores han realizado estudios para determinar los esfuerzos generados por la presencia de excesos de aglomerados al ser sometidos a diferentes presiones de compactación. Ya que no se desea que estos esfuerzos se desarrollen, al ser sometidos a altas temperaturas ($>1200^{\circ}\text{C}$) y así obtener una mejor densificación^[25]. Por ello, la importancia de estudiar y caracterizar el MgO tipo cáustico.

Se determinaron las densidades de las cuatro clases de polvos de MgO cáustico por el método del picnómetro y por rayos X. Cada experimento se realizó tres veces, de igual manera la síntesis del MgO a partir de la dolomita, con el fin de eliminar las impurezas y mejorar la densidad, los resultados se registraron en la tabla 10. El orden de los valores obtenidos en las densidades experimentales reales por picnometría son los siguientes: sulfato $>$ nitrato $>$ acetato $>$ dolomita. Estos valores tienen una relación con las áreas superficiales, donde los polvos de MgO de la dolomita presentaron baja densidad y una correspondiente baja área superficial, lo que implica que tiene menor energía superficial. Aunque la presencia de las impurezas en cierta manera promuevan la densificación, formando regiones líquidas entre los granos de MgO. En cambio los polvos cáusticos del sulfato, dieron una alta densidad debido a su área superficial mayor. Para los casos de los polvos del nitrato y del acetato se obtuvieron densidades con valores intermedios atribuidas a sus moderadas áreas superficiales y escasas impurezas.

Las densidades reales por picnómetro registran todas las impurezas presentes en la masa total, provocando así un incremento de volúmen en los granos del material, esta medición corresponde a la densidad real del bulto. Por tal motivo, se esperarían valores más bajos de densidad de bulto en aquellos polvos cáusticos de MgO que contengan más impurezas. Este parámetro debe ser controlado, ya que de aquí dependen los tratamientos térmicos posteriores que consolidarán al refractario. En el caso de las densidades calculadas por rayos X de los polvos de MgO, se presentaron valores cercanos a la densidad cristalográfica teórica^[23], con una ligera variación. De la misma manera, los parámetros de celda muestran una diferencia de $\pm 0.0015\text{Å}$.

Tabla 10 Resultados de polvos de MgO producidos a partir de diferentes precursores a 960°C.

PRECURSOR	DENSIDAD POR PICNOMETRO g cm ⁻³	*DENSIDAD POR DRX METODO DIRECTO g cm ⁻³	*DENSIDAD POR DRX METODO RIGUROSO g cm ⁻³	*PARAMETROS DE CELDA CALCULADOS a (Å)
Sulfato	3.53±0.03	3.5818	3.5764	4.2145
Nitrato	3.46±0.02	3.5798	3.5836	4.2117
Acetato	3.44±0.02	3.5834	3.5812	4.2127
Dolomita	3.42±0.01	3.5830	3.5850	4.2112

* Las densidades se determinaron considerando el plano (200).

Parámetros teóricos del MgO^[21]: $a=4.213\text{Å}$ y $\rho_{\text{DRX}}= 3.59 \text{ g cm}^{-3}$ ^[23]

Comparando estos resultados, los obtenidos por el método de picnómetro son menores, debido al efecto de las impurezas; en cambio para determinar la densidad por DRX este parámetro no tiene ninguna influencia, por eso los resultados de las densidades coinciden con el teórico. Sin embargo, una de las ventajas de utilizar la técnica de rayos X es poder calcular el parámetro de la celda unitaria.