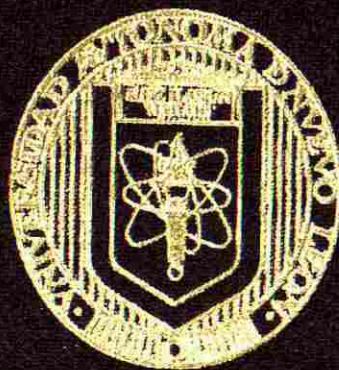


UNIVERSIDAD AUTONOMA DE NUEVO LEON  
FACULTAD DE CIENCIAS QUIMICAS



"PRODUCCION DE POLVOS DE OXIDO DE  
MAGNESIO A PARTIR DE DIFERENTES  
PRECURSORES"

POR

EDGAR ALVARADO BARRERA

COMO REQUISITO PARCIAL PARA OBTENER EL GRADO  
DE MAESTRIA EN CIENCIAS QUIMICAS CON  
ESPECIALIDAD EN INGENIERIA CERAMICA

MONTERREY, N. L.

FEBRERO DE 1998

**TM**

**TA430**

**.A5**

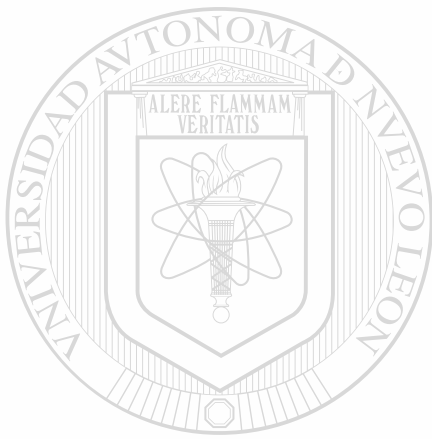
**1998**

**c.1**





1080098257



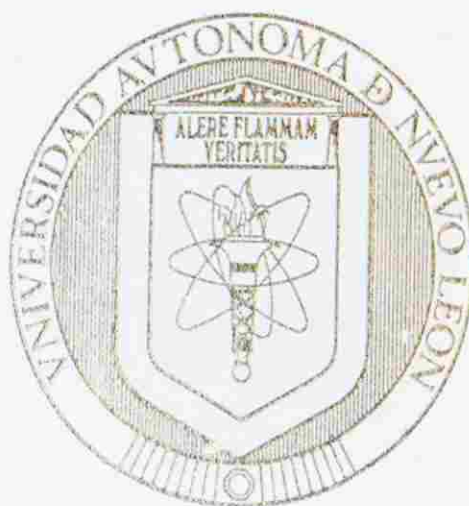
# UANL

---

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN <sup>®</sup>  
DIRECCIÓN GENERAL DE BIBLIOTECAS

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN

FACULTAD DE CIENCIAS QUÍMICAS



"PREPARACIÓN DE POLVOS DE ÓXIDO DE MAGNESIO  
A PARTIR DE DIFERENTES PRECURSORES"

UANL

POR

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN

EDGAR ALVARADO BARRERA

DIRECCIÓN GENERAL DE BIBLIOTECAS

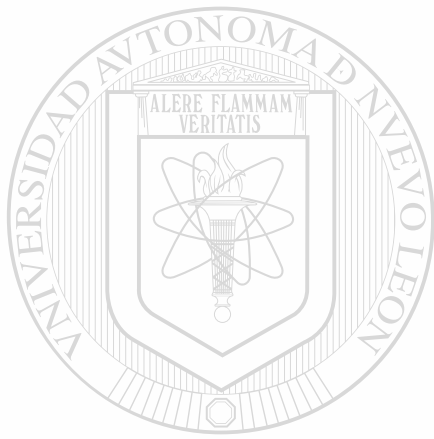
COMO REQUISITO PARCIAL PARA OBTENER EL GRADO DE  
MAESTRÍA EN CIENCIAS QUÍMICAS CON ESPECIALIDAD EN  
INGENIERÍA CERÁMICA

MONTERREY, N.L.

FEBRERO DE 1998



TM  
TA430  
.A5  
1998



# UANL

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN

®

DIRECCIÓN GENERAL DE BIBLIOTECAS



**UNIVERSIDAD AUTONOMA DE NUEVO LEON**

**FACULTAD DE CIENCIAS QUIMICAS**



**“PRODUCCIÓN DE POLVOS DE ÓXIDO DE MAGNESIO  
A PARTIR DE DIFERENTES PRECURSORES”**

**POR**

**UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN**

**EDGAR ALVARADO BARRERA**

**COMO REQUISITO PARCIAL PARA OBTENER EL GRADO DE  
MAESTRÍA EN CIENCIAS QUÍMICAS CON ESPECIALIDAD EN  
INGENIERÍA CERÁMICA**

**MONTERREY, N.L.**


**FEBRERO DE 1998**



UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN  
FACULTAD DE CIENCIAS QUÍMICAS  
DIVISIÓN DE ESTUDIOS SUPERIORES

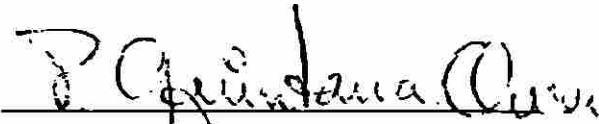
PRODUCCIÓN DE POLVOS DE ÓXIDO DE MAGNESIO A  
PARTIR DE DIFERENTES PRECURSORES

Aprobación de la Tesis.



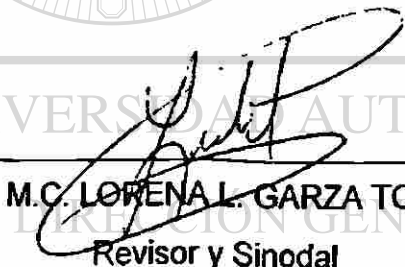
DRA. LETICIA M. TORRES GUERRA

Asesor y Director de Tesis



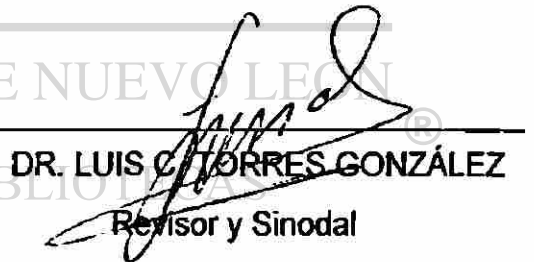
DRA. PATRICIA QUINTANA OWEN

Co-Asesor



M.C. LORENA L. GARZA TOVAR

Revisor y Sinodal



DR. LUIS C. TORRES GONZÁLEZ

Revisor y Sinodal



M.C. MARTHA A. SUÁREZ HERRERA

Coordinadora de la Escuela de  
Graduados en Ciencias

Monterrey N. L., Febrero de 1998



## **DEDICATORIA:**

*A mis padres:*

***Cándido y Emma***



*A mis hermanas:*

***Magaly y Laura***

UANL

---

*quienes me han brindado su amor y apoyo en todo momento, sin importar la distancia, gracias.*

*Con todo mi cariño para Alejandra, por haber sido mi motivación y por haberme concedido parte de nuestro tiempo para este trabajo.*

## *Agradecimientos:*

*Mi más sincero agradecimiento a la Dra. Leticia M. Torres Guerra, por tener siempre la fortuna de recibir sus conocimientos durante varios años, por su asesoría y por despertar en mí el deseo de encaminarme en el área de la investigación.*

*A la Dra. Patricia Quintana Owen, por transmitirme siempre su actitud positiva y ese afán de lucha constante por lo que se quiere; también por su entrega total, asesorándome en todo momento hasta la culminación de esta tesis.*

*Al Dr. Antonio Fernández F. por permitirme trabajar en su grupo de investigación, donde aprendí la armonía de trabajo en un laboratorio y por todas las facilidades que me brindó a lo largo de este tiempo.*

*A la M.C. Lorena Garza T. por todas sus recomendaciones y consejos para beneficio de mi trabajo; además gracias por su grandeza como persona, compañera y principalmente por brindarme su amistad.*

---

*Al M.C. Jorge Ibarra R. por su apoyo incondicional, al auxiliarme en todo momento con sus valiosos consejos.*

*A todos mis compañeros y amigos del grupo CIDEMAC, en especial a Norma, Polo, Isaías, Chely, Azael, Claudia, Raquel, Daniel, quienes me brindaron su tiempo, amistad y ayuda en todo momento e hicieron más amena mi estancia en las aulas y los laboratorios.*

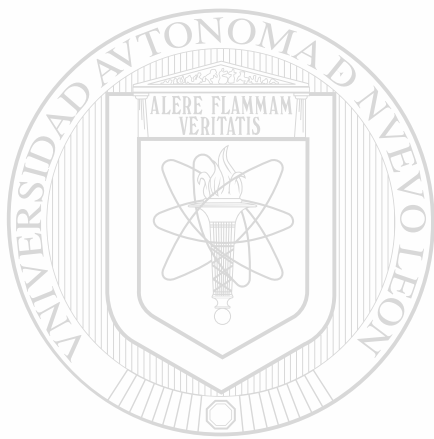
*A los compañeros del laboratorio de Microbiología, gracias por su cálido compañerismo en todo este tiempo.*

A:

*El Consejo Nacional de Ciencia Y Tecnología por apoyo brindado a través del proyecto 3824P-A9607.*

*El Centro de Investigaciones Científicas y Servicios Industriales Peñoles, S.A., en especial al Ing. Juan A. Mendoza A. por sus atenciones a las peticiones solicitadas y a la Ing. Lorena Cruz quien me auxilió de buena manera.*

*El personal del Laboratorio de Materiales de la Facultad de Mecánica y Eléctrica, por el apoyo y facilidades que me concedieron.*



UANL

---

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN

®

DIRECCIÓN GENERAL DE BIBLIOTECAS



# ÍNDICE GENERAL

	<i>Páginas</i>
ÍNDICE DE TABLAS .....	i
ÍNDICE DE FIGURAS .....	ii
ABREVIATURAS .....	iv
RESUMEN .....	1

## CAPÍTULO 1 INTRODUCCIÓN

1.1 Generalidades .....	3
1.2 Antecedentes .....	5
1.3 Objetivo .....	7
1.4 Óxido de magnesio y su obtención .....	7
1.5 Refractariedad del MgO .....	11

## CAPÍTULO 2 MÉTODOS DE SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN

2.1 Método de síntesis.....	14
2.1.1 Precipitación química .....	14
2.2 Técnicas de caracterización .....	16
2.2.1 Difracción de rayos X .....	18
2.2.2 Análisis térmico .....	20
2.2.3 Microscopía electrónica de barrido (SEM) .....	22

## CAPÍTULO 3 EXPERIMENTAL

3.1 Equipo utilizado .....	24
3.2 Síntesis de polvos de MgO .....	25
3.2.1 Precipitación química de sales hidratadas de magnesio .....	25
3.2.2 Precipitación química a partir del mineral dolomita .....	27
3.3 Técnicas de caracterización de polvos de MgO .....	31
3.4 Deshidroxilación del Mg(OH) <sub>2</sub> .....	32
3.5 Densidad del MgO .....	32
3.5.1 Método del picnómetro .....	33
3.5.2 Densidad por rayos X .....	35
3.6 Área superficial y tamaño de partícula primaria .....	37
3.7 Tamaño de cristalito por rayos X .....	38
3.8 Microscopía electrónica de barrido (SEM) .....	40

<b>CAPÍTULO 4 RESULTADOS Y DISCUSIÓN</b>	<b>Páginas</b>
--	----------------

4.1 Propiedades químicas .....	42
4.1.1 Deshidroxilación del Mg(OH) <sub>2</sub> .....	42
4.1.2 Cristalización del MgO .....	45
4.2 Propiedades físicas .....	54
4.2.1 Área superficial .....	54
4.2.2 Densidad .....	56
4.2.3 Tamaño de cristalito y aglomeración .....	58
4.2.3.1 Tamaño de cristalito .....	58
4.2.3.2 Aglomeración de polvos .....	62
4.2.4 Morfología por SEM de polvos de Mg(OH) <sub>2</sub> .....	64
4.2.5 Morfología por SEM de polvos de MgO .....	66

<b>CAPÍTULO 5 CONCLUSIONES .....</b>	<b>75</b>
--------------------------------------	-----------

<b>REFERENCIAS .....</b>	<b>78</b>
--------------------------	-----------

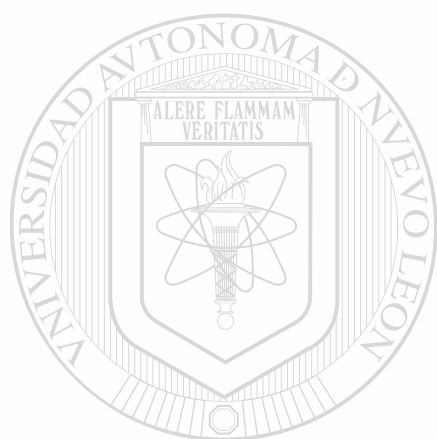
<b>ANEXOS .....</b>	<b>81</b>
---------------------	-----------

Tabla 1	Fuentes diversas de magnesio para la obtención de MgO.....	9
Tabla 2	Capacidad de producción anual de MgO .....	10
Tabla 3	Propiedades de óxidos alcalinotérreos.....	12
Tabla 4	Solubilidad de los hidróxidos alcalinotérreos.....	29
Tabla 5	Técnicas de caracterización .....	31
Tabla 6	Registro de los eventos térmicos por análisis térmico (ATG-ATD) de los polvos sintetizados por precipitación química .....	45
Tabla 7	Análisis semicuantitativo por difracción de rayos X para polvos de MgO cáustico .....	50
Tabla 8	Fases presentes entre los granos de MgO en función de la relación CaO/SiO <sub>2</sub> en la sinterización de materiales cerámicos .....	53
Tabla 9	Determinación del área superficial por BET .....	55
Tabla 10	Resultados de polvos de MgO producidos a partir de diferentes precursores a 960°C .....	57
Tabla 11	Datos experimentales del tamaño de cristalito en el MgO cáustico .....	60
Tabla 12	Propiedades del área superficial de los polvos de MgO sintetizados por precipitación química .....	63



Fig. 1.1	Estructura del MgO: a) arreglo atómico y b) arreglo poliédrico (los octaedros comparten aristas) .....	12
Fig. 2.1	Plano de difracción de rayos X .....	19
Fig. 2.2	Gráfico típico del proceso de descomposición del Mg(OH) <sub>2</sub> .....	21
Fig. 3.1	Producción de MgO por precipitación química .....	30
Fig. 3.2	Método del picnómetro .....	34
Fig. 3.3	Porción del difractograma mostrando los máximos de las reflexiones de la mezcla de MgO y KCl (estándar interno) .....	39
Fig. 4.1	Termogramas por análisis simultáneo ATG-ATD del Mg(OH) <sub>2</sub> .....	44
Fig. 4.2	Programa de calentamiento para la obtención del MgO <sup>[20]</sup> .....	46
Fig. 4.3	Análisis por rayos X de la formación del MgO .....	47
Fig. 4.4	Comparación de los difractogramas de (MgOH) <sub>2</sub> a 100°C a partir del sulfato y de la dolomita. Las líneas corresponden al patrón de difracción.....	48
Fig. 4.5	Patrones de difracción de rayos X del MgO a 960°C de los diferentes precursores .....	51
Fig. 4.6	Espectro de energía de dispersión de rayos X del MgO a partir de la dolomita a 960°C .....	52
Fig. 4.7	Desarrollo del tamaño de cristalito del MgO a partir del sulfato, por difracción de rayos X .....	59
Fig. 4.8	Desarrollo del tamaño de cristalito del MgO del mineral dolomita, por difracción de rayos X .....	59
Fig. 4.9	Crecimiento del tamaño de cristalito con la temperatura .....	62
Fig. 4.10	SEM de polvos de Mg(OH) <sub>2</sub> del sulfato, 100°C .....	64
Fig. 4.11	SEM de polvos de Mg(OH) <sub>2</sub> del nitrato, 100°C .....	65
Fig. 4.12	SEM de polvos de Mg(OH) <sub>2</sub> del acetato, 100°C .....	65
Fig. 4.13	SEM de polvos de Mg(OH) <sub>2</sub> de la dolomita, 100°C .....	66
Fig. 4.14	SEM de polvos de MgO del sulfato, 960°C .....	67
Fig. 4.15	SEM de polvos de MgO del nitrato, 960°C .....	68

	<i>Páginas</i>
Fig. 4.16 SEM de polvos de MgO del acetato, 960°C .....	68
Fig. 4.17 SEM de polvos de MgO de la dolomita, 960°C .....	69
Fig. 4.18 SEM de MgO del sulfato a 1200°C, 1 hora .....	71
Fig. 4.19 SEM de MgO del nitrato a 1200°C, 1 hora .....	71
Fig. 4.20 SEM de MgO del acetato a 1200°C, 1 hora .....	72
Fig. 4.21 SEM de MgO de la dolomita a 1200°C, 1 hora .....	73



# UANL

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN



DIRECCIÓN GENERAL DE BIBLIOTECAS

## RESUMEN

Se realizó un estudio comparativo de las propiedades de cuatro clases de polvos de MgO de tipo cáustico, a partir de diferentes precursores: sales hidratadas de magnesio  $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{MgNO}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Mg}(\text{CH}_3\text{CO}_2)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  y del mineral dolomita ( $\text{MgCO}_3 \cdot \text{CaCO}_3$ ). Se utilizó la síntesis por precipitación química.

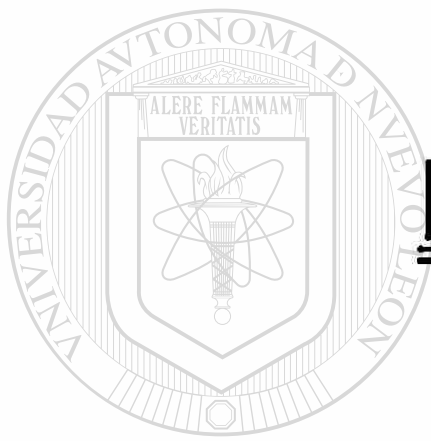
Se efectuaron mediciones de propiedades químicas y físicas en los polvos cáusticos como: la deshidroxilación a partir del  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  y la cristalización del MgO por rayos X; la densidad, el área superficial específica, el tamaño de cristalito y el grado de aglomeración. Se estudió el efecto del precursor utilizado en la morfología de los polvos cáusticos de MgO. La morfología de los polvos del  $\text{Mg}(\text{OH})_2$ , de MgO cáustico y de los compactos de MgO tratados a  $1200^\circ\text{C}$  fue analizada por la técnica de microscopía electrónica de barrido (SEM).

Se verá que un exceso de impurezas afecta considerablemente los valores de densidad real por picnometría, debido a que incrementan el volumen del bulo y por lo tanto disminuyen la densidad. Lo cual repercute en la sinterización del material refractario.

A partir de la densidad real (medida por picnómetro) se determinó la relación  $G_{\text{BET}}/G_{\text{DRX}}$ . Este factor es útil para definir el grado de aglomeración que presentan los polvos cáusticos de MgO y el efecto que se provoca en la sinterización inicial. Finalmente se observó que la presencia de impurezas de  $\text{CaO}/\text{SiO}_2$  en el MgO de la dolomita, forman una fase mineralizadora, favorable para la fabricación de refractarios.



# CAPÍTULO 1



# INTRODUCCIÓN

UANL

---

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN

®

DIRECCIÓN GENERAL DE BIBLIOTECAS

## 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.

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN

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.

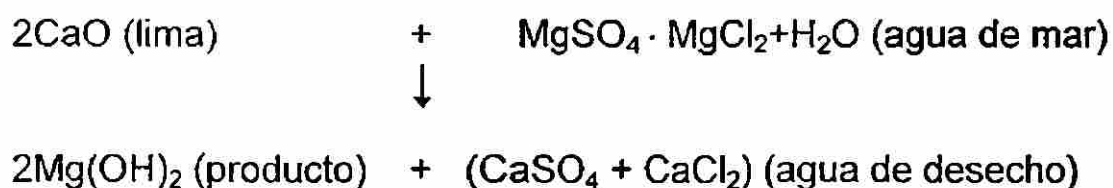
El óxido de magnesio que se obtiene a temperaturas entre 1400 y 1600°C se le llama periclasa. A este tratamiento también se le conoce como quemado a muerte, donde se buscan varios factores: a) disminuir la actividad de la cal libre (CaO), para que el cuerpo cerámico una vez conformado no se expanda por 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	Cantidad (Toneladas métricas x10 <sup>3</sup> )	
	1993	1996
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.

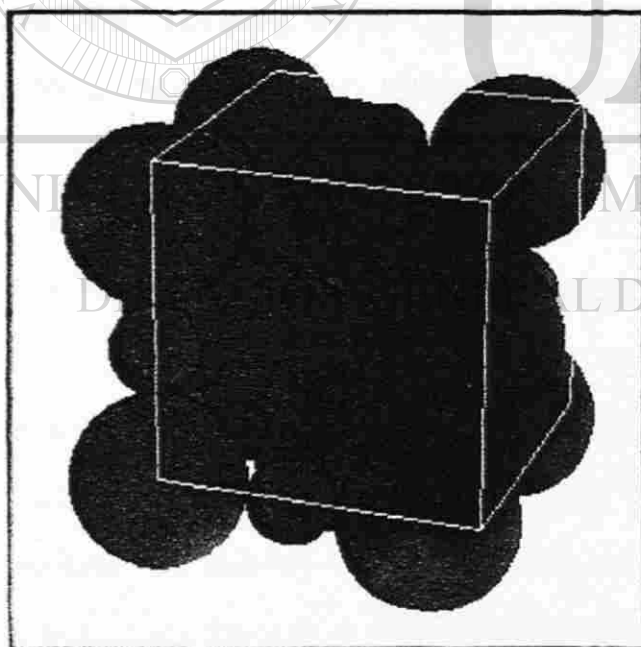
La influencia de  $r_e$  sobre la refractariedad puede ser analizada comparando los puntos de fusión de los óxidos de tierras alcalinas en la tabla 3, donde todos (excepto el BeO) tienen la estructura de sal de roca.



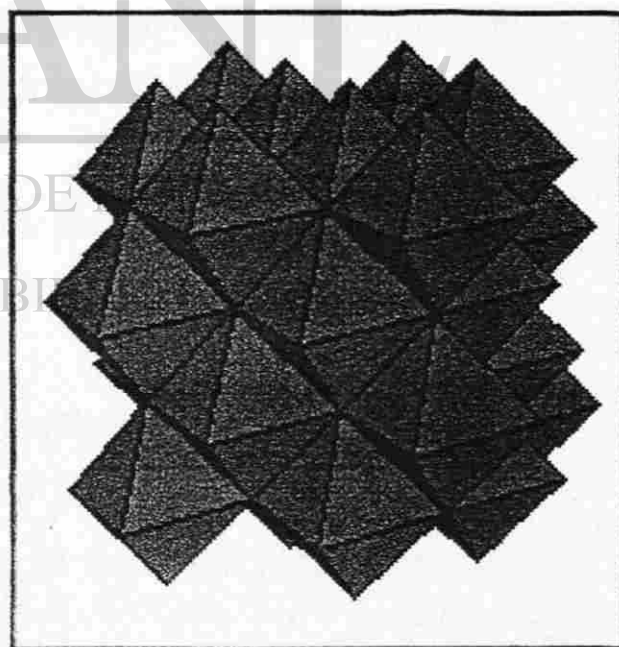
**Tabla 3 Propiedades de óxidos alcalinotérreos**

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

---

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN

DIRECCIÓN GENERAL DE BIBLIOTECAS

## 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.

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN

DIRECCIÓN GENERAL DE BIBLIOTECAS

## 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.

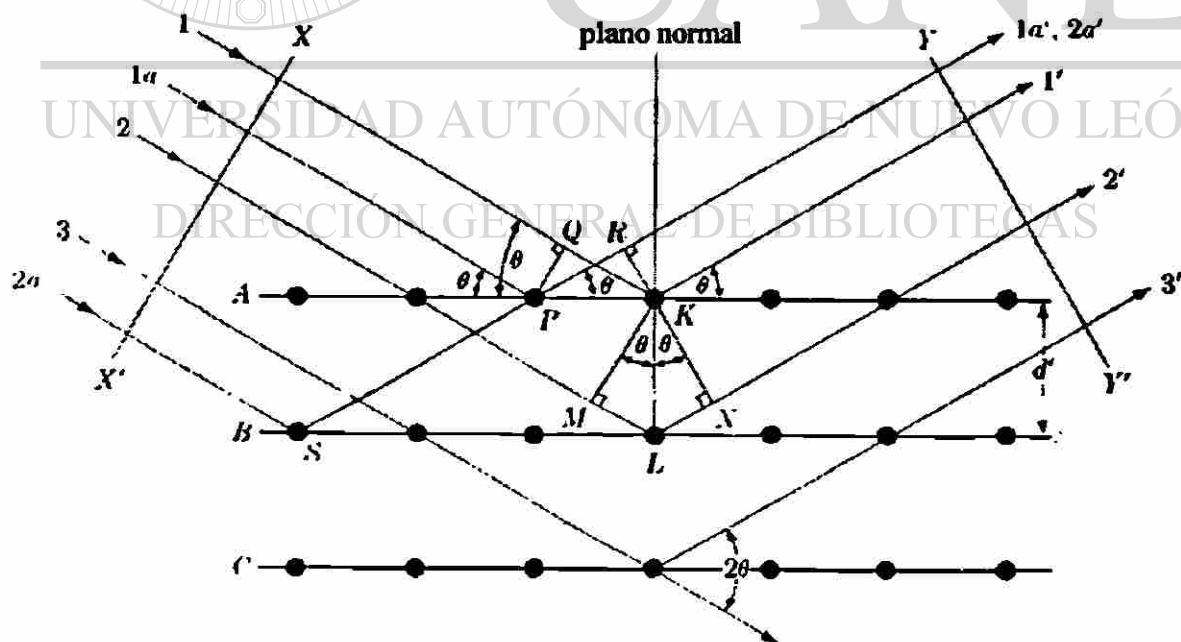


Fig. 2.1 Plano de difracción de rayos X.

## 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  $\text{MgO}$ .

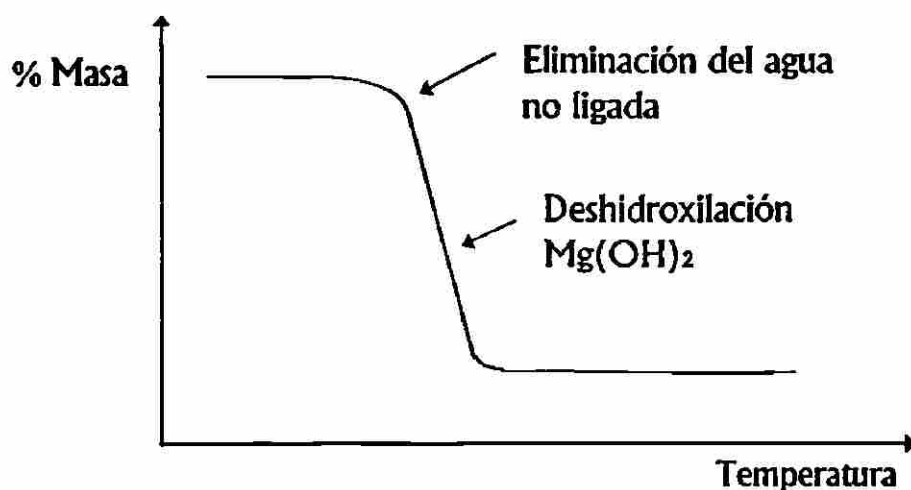


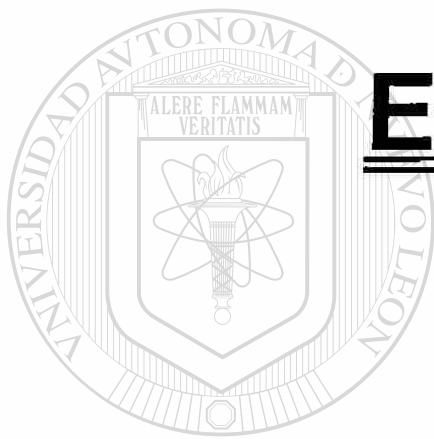
Fig. 2.2 Gráfico típico del proceso de descomposición del  $\text{Mg}(\text{OH})_2$ .

### 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**

UANL

---

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN

®

DIRECCIÓN GENERAL DE BIBLIOTECAS



### 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**
- 
- UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN
- **Microscópio Electrónico de Barrido, LEICA S440** ®
- DIRECCIÓN GENERAL DE BIBLIOTECAS
- **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.

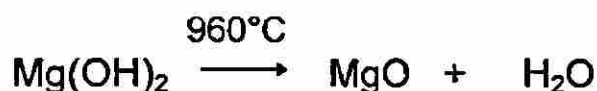
Con cada sal hidratada de magnesio se prepararon soluciones concentradas de aproximadamente 0.8M, utilizando agua desionizada. Se adecuó la estequiometría para cada solución, dependiendo del tipo de reacción que se llevó a cabo. Por separado, se prepararon soluciones concentradas de  $\text{NH}_4\text{OH}$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



DIRECCIÓN GENERAL DE BIBLIOTECAS

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.

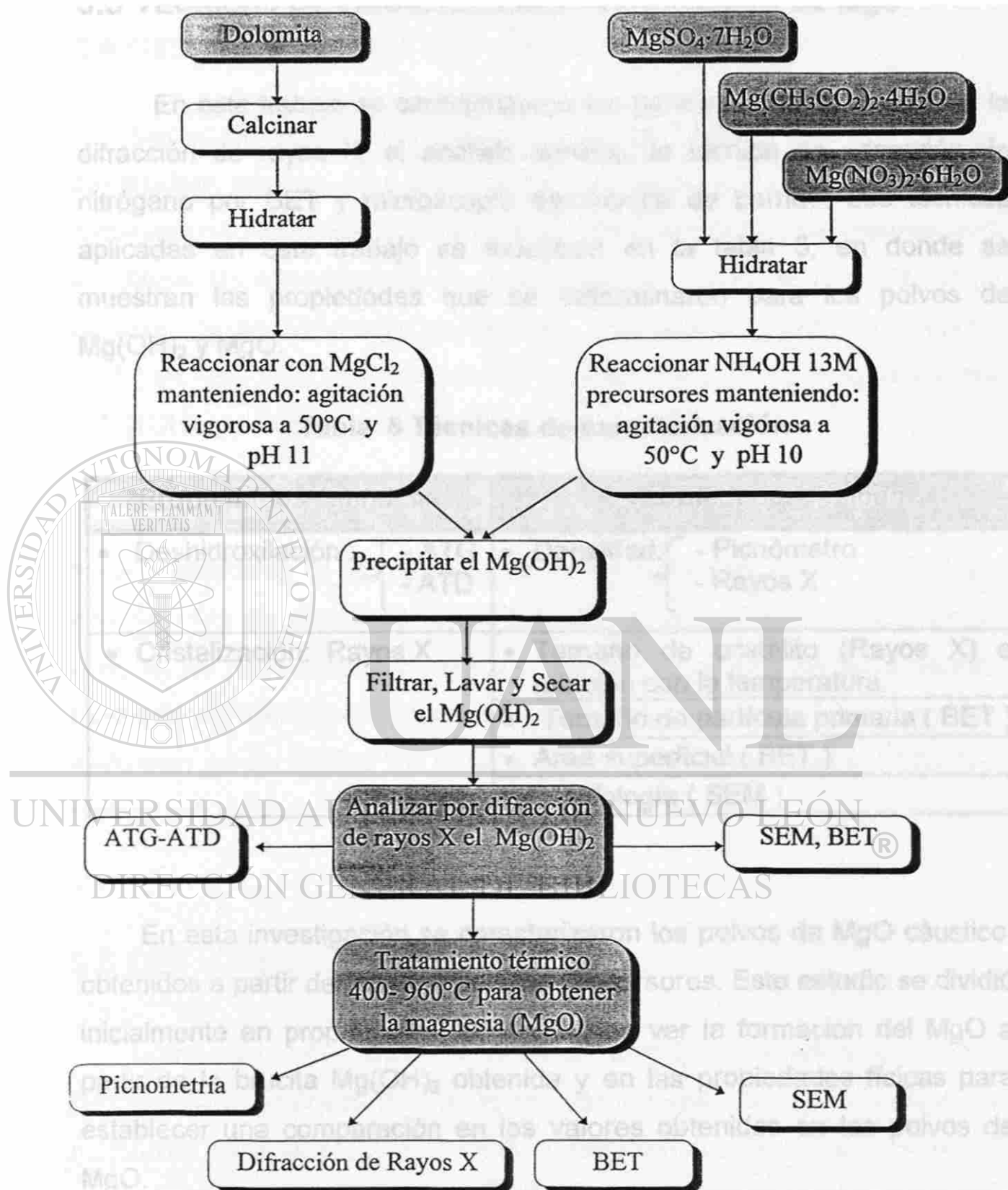
**Tabla 4 Solubilidad de los hidróxidos alcalinotérreos<sup>[17]</sup>**

	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>

#### DIRECCIÓN GENERAL DE BIBLIOTECAS

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

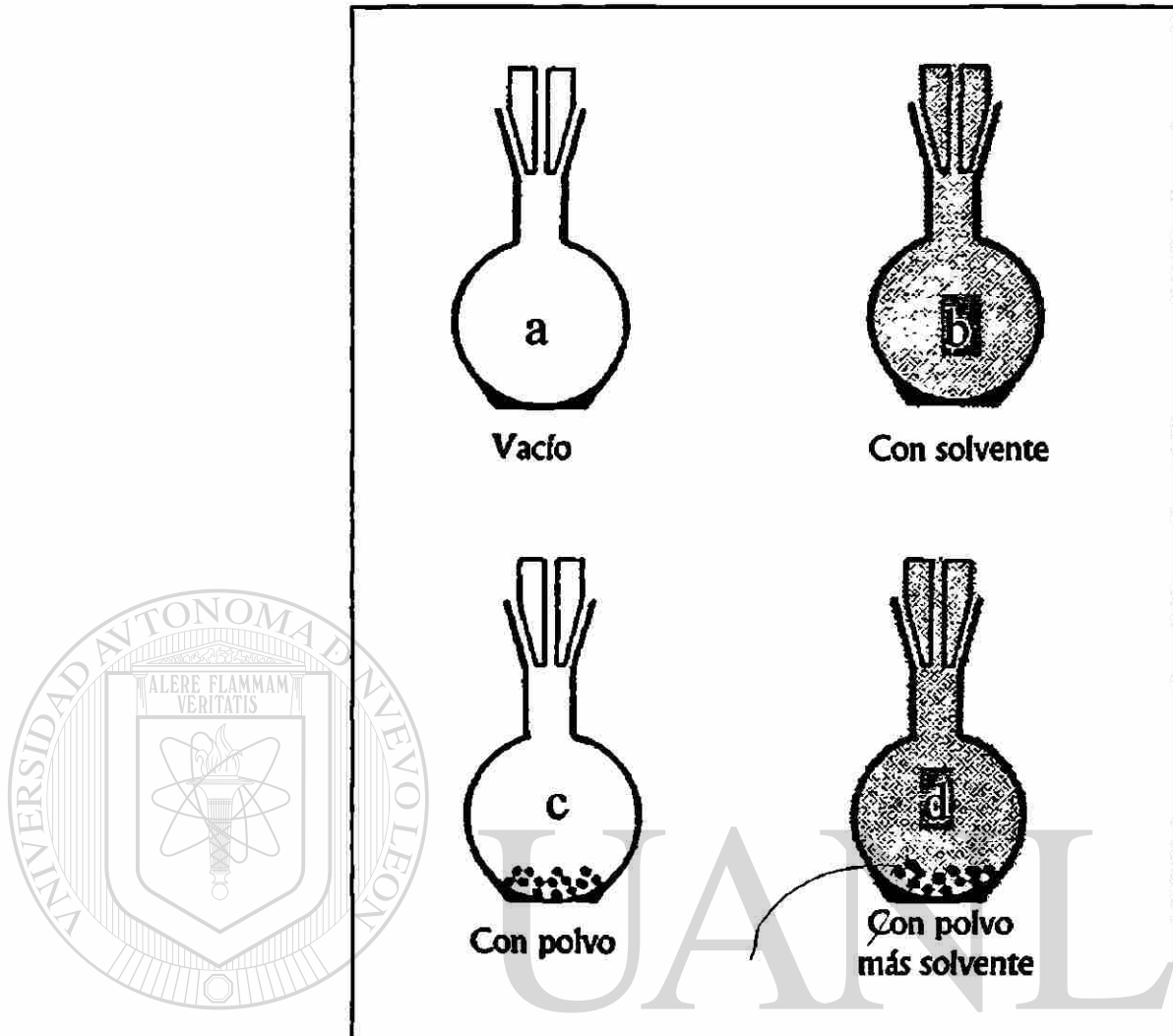
Se utilizó el método de picnómetro (ASTM C699) por desplazamiento de tolueno, que es aplicado para determinar la densidad real de los materiales policristalinos, en este caso los de óxido de magnesio. La técnica por desplazamiento de tolueno consiste básicamente en una serie de pesadas del picnómetro.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

DIRECCIÓN GENERAL DE BIBLIOTECAS

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.

DIRECCIÓN GENERAL DE BIBLIOTECAS

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:

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

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

DIRECCIÓN GENERAL DE BIBLIOTECAS

Donde:

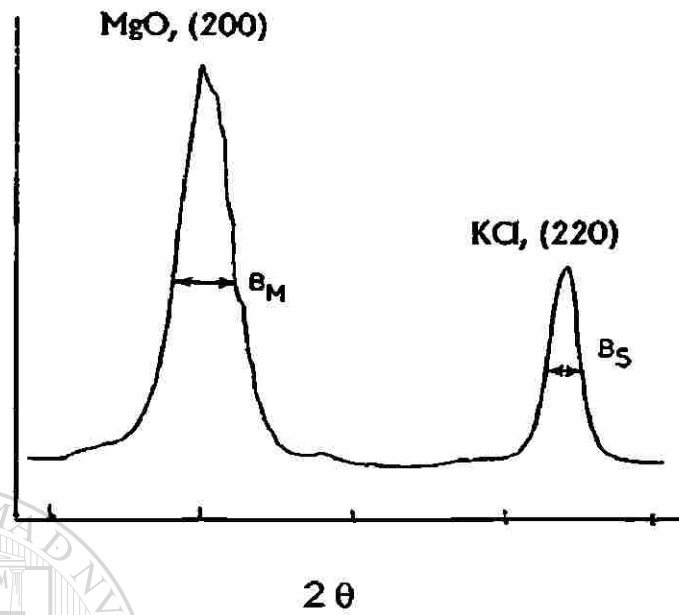
$K$  = Constante (0.9)

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

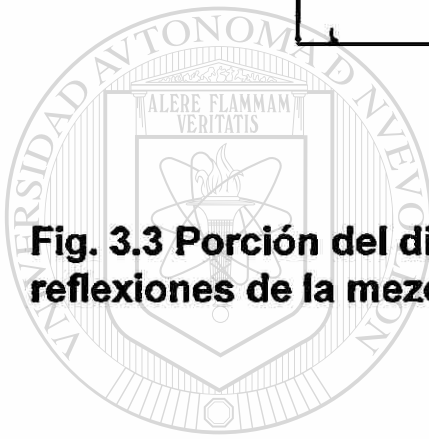
$\theta_{\beta}$  = Ángulo máximo de difracción (grados).

$\beta_M$  = 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 MgO y KCl (estándar interno).



UANL

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN

®

DIRECCIÓN GENERAL DE BIBLIOTECAS

### 3.8 MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE BARRIDO (SEM)

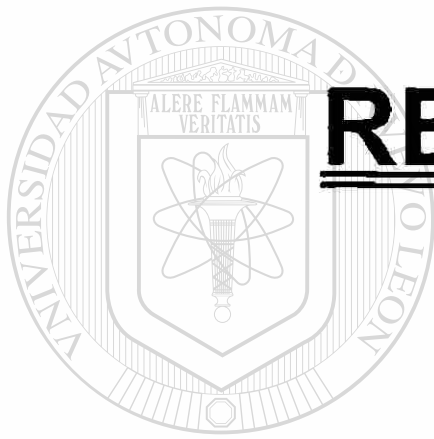
Para estudiar la morfología de los polvos de  $Mg(OH)_2$  y de  $MgO$ , se utilizó la técnica de microscopía electrónica de barrido (SEM).

Los polvos de  $Mg(OH)_2$  y los polvos de  $MgO$  a  $960^\circ C$  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  $MgO$  sinterizados, la microscopía se realizó en pastillas de 5 mm de diámetro y 2 mm de espesor, las cuales fueron sinterizadas a  $1200^\circ C$  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.

# CAPÍTULO 4



## **RESULTADOS Y** **DISCUSIÓN**

UANL

---

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN

®

DIRECCIÓN GENERAL DE BIBLIOTECAS

## 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  $\text{MgO}$  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  $\text{H}^+$  y  $\text{OH}^-$  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<sup>[21]</sup>. 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  $50^\circ$  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  $315^\circ$  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<sup>[21]</sup>. 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.

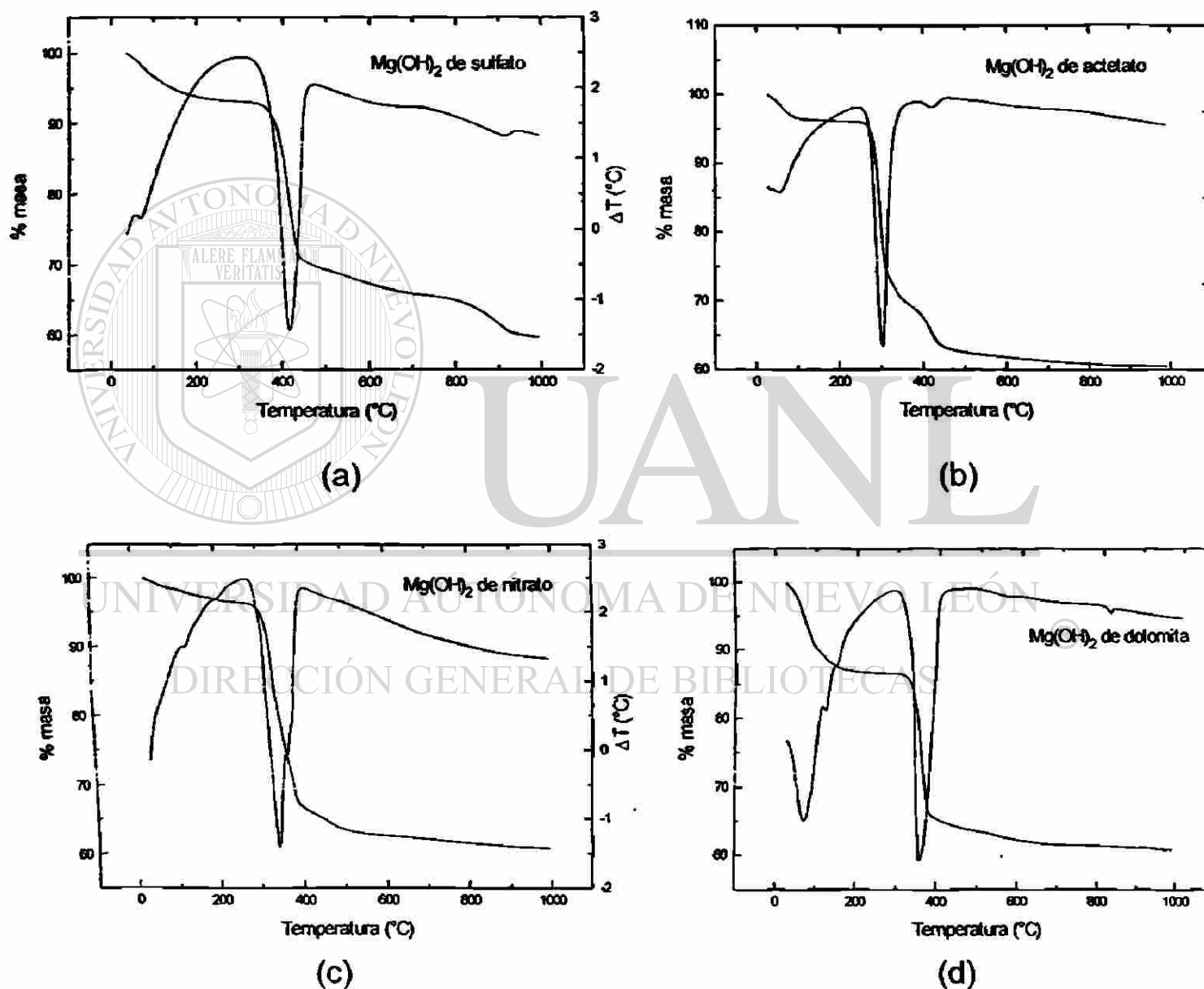


Fig 4.1 Termogramas por análisis simultáneo ATG-ATD del Mg(OH)<sub>2</sub>.

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

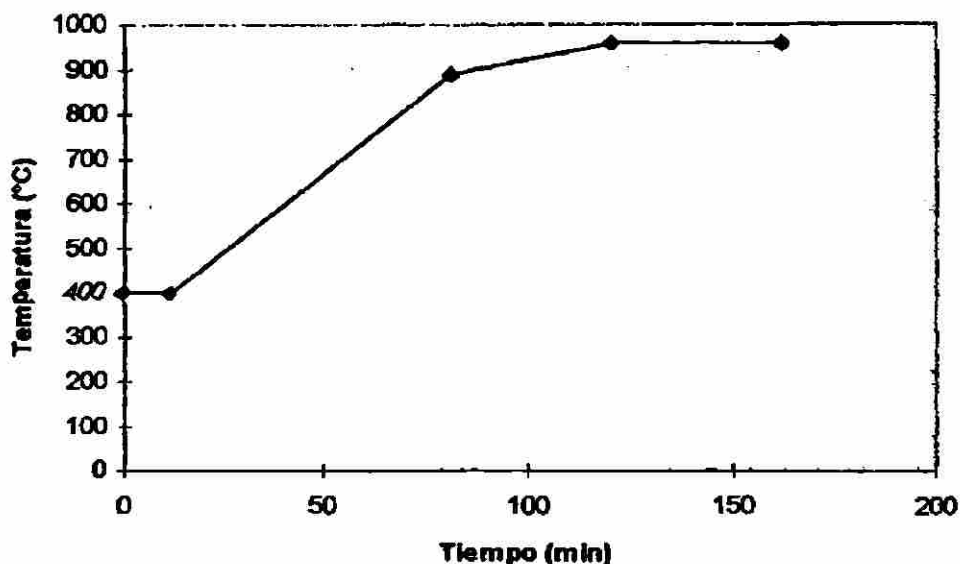
Precursor	Intervalo de Temperatura (°C)	Pérdida de masa (%)	Observaciones (Posibles causas)
Sulfato	40 - 250	6.49	Pérdida de humedad
	304 - 474	23.3	Deshidroxilación
	475 - 600	5.14	Complemento deshidroxilación
	600 - 1000	5.07	Difusión de vapor de agua
Nitrato	30 - 94	1.4	Pérdida de humedad
	116 - 142	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 <sub>2</sub>

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN

®

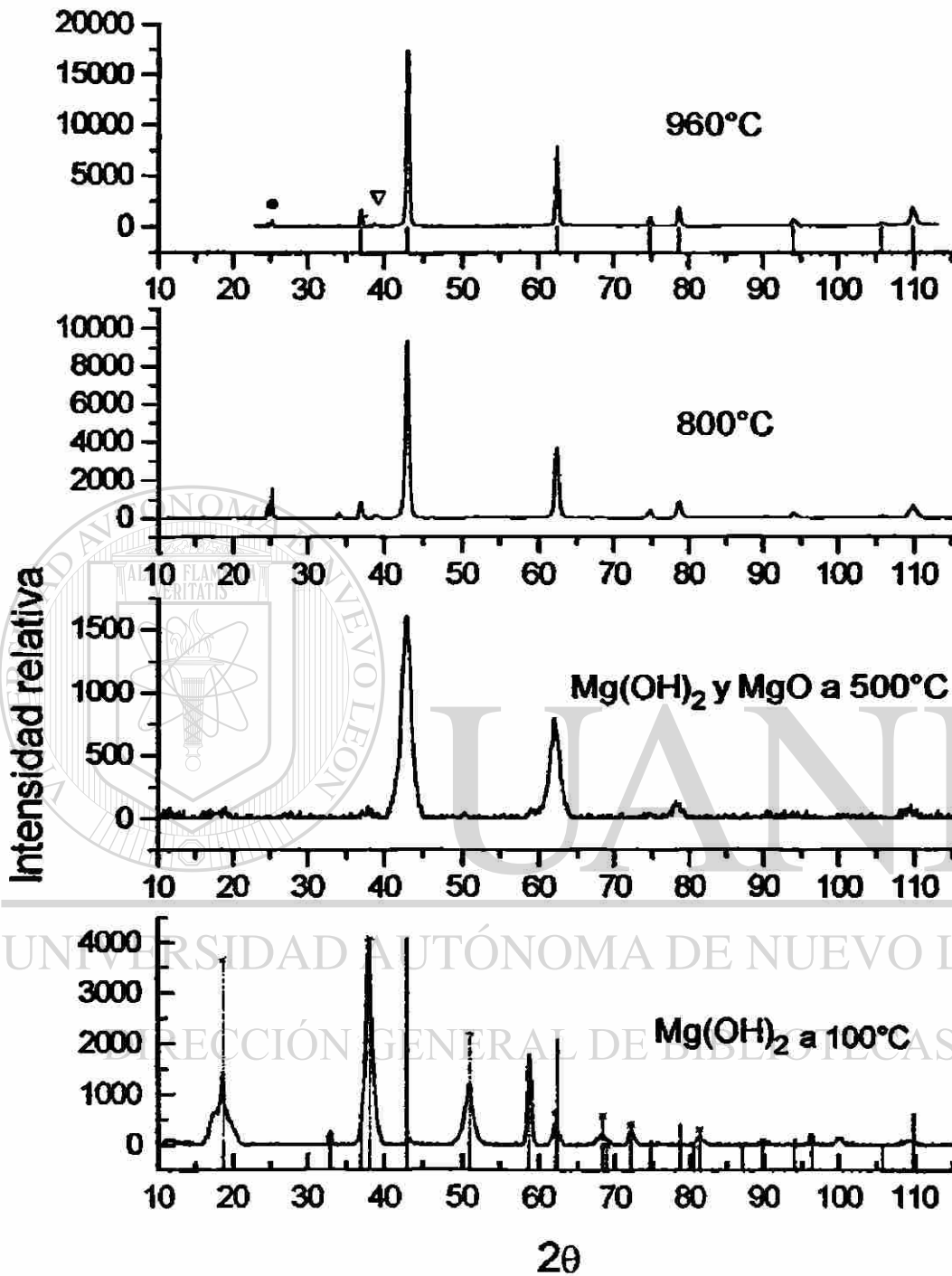
#### 4.1.2 CRISTALIZACIÓN DEL MgO

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)<sub>2</sub> fueron de 960°C durante 40 minutos.



**Fig. 4.2 Programa de calentamiento para la obtención del MgO<sup>[22]</sup>.**

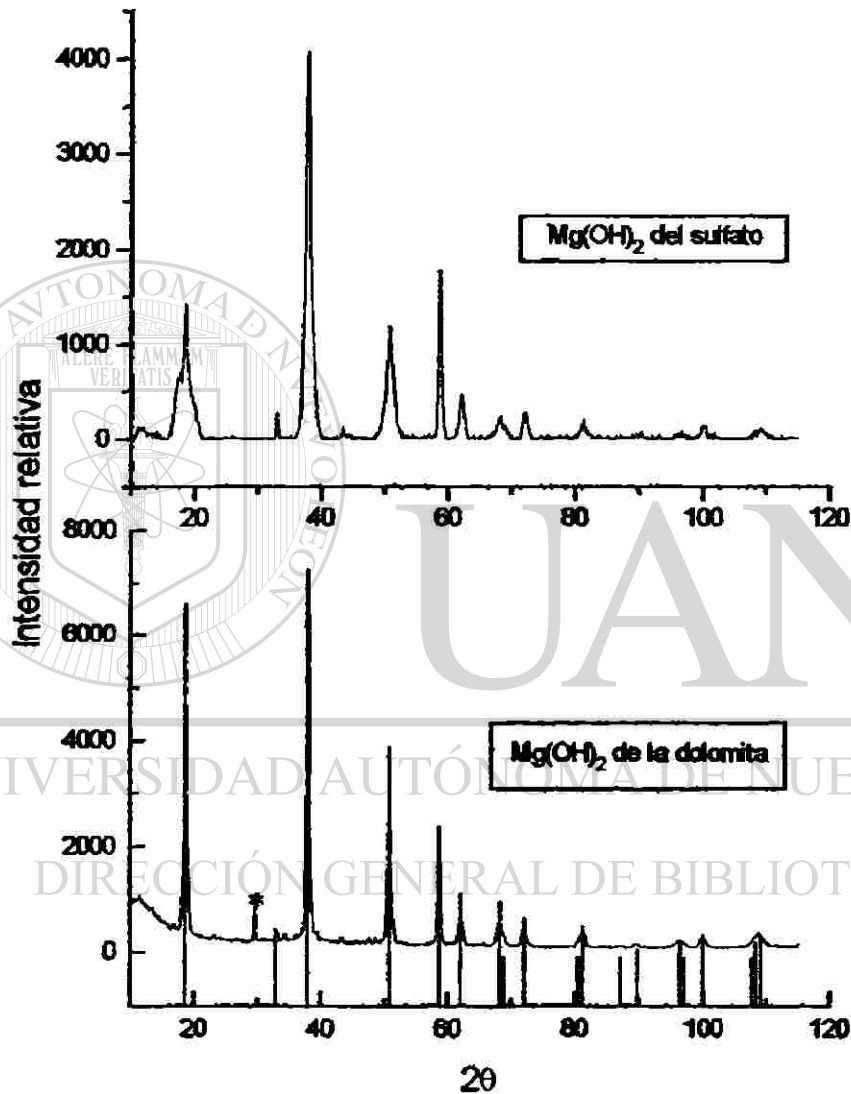
Para corroborar las condiciones, de tiempo y temperatura de cristalización del MgO se analizaron los difractogramas después de cada tratamiento térmico. La figura 4.3 muestra un ejemplo del proceso de formación del MgO a partir del sulfato. Durante el tratamiento térmico inicial a 100°C, se observa formación de la brucita [Mg(OH)<sub>2</sub>] 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° 2θ y un tamaño de paso de 0.01° cada 5 segundos con radiación de Cu Kα<sub>1</sub> (1.5405Å), se utilizó filtro de níquel y rejillas de divergencia y de recepción de 0.2 mm.



- MgO
- \*- Mg(OH)<sub>2</sub>
- β-MgSO<sub>4</sub>
- ▽ 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  $\text{CaCO}_3$  como impureza y mayor cristalinidad.



\*  $\text{CaCO}_3$

**Fig. 4.4** Comparación de los difractogramas de  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  a  $100^\circ\text{C}$  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, MgO<sup>[23]</sup>, 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° 2θ, que corresponden a impurezas de NaF (ésta se presentó en todas las muestras). En el patrón del MgO obtenido del sulfato a 25° 2θ, se detectó β-MgSO<sub>4</sub>, 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° 2θ; que corresponden a la fase bredigita [Ca<sub>14</sub>Mg<sub>2</sub>(SiO<sub>4</sub>)<sub>8</sub>].

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.

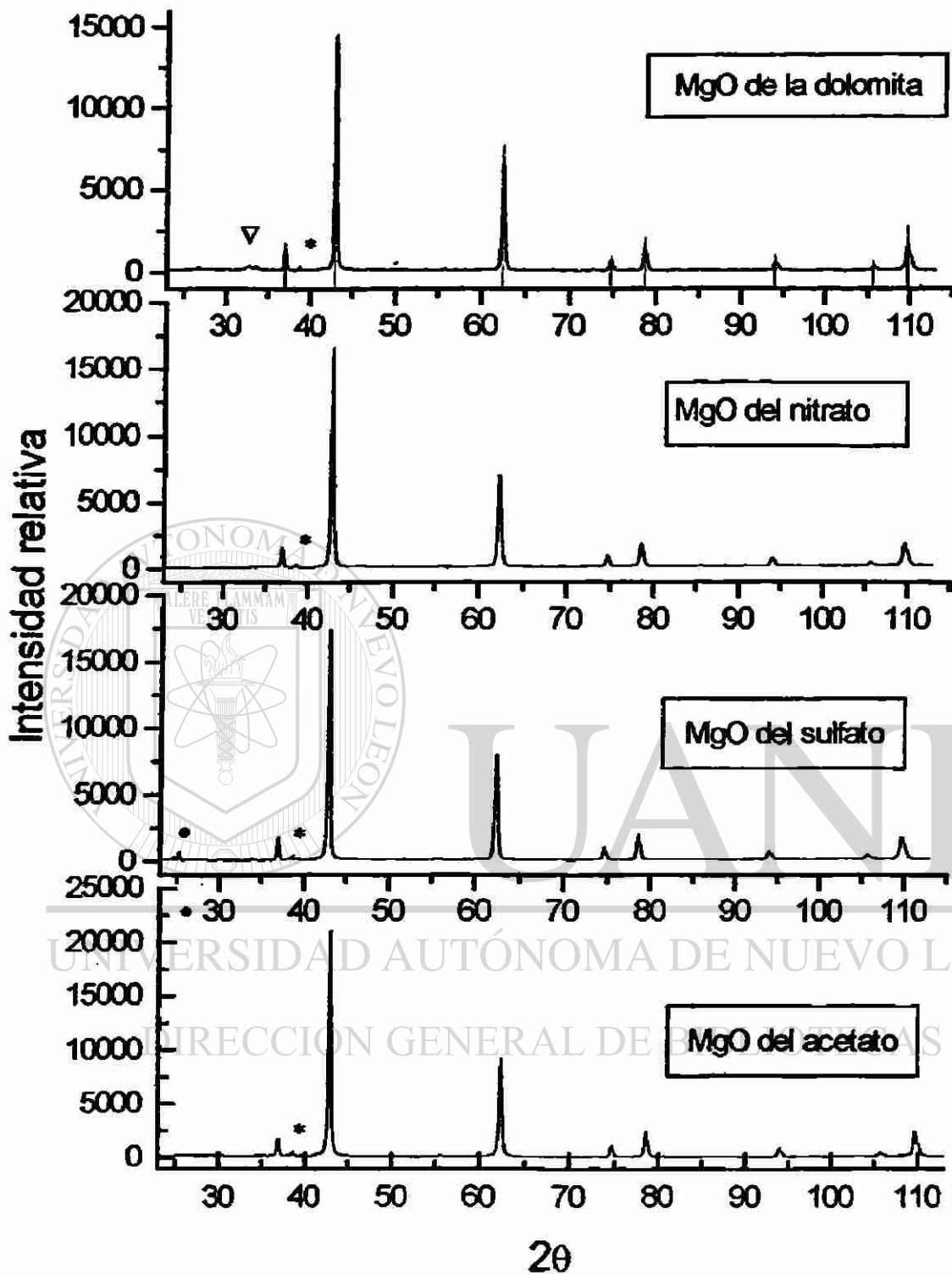


**Tabla 7 Análisis semicuantitativo por difracción de rayos X para polvos de MgO cáustico.**

<b>Precursor</b>	<b>Pureza de MgO (%)</b>	<b>NaF (%)</b>	<b>MgSO<sub>4</sub> (%)</b>	<b>Ca<sub>14</sub>Mg<sub>2</sub>(SiO<sub>4</sub>)<sub>8</sub> (%)</b>
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.

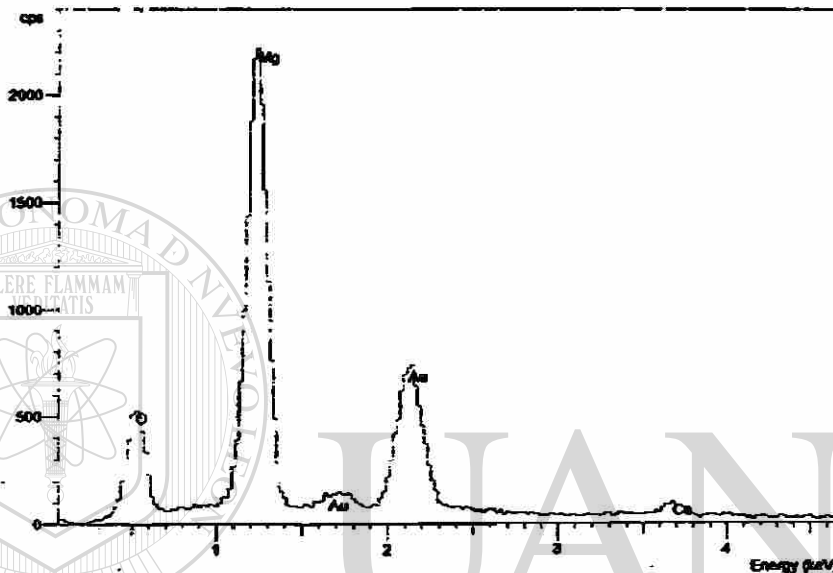
DIRECCIÓN GENERAL DE BIBLIOTECAS



- ▽  $\text{Ca}_{14}\text{Mg}_2(\text{SiO}_4)_3$
- \* 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  $\text{CaO/SiO}_2$ , 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  $\text{CaO/SiO}_2$ . El mineral formado en el MgO a partir de dolomita fue el  $\text{Ca}_{14}\text{Mg}_2(\text{SiO}_4)_8$ , con una relación  $\text{CaO/SiO}_2$  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/SiO<sub>2</sub>, en la sinterización de materiales cerámicos.<sup>[24]</sup>**

Relación en peso de CaO/SiO <sub>2</sub>	Minerales presentes	Composición	Temperatura de fusión °C
< 0.93	Fosterita	2MgO.SiO <sub>2</sub>	1898
	Monticelita	CaO.MgO. SiO <sub>2</sub>	1487
0.93	Monticelita	CaO.MgO. SiO <sub>2</sub>	1487
0.93-1.40	Monticelita	CaO.MgO. SiO <sub>2</sub>	1487
	Merwinita	3CaO.MgO. SiO <sub>2</sub>	1576
1.40	Merwinita	3CaO.MgO. SiO <sub>2</sub>	1576
1.40-1.86	Merwinita	3CaO.MgO. SiO <sub>2</sub>	1576
	Silicato dicálcico	2CaO.SiO <sub>2</sub>	2129
1.86	Silicato dicálcico	2CaO.SiO <sub>2</sub>	2129
1.83-2.80	Silicato dicálcico	2CaO.SiO <sub>2</sub>	2129
	Silicato tricálcico	3CaO.SiO <sub>2</sub>	2150
2.80	Silicato tricálcico	3CaO.SiO <sub>2</sub>	2150
> 2.80	Silicato tricálcico	3CaO.SiO <sub>2</sub>	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  $960^\circ\text{C}$  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 <sup>a</sup>
		21.65 <sup>b</sup>

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<sup>[25]</sup>. 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<sup>[23]</sup>, 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 <sup>-3</sup>	*DENSIDAD POR DRX METODO DIRECTO g cm <sup>-3</sup>	*DENSIDAD POR DRX METODO RIGUROSO g cm <sup>-3</sup>	*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<sup>[21]</sup>:  $a=4.213\text{Å}$  y  $\rho_{\text{DRX}}= 3.59 \text{ g cm}^{-3}$ <sup>[23]</sup>

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.

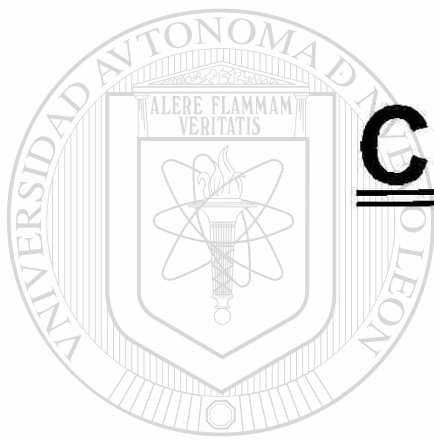
## 4.2.3 TAMAÑO DE CRISTALITO Y AGLOMERACIÓN

### 4.2.3.1 TAMAÑO DE CRISTALITO

Se realizaron mediciones de tamaños de cristalito en función de la temperatura, para los cuatro tipos de polvos de MgO procedentes de los diferentes precursores. Las muestras no fueron molidas, para evitar un cambio en el tamaño por efecto de la molienda. Para cada uno de los polvos, se observó el desarrollo del crecimiento del cristalito desde los 500°C hasta los 960°C, esto es, se inició con la brucita y se finalizó con magnesia.

Se determinó el tamaño de cristalito a los materiales policristalinos a cada temperatura, por la técnica de difracción de rayos X y se utilizó KCl como estándar interno. Sólo se escogió una porción de su patrón de difracción que incluye a los planos de reflexión (200) a  $43^\circ 2\theta$  y se aplicó la fórmula de Scherrer para dicho cálculo. En la figura 4.7 y 4.8, se muestra el desarrollo del crecimiento del cristalito de MgO cáustico a partir del sulfato y de la dolomita, por efecto de la temperatura. Se puede observar como cambian las intensidades y el ancho en la semialtura en el máximo de reflexión (tabla 11). Se realizaron cinco mediciones entre 500 y 1000°C y en cada ocasión el polvo se mantuvo durante 40 minutos a la temperatura de calcinación.

# CAPÍTULO 5



## **CONCLUSIONES**

UANL

---

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN

®

DIRECCIÓN GENERAL DE BIBLIOTECAS

A partir de los estudios comparativos realizados a diferentes clases de polvos de MgO, provenientes de distintos precursores:  $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{MgNO}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Mg}(\text{CH}_3\text{CO}_2)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  y el mineral dolomita ( $\text{MgCO}_3 \cdot \text{CaCO}_3$ ), se concluye lo siguiente:

La temperatura y el tiempo de estancia de los polvos cáusticos de MgO en el horno, modifican los valores de área superficial, siendo las condiciones óptimas a  $960^\circ\text{C}$  durante 40 minutos. Además se observó una relación directa en los valores de las áreas superficiales específicas, entre los polvos de MgO con sus respectivos hidróxidos de procedencia. Los polvos obtenidos a partir del sulfato mostraron el valor más elevado, por lo tanto presentarán mayor actividad química en el sinterizado.

Un exceso de impurezas afecta considerablemente los valores de la densidad real por picnometría, debido a que incrementan el volumen del bulto y disminuyen la densidad. Estos valores son menores en comparación con los calculados por rayos X, ya que solamente considera al MgO como fase única, por lo que las densidades son similares a las teóricas.

El grado de aglomeración  $G_{\text{BET}}/G_{\text{DRX}}$  a partir de las densidades reales no presentó diferencia significativa en relación a los calculados con la densidad teórica. La variación de los valores calculados es la siguiente: dolomita > acetato > nitrato > sulfato, la cual nos dice que a menor grado de aglomeración se espera una mayor sinterización.

De acuerdo a los grados de aglomeración  $G_{\text{BET}}/G_{\text{DRX}}$ , el precursor que más favorece a la etapa inicial de la sinterización es la sal de acetato de magnesio y en menor proporción la de nitrato. Ambos mostraron un crecimiento uniforme de los granos.

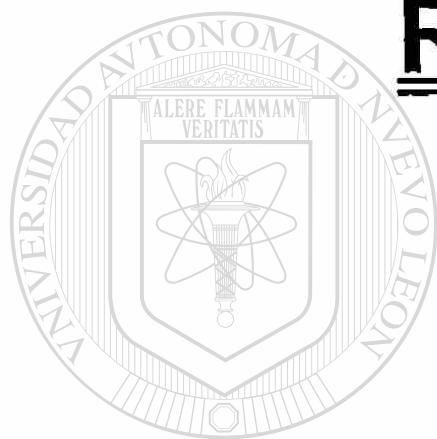
Se propone que los valores de la relación  $G_{\text{BET}}/G_{\text{DRX}}$ , no deben ser menores de la unidad, pero si mayores a ésta, para favorecer el proceso de sinterización.

Los polvos de MgO de la dolomita no presentaron una buena homogeneidad en la distribución de tamaños de grano, en la primera etapa de la sinterización. En forma general las propiedades físicas que desarrollan los polvos de MgO cáustico dependen de la morfología del precursor utilizado como reactivo para su síntesis.

La presencia de impurezas en el MgO de la dolomita presentó una relación  $\text{CaO}/\text{SiO}_2$  de 1.75, formando una fase líquida (bridegita) que favorece la sinterización.

#### DIRECCIÓN GENERAL DE BIBLIOTECAS

Con el fin de favorecer la densificación se necesitan eliminar al máximo las impurezas, con técnicas químicas alternativas, posiblemente por métodos de flotación por espuma. De esta manera, aumentará la calidad del MgO como producto final.



# **REFERENCIAS**

UANL

---

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN

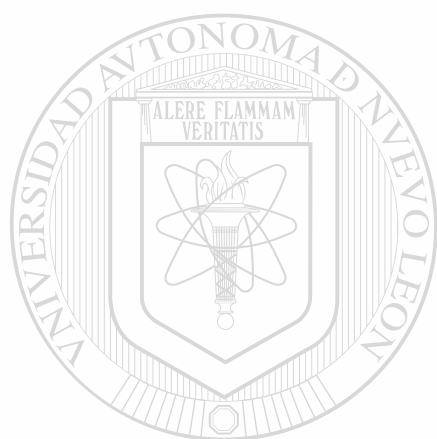
®

DIRECCIÓN GENERAL DE BIBLIOTECAS

- 1.- James S. Reed (1988). Introduction to the Principles of Ceramic Processing, Edit. John Wiley & Sons, New York.
- 2.- Helmut Dislich, Paul Hinz, Glastech (1989). Sol-gel Yesterday, Today and Tomorrow, Glastech. Ver. 62 [2] p.46-51.
- 3.- J.T. Jones and M.F. Berard (1993). Ceramics Industrial Processing and Testing, Iowa State University Press.
- 4.- Peter Fuchs (1988). Company Profile, Cfi/Ver DRG, 65, No. 10.
- 5.- J.W. Evans, L.C. De Jonghe (1991). The production of Inorganic Materials, Edit. McMillan Pub. Co. USA.
- 6.- Uong Chong, Doo Ha Jeong (1997). Thermal shock resistance and chemical wear resistance of various refractorical raw materal of magnesia, Proceedings of UNITECR (Refractories-A World Wide Technology), p.1037-1051.
- 7.- K. Yamamoto and K. Umeya (1981). Production of high density magnesia, Cer. Bull. 60 [6] p.636-640.
- 8.- Kiyoshi Itatani, M. Nomura, A. Kishioka, M. Kinoshita (1986). Sinterability of Varios High-Purity Magnesium Oxide Powder, CA104:154275, p.1429-1435.
- 9.- M. B. Morsi and S. F. Estefan (1987). The role of calcination temperature in iodine adsorption by different magnesium oxide powders, Powder Tech., CA106:87101, 49,p.143-147.
- 10.- T. J. Gardner and G. L. Messing (1984). Preparation of MgO powder by evaporative decomposition of solution, Cer. Bull. 63[12] p.1498-1504.
- 11.- W.E. Worral (1982). Ceramic Raw Materials, 2nd. Edit. Pergamon Press, Great Britain.
- 12.- Carlos Rafael Michel (1992). Estudio de la sinterización de óxido de magnesio de alta pureza. Tesis del Instituto Tecnológico y de Estudios Superiores, Mty., México.
- 13.- A.N. Copp (1996). Minerals review, Am. Cer. Soc. Bull., 75[6] p.135-138.



- 14.- Anthony R. West (1984). Solid State Chemistry and its Applications, Edit. John Wiley and Sons Ltd, Great Britain.
- 15.- J. W. Dodd y K. H. Tonge (1987). Thermal Methods, Edit. John Wiley & Sons, 1ª. Edición, Great Britain.
- 16.- M. J. Yacamán y J. Reyes (1995). Microscopía Electrónica: Una Visión del Microcosmos, Edit. Fondo de Cultura Económica - Conacyt 1ª. Edición, México.
- 17.- Raymond Chang (1992). Química, Edit. McGraw-Hill, 4a. edición, España.
- 18.- AFFMA, programa Fortran de refinamiento de mallas. Modificado por Comberton (1970), Filhol 1972, J.Rodríguez Carbajal (1985).
- 19.- K. Itatani, A. Itoh, F.S. Howell, A. Kishioka y M. Kinoshita (1993). Densification and microstructure development during the sintering of submicrometre MgO particles, J. Mat. Sci. 28 p.719-728.
- 20.- B.D. Cullity (1978). Elements of X-Ray Diffraction. Edit. Addison-Wesley Publishing Company, 2ª. Edición, U.S.A.
- 21.- Peter J. Haines (1995). Thermal Methods of Analysis, Edit. Chapman and Hall, 1ª. Edición, Great Britain.
- 22.- Reporte interno No.3 CIDEMAC, F.C.Q. UANL (marzo 1996).<sup>®</sup>
- 23.- JCPDS-ICDD (1993): Tarjeta No. 4-829, Swanson and Tatge, JC Fel. Reports, NBS; 1949.
- 24.- J.P. Hutchinson (1992). Modern Refractory Practice, Edit. Harbison-Walker Refractory, 5ª. Edición, U.S.A.
- 25.- M.H. Bocanegra (1993). The break point in the pressure-density curve of magnesia prepared by the sea water magnesia process, J. Mat. Sci. 28, p.3467-3472.
- 26.- W.R. Hamilton (1984). Minerals, Rocks and Fossils, Edit. Country Life Books, 12ª. Edición, Spain.



**ANEXOS**

UANL

---

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN

®

DIRECCIÓN GENERAL DE BIBLIOTECAS

## **A-1 DENSIDAD POR EL MÉTODO DE DESPLAZAMIENTO DE TOLUENO (ASTM C699)**

### **86 Contenido**

Este método cubre la determinación de la densidad del óxido de berilio por desplazamiento de tolueno usando un picnómetro.

### **87 Resumen del método**

87.1 Después de que el BeO es desgasificado bajo vacío para remover el aire de la superficie, la densidad es calculada a partir la masa del tolueno desplazada por el material.

### **88 Procedimiento**

#### **88.1 Masa del Picnómetro mas Tolueno:**

88.1.1 Pesar, hasta lo más cerca de 0.1 mg de variación, usar un picnómetro vacío (limpio y seco) con el termómetro y el tapón capilar puesto. Registrar esta masa.

88.1.2 Llenar el picnómetro con tolueno que ha sido enfriado varios grados abajo de la temperatura ambiente. Use la temperatura del baño a 25°C y el tolueno enfriado entre 22 y 23°C.

88.1.3 Con el termómetro colocado dentro y sin el tapón capilar, colocar el picnómetro en el baño de temperatura constante. El nivel de agua debe ser aproximadamente 13 mm abajo de la superficie del tapón capilar.

88.1.4 Cuando la temperatura del picnómetro alcance la temperatura del baño, 25°C, remover el exceso de líquido de la superficie del tapón capilar.

88.1.5 Remover el picnómetro del baño y ponerle el tapón capilar. Limpiar toda el agua del exterior del picnómetro con toallas absorbentes.

**88.1.6** Pesar, lo más cerca de 0.1 mg de variación del picnómetro mas el tolueno. Registrar esta masa.

**88.1.7** Usando un bote de lavado, lavar el picnómetro con acetona. Secar el picnómetro con aire comprimido.

## **88.2 Masa del picnómetro mas la muestra mas el tolueno**

**82.2.1** Agregar una porción pesada de la muestra de óxido al picnómetro.

Usar la mayor cantidad posible de muestra que pueda ser pesada sin interferir con el termómetro.

**82.2.2** Pesar, hasta que no varíe más de 0.1 mg en la masa del picnómetro mas la muestra. Registrar esta masa.

**82.2.3** Cubrir la muestra con tolueno con una profundidad de 10 a20 mm.

**82.2.4** Colocar el picnómetro sin el termómetro o sin el tapón capilar en un desecador vacío, aplicando vacío.

**NOTA:** 8- El aire adsorbido sobre la superficie será liberado y permitirá que el líquido moje la superficie y penetre los poros.

**82.2.5** Remover el picnómetro del desecador. Llenar el picnómetro con tolueno e insertar el termómetro.

**82.2.6** Repetir 88.1.3 hasta 88.1.6. Registrar la masa del picnómetro mas tolueno.

**82.2.7** Pesar, hasta que no varíe en 0.1 mg, el picnómetro mas la muestra mas tolueno. Registrar esta masa.

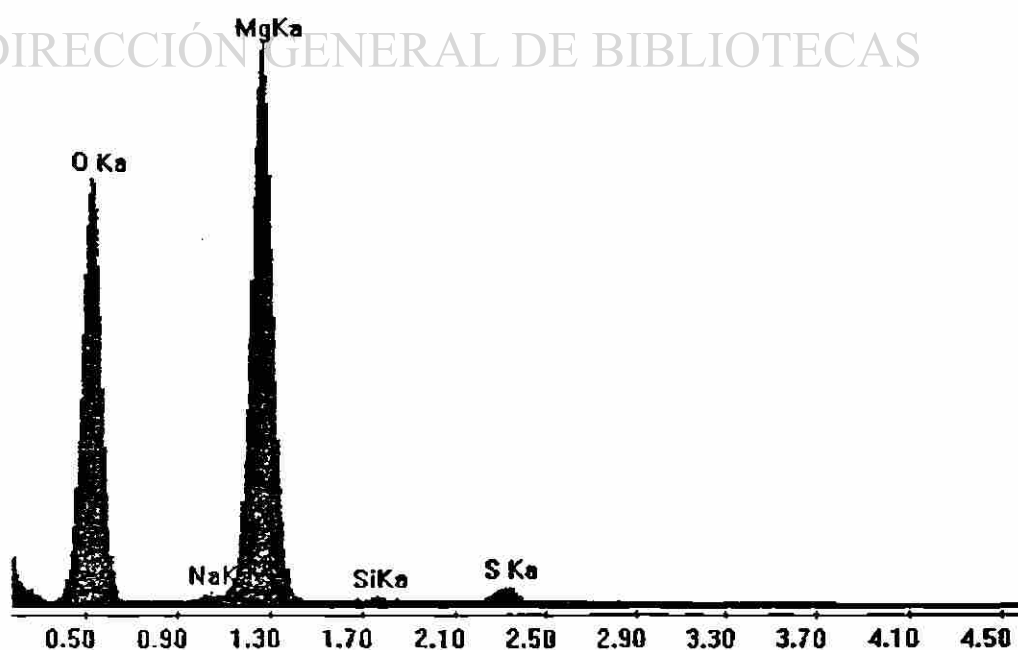
## A-2 ANÁLISIS QUÍMICO ELEMENTAL POR EDAX

Se muestran los resultados de dos análisis realizados a los polvos de MgO cáusticos, para aquel proveniente del sulfato y del acetato, con sus respectivos espectros:

A) MgO cáustico obtenido a partir del sulfato de magnesio hidratado.

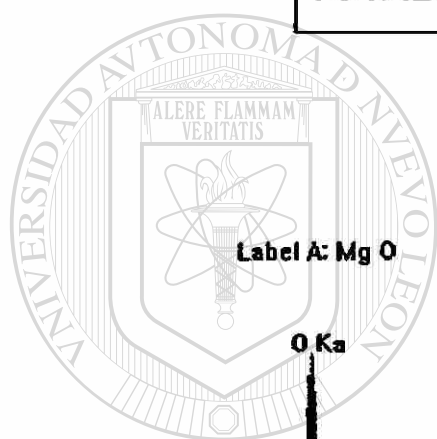
Elemento	% Peso
O	48.95
Mg	47.73
Na	0.89
Si	0.61
S	1.83
<b>TOTAL</b>	<b>100</b>

Label A: Mg O SULFATO



B) MgO cáustico obtenido a partir del acetato de magnesio hidratado.

Elemento	% Peso
C	11.68
O	43.23
Mg	42.52
Na	1.78
Si	0.8
<b>TOTAL</b>	<b>100</b>



Label A: Mg O

ACETATO

O Ka

MgKa

C Ka

NaK

SiKb  
SiKa

0.60 1.00 1.40 1.80 2.20 2.60 3.00 3.40 3.80 4.20 4.60

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN  
DIRECCIÓN GENERAL DE BIBLIOTECAS

®



