



INSTITUTO POLITECNICO NACIONAL

**ESCUELA SUPERIOR DE INGENIERIA QUÍMICA
E INDUSTRIAS EXTRACTIVAS**

**EVOLUCION ESTRUCTURAL DE LA ESPINELA ALUMINATO DE
MAGNESIO $MgAl_2O_4$ A PARTIR DE POLVOS OBTENIDOS POR EL
PROCESO SOL-GEL**

TESIS

**QUE PARA OBTENER EL GRADO DE
M. en C. EN INGENIERIA METALÚRGICA**

P R E S E N T A

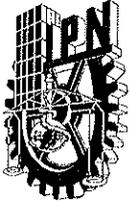
ING. ERICK ALEXIS MARIN QUIROZ

**DIRECTORES DE TESIS:
Dr. HEBERTO BALMORI RAMIREZ
Dra. LUCIA TELLEZ JURADO**



CDMX

2020



INSTITUTO POLITÉCNICO NACIONAL
SECRETARÍA DE INVESTIGACIÓN Y POSGRADO

SIP-14
 REP 2017

ACTA DE REVISIÓN DE TESIS

En la Ciudad de siendo las horas del día del mes de del

se reunieron los miembros de la Comisión Revisora de la Tesis, designada por el Colegio de Profesores de Posgrado de:

para examinar la tesis titulada:

por el (la) alumno (a):

Apellido Paterno:	MARÍN	Apellido Materno:	QUIROZ	Nombre (s):	ERICK ALEXIS
-------------------	-------	-------------------	--------	-------------	--------------

Número de registro:

Aspirante del Programa Académico de Posgrado:

Después de la lectura y revisión individual, así como el análisis e intercambio de opiniones, los miembros de la Comisión manifestaron **APROBAR** **NO APROBAR** la tesis, en virtud de los motivos siguientes:

Comisión Revisora de Tesis

DR. HEBERTO A. M. BALMORI RAMÍREZ
 DIRECTOR DE TESIS
 14542-EJ-19
 COLEGIADO TITULAR

DRA. LUCÍA TÉLLEZ JURADO
 DIRECTOR DE TESIS
 13531-EF-18
 COLEGIADO TITULAR

DR. RAÚL PÉREZ HERNÁNDEZ
 (EXTERNO-ININ)

DR. JOSÉ ORTIZ LANDEROS
 14249-EC-19
 COLEGIADO TITULAR

DR. HÉCTOR JAVIER DORANTES ROSALES
 14639-EJ/16
 COLEGIADO TITULAR

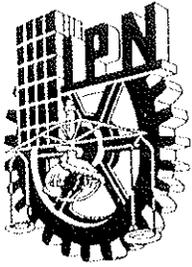
DR. CARLOS GÓMEZ YÁÑEZ
 12174-EG-16
 COLEGIADO TITULAR

Presidente del Colegio de Profesores

DRA. GUADALUPE SILVA OLIVER



ESCUELA SUPERIOR DE
 INGENIERÍA QUÍMICA E
 INDUSTRIAS EXTRACTIVAS
 DIRECCIÓN DE ESTUDIOS E
 INVESTIGACIÓN

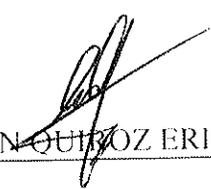


INSTITUTO POLITÉCNICO NACIONAL
SECRETARÍA DE INVESTIGACIÓN Y POSGRADO

CARTA CESION DE DERECHOS

En la Ciudad de México el día 11 del mes Diciembre del año 2019, el (la) que suscribe Marín Quiroz Erick Alexis alumno (a) del Programa de Maestría en Ciencias en Ingeniería Metalúrgica con número de registro B170011 adscrito a la Sección de Estudios de Posgrado e Investigación, manifiesta que es autor (a) intelectual del presente trabajo de Tesis bajo la dirección de Dr. Heberto Balmori Ramírez y Dra. Lucía Téllez Jurado cede los derechos del trabajo intitulado “Evolución estructural de la espinela de magnesio $MgAl_2O_4$ a partir de polvos obtenidos por el proceso sol-gel”, al Instituto Politécnico Nacional para su difusión, con fines académicos y de investigación.

Los usuarios de la información no deben reproducir el contenido textual, gráficas o datos del trabajo sin el permiso expreso del autor y/o director del trabajo. Este puede ser obtenido escribiendo a la siguiente dirección alexizmarqs@gmail.com. Si el permiso se otorga, el usuario deberá dar el agradecimiento correspondiente y citar la fuente del mismo.


MARIN QUIROZ ERICK ALEXIS

Nombre y firma



AGRADECIMIENTOS

A Dios por darme la sabiduría, el entendimiento, la inteligencia y la fuerza para realizar este proyecto.

El alma sin ciencia no es buena, Proverbios 19:2

A mi familia mis Padres, hermana y sobrino por apoyarme en todo momento

Al Instituto Politécnico Nacional por las facilidades para la realización de este proyecto y el apoyo en mi formación académica.

A la ESIQIE, a los profesores y a mis asesores el Dr. Heberto Balmori Ramírez y la Dra. Lucia Téllez Jurado por cada consejo, la dirección y guía durante el proceso de la realización de este proyecto de investigación.

A todos mis amigos y compañeros de laboratorio

Al Consejo de Ciencia y Tecnología por el apoyo económico durante el tiempo de mis estudios de posgrado.

A los miembros de jurado que con sus atinados comentarios y aportes permitieron mejorar y enriquecer este trabajo.

Al Centro de Nano y Micro nanotecnología del Instituto Politécnico Nacional por su apoyo durante la caracterización de los materiales.

Al Departamento de Ingeniería en Metalurgia y Materiales.

Índice		I
Índice de tablas		II
Índice de figuras		IV
Resumen		VI
Abstract		VII
Justificación		VIII
Introducción		1
Objetivos		3
Capítulo I		4
1.1	Espinela de $MgAl_2O_4$	4
1.2	Estructura cristalina.	4
1.3	Clasificación de espinelas	6
1.4	Diagrama de Fases $MgO-Al_2O_3$	7
1.5	Propiedades del $MgAl_2O_4$	8
1.6	Propiedades ópticas	9
1.7	Propiedades mecánicas	9
1.8	Métodos de fabricación	10
1.9	Síntesis sol-gel	13
1.10	Reacciones que ocurren durante el proceso de síntesis por sol-gel	15
1.11	Mecanismo de formación del $MgAl_2O_4$ en estado sólido	17
1.12	Sinterizado de $MgAl_2O_4$	19
1.13	Etapas del sinterizado	20
1.14	Estado del arte sobre la síntesis de espinela $MgAl_2O_4$	22
Capitulo II		25
2.1	Metodología experimental	26
2.2	Síntesis de los polvos precursores de $MgAl_2O_4$	27
2.3	Síntesis de Al_2O_3	30
2.4	Síntesis de $MgAl_2O_4$ con semillas de espinela	32
2.5	Acondicionamiento del polvo y tratamientos térmicos	36
2.6	Caracterización	37
Capitulo III		39
3.1	3.1 Obtención de espinela de $MgAl_2O_4$	40
3.1.1	Análisis estructural por difracción de rayos X.	40
3.1.2	Análisis por infrarrojo con transformada de Fourier (FT-IR) de los polvos de espinela	45
3.1.3	Análisis termogravimétrico y térmico diferencial (TG-ATD)	48
3.1.4	Evolución microestructural de la espinela	51

3.1.5	Análisis microestructural	54
3.1.6	Análisis Microestructural por Microscopía Electrónica de Transmisión de Alta Resolución (MET-AR)	57
3.2	3.2 Obtención de Alúmina	59
3.2.1	Análisis estructural de la alúmina por difracción de rayos X	59
3.2.2	Análisis por infrarrojo con transformada de Fourier (FT-IR) de los polvos de alúmina	62
3.2.3	Análisis Térmogravimétrico (TG) y Térmico Diferencial (ATD).	64
3.2.4	Evolución microestructural de los polvos de alúmina	66
3.2.5	Análisis de la evolución microestructural de la alúmina	68
3.3	Propuesta de Mecanismo de formación de $MgAl_2O_4$ en los polvos precursores	71
3.4	Obtención de espinela $MgAl_2O_4$ con 0.025 % de semillas	73
3.4.1	Análisis estructural por difracción de rayos X	73
3.4.2	Análisis FT-IR de los polvos con 0.025% de semillas	77
3.4.3	Análisis térmico de los polvos de $MgAl_2O_4$ con 0.025 % de semillas	79
3.4.4	Superficie específica de los polvos $MgAl_2O_4$ con 0.025 % de semillas	81
3.4.5	Análisis microestructural por MEB y MET-AR de los polvos con 0.025% de semillas	83
3.5	Obtención de espinela $MgAl_2O_4$ con 0.050% de semillas	87
3.5.1	Análisis estructural por difracción de rayos X	87
3.5.2	Análisis FT-IR de los polvos con 0.05% de semillas	90
3.5.3	Análisis térmico de los polvos de $MgAl_2O_4$ con 0.05% de semillas	93
3.5.4	Microestructura de los polvos con 0.05% de semillas de $MgAl_2O_4$ calcinados	94
3.6	Obtención de espinela $MgAl_2O_4$ con 0.1 % de semillas	101
3.6.1	Análisis estructural por DRX de los polvos de espinela con 0.1 % de semillas	101
3.6.2	Análisis FT-IR de los polvos con 0.1% de semillas	104
3.6.3	Análisis termogravimétrico y análisis térmico diferencial del polvo con 0.1% de semillas.	106
3.6.5	Análisis microestructural de los polvos con 0.1 % de semillas	108
3.7	Análisis comparativo de experimentos sin semillas y con 0.025, 0.05 y 0.1% de semillas de espinela.	114
3.8	Tratamientos térmicos en tiempos de 2h, 4h, y 8h	118
3.8.1	Análisis estructural comparativo	118
3.9	Análisis comparativo de los análisis TG-ATD de los polvos sin semillas y con 0.025, 0.05 y 0.1 % de semillas.	123
3.10	Comparación de los resultados de adsorción de nitrógeno de los polvos sin semillas y con 0.025, 0.05 y 0.1 % de semillas.	125
	Conclusiones	127
	Referencias Bibliográficas	128

INDICE DE TABLAS

		Pagina
CAPITULO I		
1	Clasificación de las espinelas por estado de oxidación	7
2	Propiedades físicas de la espinela de aluminato	8
3	Ejemplos de alcóxidos metálicos comunes usados en la síntesis sol-gel	14
CAPITULO II		
4	Características de los reactivos para la síntesis sol-gel de los precursores de $MgAl_2O_4$	28
5	Características de los reactivos para la síntesis sol-gel de los precursores de Al_2O_3	32
6	Características de los reactivos para la síntesis sol-gel de los precursores de $MgAl_2O_4$	33
7	Síntesis de espinela sin sembrado y con sembrado a diferentes porcentajes.	35
CAPITULO III		
8	Tabla de bandas de absorción de la figura 19	46
9	Tabla de bandas de absorción de la figura 20	47
10	Valores de área superficial y volumen de poro .	52
11	Bandas de absorción de los polvos de espinela con 0.025 % de semillas	78
12	Valores del tamaño promedio de cristalita de las direcciones principales.	117
13	Valores de área superficial y volumen de poro	125

INDICE DE FIGURAS		Pagina
1	Estructura de la espinela	4
2	Arreglo de los átomos Mg, Al y O	5
3	Diagrama de Fases MgO-Al ₂ O ₃ .	7
4	Diagrama de flujo que compara el procesamiento de sol-gel	13
5	Mecanismo para la reacción entre AO y B ₂ O ₃ .	18
6	Mecanismo de Wagner para la formación de MgAl ₂ O ₄ .	19
7	Modelo de distribución de partículas en 2D	20
8	Unión y formación del cuello entre partículas durante en sinterizado	21
9	Cambios que ocurren durante la segunda etapa del sinterizado.	22
CAPITULO II		
10	Diagrama general de experimentación.	27
11	Esquema del proceso para obtención de MgAl ₂ O ₄	29
12	Esquema del proceso para obtención de Al ₂ O ₃	31
13a	Esquema del proceso para obtención de MgAl ₂ O ₄ con sembrado de partículas	34
13b	Micrografía polvo Sigma-Aldrich utilizado durante la síntesis.	35
14	Gráfico de temperatura contra tiempo de los tratamientos térmicos realizados	36
CAPITULO III		
15	Patrón DRX del gel seco y tratado a 200 °C.	41
16	Patrón DRX del gel tratado térmicamente desde 300 °C hasta 700 °C.	42
17	Patrones DRX del gel tratado térmicamente desde 800 °C.	43
18	Grafico del crecimiento del tamaño de cristalita	44
19	Espectro FT-IR (4000-1200 cm ⁻¹) desde el gel seco hasta 700°C.	45
20	Espectro FT-IR (4000-1200 cm ⁻¹) del polvo calcinado desde 800°C hasta 1300 °C	47
21	Curvas TG-DTG del gel precursor de MgAl ₂ O ₄ .	48
22	Curvas TG-ATD del gel precursor de MgAl ₂ O ₄	50
23	Isotermas de adsorción de N ₂ muestras calcinadas de 300-700 °C.	53
24	Isotermas de adsorción de N ₂ muestras calcinadas de 800-1300 °C.	53
25	Imágenes MEB del gel seco y tratado térmicamente hasta 1300 °C	56
26	Imágenes TEM del polvo espinela calcinado a 800 °C.	57
27	Imágenes TEM del polvo de espinela calcinado a 1200 °C	58
28	Difractograma del gel seco y calcinado desde 200 hasta 700 °C.	60
29	Difractograma del gel seco y calcinado desde 200 hasta 1300 °C.	60
30	Modelo de transición de las alúminas con el aumento de la temperatura.	61
31	Espectro FT-IR del gel seco hasta el calcinado a 700°C de los polvos de alúmina.	63
32	Espectro FT-IR de los polvos tratados de 800°C-1300 °C	63
33	Curvas TG-DTG del gel precursor de Al ₂ O ₃ .	64
34	Curvas TG-DTA del gel precursor de Al ₂ O ₃ .	65
35	Isotermas de adsorción de N ₂ de alúmina calcinada de 300 a 700 °C.	67
36	Isotermas de adsorción de N ₂ alúmina calcinada de 800 a 1300 °C.	67

37	Evolución microestructural de la alúmina	70
38	Patrones de DRX del gel seco y tratado a 200 °C, polvos con 0.025 % de semillas.	74
39	Patrones DRX de los polvos con 0.025% de semillas calcinados de 800 C-1300 °C	74
40	Tamaño de cristalita de las principales direcciones del MgAl ₂ O ₄ polvo con 0.025% de semillas.	76
41	Espectros FT-IR polvos MgAl ₂ O ₄ del gel seco y calcinado hasta 700°C	77
42	Espectros FT-IR de los polvos con sembrado en 0.025% tratados de 800°C-1300 °C	78
43	Curva TG-DTG de los polvos con sembrado en 0.025%.	79
44	Curvas TG-TD del gel precursor de MgAl ₂ O ₄ con sembrado de partículas 0.025 %	80
45	Isotermas de adsorción de N ₂ de los polvos con 0.025% calcinadas de 300 a 700 °C	82
46	Isotermas de adsorción de N ₂ de los polvos con 0.025% calcinadas de 800 a 1300 °C	82
47	Evolución micro estructural de los polvos de espinela con 0.025% de semillas	85
48	Micrografías MET de los polvos de espinela con 0.025 % de semillas y calcinados a 700 °C	86
49	Difractograma del gel seco y calcinado a 200 °C con 0.05 % de semillas.	87
50	Evolución estructural de los polvos calcinados desde 300 a 1300 °C.	88
51	Tamaño de cristalita considerando principales direcciones del MgAl ₂ O ₄	89
52	Espectros FT-IR (4000-1200 cm ⁻¹) del gel seco y calcinado hasta 700°C	91
53	Espectros FT-IR (4000-1200 cm ⁻¹) calcinado de 800 hasta 1300°C	92
54	TG-DTG del gel precursor de MgAl ₂ O ₄ con sembrado de partículas en 0.05 % peso.	93
55	Curvas TG-ATD del gel precursor de MgAl ₂ O ₄	94
56	Isotermas de adsorción de los polvos con 0.05% de semillas calcinados de 300 a 700 °C.	96
57	Isotermas de adsorción de los polvos con 0.05% de semillas calcinados de 800 a 1300 °C.	96
58	Evolución micro estructural de los polvos de espinela con 0.05% de semillas	99
59	Micrografías MET-AR de los polvos con 0.05% de semillas calcinados a 700°C.	100
60	Micrografías MET-AR de los polvos con 0.05% plano (440).	100
61	Patrones DRX del gel seco y tratado a 200 °C polvos con 0.1% de semillas	101
62	Evolución estructural de los polvos con 0.1% de semillas	102
63	Tamaño de cristalita de las principales	103

	direcciones del $MgAl_2O_4$, polvos con 0.1 % de semillas.	
64	Espectros FT-IR ($4000-1200\text{ cm}^{-1}$) del gel seco- 700°C	104
65	Espectros FT-IR ($4000-1200\text{ cm}^{-1}$) de los polvos calcinados de 800°C hasta 1300°	105
66	TG-DTG del gel precursor de $MgAl_2O_4$ con sembrado de partículas 0.1 %.	106
67	TG-ATD del gel precursor de $MgAl_2O_4$ con sembrado de partículas en 0.1 %.	107
68	Isotermas de adsorción de los polvos calcinadas de 300 a 700°C , polvos con semillas en 0.1%.	109
69	Isotermas de adsorción de los polvos calcinadas de 800 a 1300°C	109
70	Evolución micro estructural de los polvos de espinela con 0.1% de semillas	112
71	Micrografías MET de los polvos con 0.1 % de semillas calcinados a 700°C	113
72	Comparativo de los patrones de DRX de los polvos de 500°C y 600°C	115
73	Comparativo de los patrones de DRX de los polvos de 700°C y 800°C .	115
74	Comparativo DRX de los polvos de espinela $900^\circ\text{C}-1000^\circ\text{C}$	116
75	Comparativo DRX de los polvos de espinela $1100^\circ\text{C}-1200^\circ\text{C}$.	116
76	DRX comparativo de los polvos de espinela calcinados a 500°C por a) 2h b) 4h y c) 8h	119
77	DRX comparativo de los polvos de espinela calcinados a 600°C por a) 2h b) 4h y c) 8h	120
78	DRX comparativo de los polvos de espinela calcinados a 700°C por a) 2h b) 4h y c) 8h	122
79	ATD comparativo de los polvos de espinela sin semillas, 0.025 %, 0.05 % y 0.1 % de semillas.	123
80	ATG comparativo de los polvos de espinela sin semillas, 0.025 %, 0.05 % y 0.1 % de semillas.	124
81	Grafica superficie específica contra temperaturas de los polvos de espinela	126



RESUMEN

En este trabajo polvos de espinela de magnesio $MgAl_2O_4$ se sintetizaron por el método sol-gel usando precursores orgánicos $Mg(NO_3)_2$ y organometálicos (Trisecbutóxido de aluminio), de la misma manera se sintetizaron polvos de espinela con adición de semillas de $MgAl_2O_4$ comercial durante la síntesis sol-gel, los porcentajes de semillas fueron 0.025, 0.05 y 0.1 % en peso final. Los polvos obtenidos de los geles secos para cada experimento fueron calcinados a diferentes temperaturas desde 200 hasta 1300 °C durante dos horas con una velocidad de calentamiento de 10° C/ min para estudiar la evolución estructural de los geles secos hasta la formación de la espinela cristalina. También se calcinaron polvos de espinela sin sembrado de partículas y con sembrado de partículas de $MgAl_2O_4$ a los diferentes porcentajes desde 4 horas y 8 horas para estudiar la influencia de las partículas de $MgAl_2O_4$ durante la obtención de la fase espinela.

También se sintetizaron polvos de alúmina por la técnica sol-gel usando los mismos reactivos que para la espinela sin sembrado con excepción del nitrato de magnesio que no fue necesario para este experimento. Los resultados arrojaron que la fase que se obtiene durante el proceso sol-gel es la boehmita, el objetivo de este experimento fue seguir la transición de la boehmita hasta la formación de la alúmina ya que la fase boehmita aparece en los geles secos de las síntesis de espinela. Los polvos obtenidos del gel seco se calcinaron desde 200 hasta 1300 °C por dos horas y fueron caracterizados por las mismas técnicas mencionadas anteriormente.

Los resultados arrojados en la síntesis de espinela sin semillas de $MgAl_2O_4$ muestran que los geles secos se componen de una mezcla de boehmita y nitrato de magnesio. Las primeras trazas de la fase espinela para este experimento aparecen a 300 °C y la cristalinidad aumenta con el aumento de la temperatura de calcinación. Durante el calentamiento a 800 °C la espinela muestra un incremento en la cristalinidad con respecto a los polvos tratados debajo de esta temperatura, así como un área superficial de $107 \text{ m}^2/\text{g}^{-1}$ siendo el valor de área superficial más alto con respecto a los polvos calcinados a las demás temperaturas.

Los resultados de la síntesis de espinela con adición de partículas de $MgAl_2O_4$ muestran que el gel seco se compone de la misma mezcla de boehmita y nitrato de magnesio para los experimentos con 0.025 y 0.05 % de semillas de $MgAl_2O_4$ a diferencia de los polvos obtenidos



en el experimento con 0.1 % de semillas de $MgAl_2O_4$, el gel seco se compuso de la mezcla de boehmita, nitrato de magnesio y trazas de espinela de magnesio cristalina. Los resultados de los tres experimentos con sembrado de partículas $MgAl_2O_4$ muestran que las semillas influyen de una manera beneficiosa para la obtención de la fase espinela.

La fase de espinela cristalina se obtiene a 700 °C para los tres experimentos con sembrado de partículas de $MgAl_2O_4$, esto representa una reducción de 100 ° C en la temperatura de calcinación para la obtención de la fase cristalina, a diferencia del experimento sin semillas donde la temperatura es de 800 °C. Los polvos con 0.025% y 0.05 % presentan la formación de la fase desde 300 °C con mayor definición cristalina que los polvos de espinela sin semillas. Con respecto a los polvos con 0.1% en peso de semillas de $MgAl_2O_4$ presentan la formación de la fase desde 300 °C con mayor definición según los resultados mostrados por la caracterización por difracción de rayos x.



ABSTRACT

In this work MgAl_2O_4 magnesium spinel powders were synthesized by the sol-gel method using organic $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ and organometallic precursors (Aluminum Trisecbutoxide), in the same way spinel powders were synthesized with the addition of commercial MgAl_2O_4 seeds during the sol-gel synthesis, the percentages of seeds were 0.025, 0.05 and 0.1% in final weight. The powders obtained from the dried gel for each experiment were calcined at different temperatures from 200 to 1300 ° C for two hours with a heating rate of 10 ° C / min to study the structural evolution of the dried gel until the spinel formation crystalline phase.

Spinel powders were also calcined without particle seeding and with MgAl_2O_4 particle seeding at different percentages from 4 hours and 8 hours to study the influence of MgAl_2O_4 particles during synthesis of spinel phase.

Alumina powders were also synthesized by the sol-gel technique using the same reagents as for the unseeded spinel except for the magnesium nitrate that was not necessary for this experiment. The results showed that the phase obtained during sol-gel process is boehmite, the objective of this experiment was to follow transition from boehmite to alumina formation because the boehmite phase appears in the dried gels of the synthesis unseeded spinel.

The powders obtained from dried gel were calcined from 200 to 1300 ° C for two hours and were characterized by the same techniques mentioned above.

The results shown in the synthesis without seeds of spinel MgAl_2O_4 shows that dried gel is composed of a mixture of boehmite and magnesium nitrate. The first traces of the spinel phase for this experiment appear at 300 ° C and crystallinity increases with increasing calcination temperature.

During heating at 800 °C the spinel shows an increase in crystallinity with respect to the powders treated below this temperature, as well as a surface area of $107 \text{ m}^2/\text{g}^{-1}$ being the highest surface area value with respect to the calcined powders at other temperatures.

The results of spinel synthesis with addition of MgAl_2O_4 particles show that the dried gel is composed of the same mixture of boehmite and magnesium nitrate for experiments with 0.025 and 0.05% of MgAl_2O_4 seeds, unlike the powders obtained in the experiment with 0.1% of



MgAl₂O₄ seeds, the dried gel was composed of the mixture of boehmite, magnesium nitrate and traces of crystalline magnesium spinel.

The results of the three experiments with seeded MgAl₂O₄ particles show that seeds influence in a beneficial way to obtain the spinel phase. The crystalline spinel phase is obtained at 700 °C for the three experiments with seeded particles of MgAl₂O₄, this represents a reduction of 100 °C in the calcination temperatura to obtain the crystalline phase unlike the seedless experiment.

Powders with 0.025% and 0.05% present phase formation from 300 °C with a higher crystalline definition than seedless spinel powders. With respect to the powders with 0.1% by weight of MgAl₂O₄ seeds, they have the phase formation from 300 °C with greater definition according to the results shown in the characterization by x-ray diffraction.

JUSTIFICACIÓN

La espinela de Magnesio y Aluminio ($MgAl_2O_4$) es un material cerámico con diferentes aplicaciones ópticas, medico biológicas, refractarias etc... la combinación de estas propiedades ha propiciado que sea objeto de diversos estudios. La espinela ha sido sintetizada por diferentes rutas y procesos exitosamente aunque los procesos de fabricación a nivel industrial implican altas temperaturas y distintas etapas que elevan el costo de producción.

En este trabajo se desea realizar la síntesis de la espinela de magnesio y aluminio por rutas no convencionales, así como optimizar el procesamiento para la obtención de la espinela a baja temperatura, esto puede ser útil ya que los procesos de fabricación de espinela a gran escala implican diferentes etapas, como molienda, altas temperaturas que elevan los costos en el procesamiento. Diversos estudios han reportado la viabilidad de producir espinela mediante rutas químicas, sin embargo el mecanismo por el cual se produce la espinela de magnesio no se ha estudiado con claridad, este trabajo busca contribuir al entendimiento del mecanismo por el cual los polvos precursores de la espinela conducen a la formación y transformación de la espinela de magnesio.

El procesamiento por sol-gel a comparación de los procesos de reacción en estado sólido por los cuales se produce la espinela de magnesio a gran escala nos brinda mayor control de las etapas de procesamiento, así como alta pureza en los productos cerámicos obtenidos esto debido a la calidad y pureza de los precursores químicos utilizados, también permite obtener las propiedades químicas, mecánicas, eléctricas y térmicas necesarias de la espinela para su aplicación esto a menores temperaturas y etapas de procesamiento.



INTRODUCCIÓN

La espinela de aluminato de magnesio ($MgAl_2O_4$) es un material transparente en las regiones visible e infrarroja, y ofrece una combinación única de propiedades ópticas, mecánicas y térmicas [1]. Durante la década de los 60 se demostró que este material puede ser transparente, y desde entonces se le ha reconocido como un candidato potencial para fabricar armaduras transparentes livianas y aplicaciones de ventanas infrarrojas [2]. Una ventaja de la espinela sobre el vidrio y otros materiales a prueba de balas, es que la resistencia mecánica de la espinela es aproximadamente tres veces mayor que la del vidrio [3].

Otra ventaja de la espinela sobre otros materiales para aplicaciones ópticas es que la espinela de magnesio es más estable térmicamente a altas temperaturas: mientras que el vidrio se funde a temperaturas inferiores a $1600\text{ }^\circ\text{C}$ la espinela puede permanecer en estado sólido hasta los $2000\text{ }^\circ\text{C}$ [4,5].

La resistencia mecánica de la espinela es inferior a la de otros candidatos como AlON y zafiro, pero su costo de fabricación es mucho más bajo debido a la temperatura baja de procesamiento comparada con el zafiro, esto la hace un material asequible y comercializable [3].

Aunque el costo de procesamiento para la obtención de espinela es más bajo que el del zafiro y el AlON, los costos para su procesamiento a gran escala siguen siendo elevados, ya que el proceso convencional de obtención de este material es la reacción en estado sólido de sus óxidos a temperaturas de $1600\text{ }^\circ\text{C}$ [6].

Además los procesos de reacción en estado sólido para la fabricación de espinela provocan una expansión de alrededor de 7 % en el volumen durante la formación de la fase, lo que provoca que el material no se densifique y necesite una segunda etapa de cocción, la primera etapa es la obtención de la fase y la segunda es la densificación, estos procesos provocan la elevación de costos y pueden convertirse en un proceso inviable comercialmente [7].

El diagrama de fases binario del sistema $MgO - Al_2O_3$, [17] presenta las temperaturas de reacción entre los óxidos de MgO y Al_2O_3 para la obtención de $MgAl_2O_4$ con una fracción equimolar exacta de MgO y Al_2O_3 donde la espinela es el único compuesto intermedio, en un amplio rango 0.5 a 0.9 en fracción molar de Al_2O_3 , además las temperaturas de procesamiento para la iniciación de la formación de la espinela se encuentran alrededor de los $1000\text{ }^\circ\text{C}$ [8].



Los altos costos para la fabricación de la espinela han generado la búsqueda de alternativas para la obtención de este tipo de materiales. Las técnicas químicas han sido una alternativa viable para la síntesis de espinela a bajas temperaturas, donde se ha demostrado que la fase espinela se puede obtener a temperaturas desde los 700 hasta los 900 °C [9,10].

Una técnica estudiada para la obtención de espinelas es la ruta sol-gel, esta técnica brinda muchas ventajas durante la síntesis ya que por la naturaleza de los reactivos se pueden obtener productos de muy alta pureza, homogeneidad química en la muestra, tamaños de partículas pequeños y bajas temperaturas de calcinación como se ha demostrado en diversos estudios. [11,12].

En este trabajo se escogió la ruta sol-gel para la síntesis de polvos de espinela de magnesio, donde se usaron precursores orgánicos como nitrato de magnesio y organometálicos como Trisecbutóxido de aluminio. Los productos fueron calcinados a temperaturas desde los 200 °C hasta 1300 °C para estudiar la evolución estructural de la fase espinela desde el gel seco hasta la obtención de la fase cristalina.

La adición de partículas cristalinas de la misma naturaleza que el material buscado, se ha hecho muy común durante la síntesis sol-gel, ya que se ha mostrado que la adición de partículas influye en la formación de la fase buscada y es posible obtenerla a menor temperatura [13].

Durante la experimentación en este trabajo se realizaron tres experimentos con adición de partículas de espinela de magnesio comercial en diferentes porcentajes, el objetivo de estos experimentos es estudiar la influencia de las partículas en la obtención de la fase $MgAl_2O_4$ y obtener la fase espinela a menor temperatura.

OBJETIVOS

OBJETIVO GENERAL.

Estudiar evolución estructural de los polvos precursores obtenidos de la síntesis sol-gel que conducen a la formación de la espinela de magnesio y aluminio ($MgAl_2O_4$), así como la influencia de las partículas de espinela sembradas durante la síntesis del aluminato de magnesio.

OBJETIVOS ESPECÍFICOS.

- Sintetizar los polvos precursores de la espinela MAS por la técnica sol-gel.
- Sintetizar polvos de alúmina por la técnica sol-gel para estudiar la evolución de los polvos cuando no están en contacto con los portadores de cationes Mg^{+2}
- Obtener la fase espinela mediante tratamientos isotérmicos a diferentes temperaturas
- Estudiar el efecto del sembrado de partículas de MAS comercial durante el procesamiento del polvo y su influencia durante la formación de la espinela de magnesio.



CAPITULO

I

En este primer capítulo se presentan las generalidades de la espinela de magnesio $MgAl_2O_4$, donde se abordan los temas de la estructura cristalina de este material, algunos aspectos de la clasificación de las espinela, las propiedades generales de la espinela de magnesio y los métodos de fabricación convencionales de este material y algunas vía alternas para la obtención de la espinela de magnesio.

Se presenta un panorama general del método síntesis por sol-gel, algunos mecanismo para la formación del $MgAl_2O_4$ por reacción en estado sólido, el proceso de sinterizado de polvos y finalmente el estado del arte con los trabajos similares a este proyecto.



1.1 Espinela de $MgAl_2O_4$

El aluminato de magnesio $MgAl_2O_4$ espinela, también conocido como (MAS), es un material con estructura cristalina cúbica compacta, cuenta con excelentes propiedades térmicas, químicas, dieléctricas, mecánicas y ópticas. Estas propiedades hacen a la espinela (MAS) un material indispensable para ventanas ópticamente transparentes como cúpulas, domos y para ciertas aplicaciones refractarias [14,15].

1.2 Estructura cristalina de la espinela $MgAl_2O_4$

La estructura cristalina de la espinela fue reportada por Bragg y Nishikawa fig 1.1 [16], recibe este nombre del mineral $MgAl_2O_4$ donde la composición generalmente es un catión A y un catión B con oxígeno AB_2O_4 . La estructura de la espinela está basada en la estructura del diamante, la posición de los iones A es cercana a la posición de los átomos de carbono en la estructura del diamante.

La celda unitaria de la espinela puede ser expresada como $Mg_8Al_{16}O_{32}$ en el que 32 aniones de oxígeno forman una estructura cubica centrada en las caras (FCC) con ocho unidades $MgAl_2O_4$ por celda cúbica [3,4]. Los cationes (usualmente metales) ocupan uno de los ocho sitios del tetraedro y la mitad de los sitios del octaedro y hay 32 oxígenos en la celda unidad.

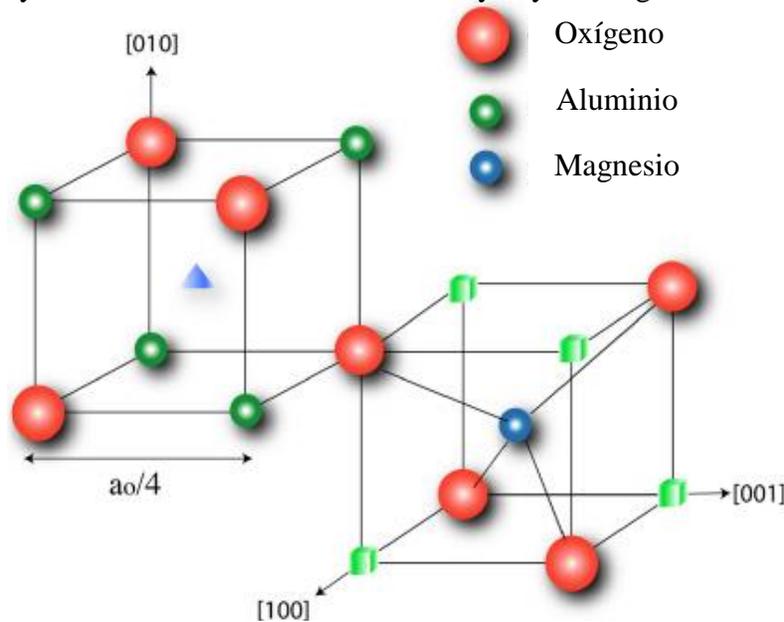


Fig. 1 Estructura de la espinela: Iones de Mg^{2+} en sitios tetraédricos, iones de Al^{3+} en sitios octaédricos, los sitios no ocupados en el tetraedro son representados por el color azul y los sitios octaédricos son mostrados en los cubos de color verde [16].



La sub red de aniones está dispuesta en un arreglo espacial pseudocúbico, esta estructura está compuesta por cadenas octaédricas compartidas de AlO_6 . En una celda unitaria a lo largo del eje c hay cuatro capas de cadenas octaédricas de AlO_6 . Un sitio tetraédrico es ocupado por cationes divalentes y cationes trivalentes ocupando la mitad de los sitios octaédricos. Los iones de magnesio divalente Mg^{2+} están ubicados en 8 de los 64 intersticios del tetraedro [17].

La fig. 1.2 muestra el arreglo de los átomos de Mg^{2+} y Al^{3+} en la celda unitaria, cada uno de los tetraedros de MgO_4 comparte los átomos de oxígeno en sus vértices con cuatro octaedros de AlO_6 adyacentes. Mientras tanto, cada uno de los octaedros de AlO_6 comparte sus bordes con otros octaedros de AlO_6 para satisfacer la población de los átomos de oxígeno en la célula unitaria [18].

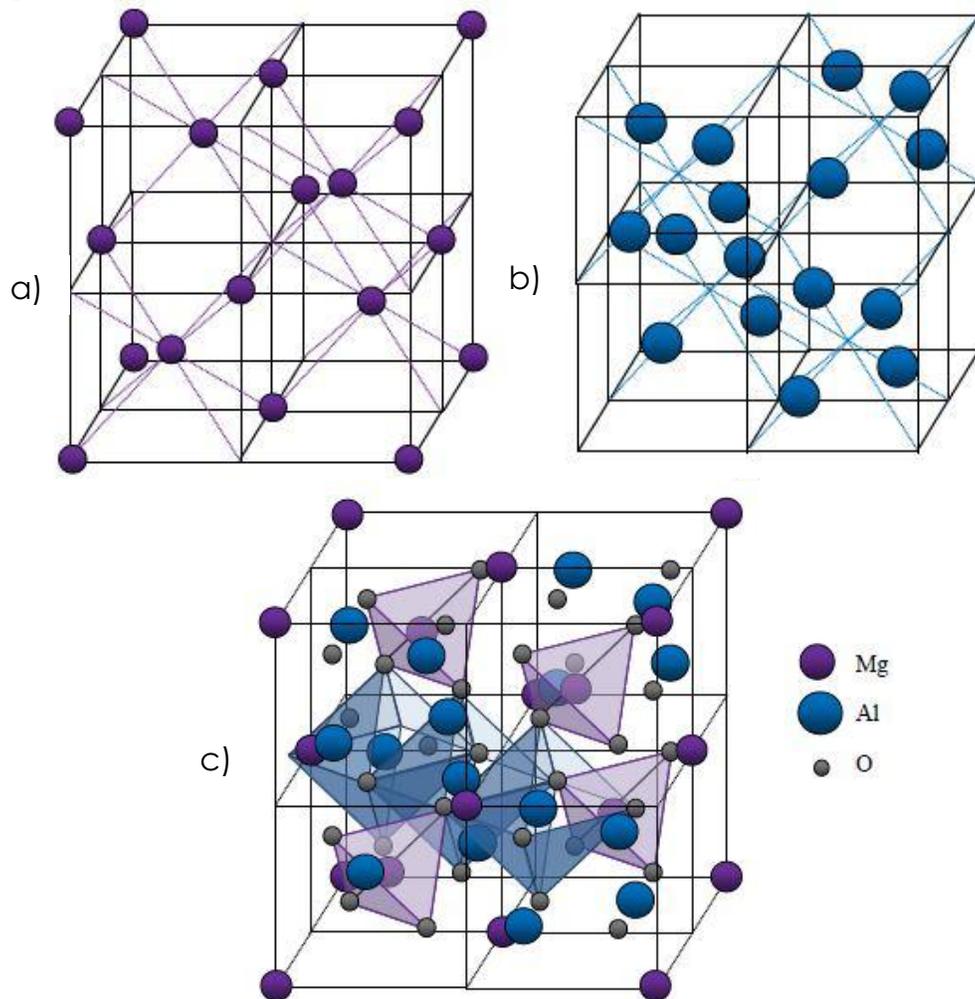


Fig. 2 Arreglo de los átomos de Mg, Al y O en la celda unidad de la espinela a) arreglo de los átomos de Mg b) arreglo de los átomos de Al c) MgO_4 tetraédrico y el AlO_6 octaédrico en la celda unidad [17].



Los cationes Mg^{2+} y Al^{3+} están enlazados con iones oxígeno en esta estructura compleja, las propiedades físicas y estructurales de la espinela varían de acuerdo a los siguientes factores, parámetro reticular a_0 , parámetro del anión (es una medida de la dilatación del oxígeno) y el parámetro de inversión del catión (que es una medida de los defectos de la sub red de cationes) [19].

La estructura de la espinela es muy flexible con respecto a los sitios de cationes, una amplia gama de cationes divalentes puede tomar el lugar de los iones de Mg^{2+} para derivar en una serie de espinelas de aluminato [6,7].

De forma similar, los cationes Al^{3+} pueden sustituirse por casi cualquier catión trivalente y algunos cationes tetravalentes [14]. El intercambio catiónico también ocurre entre Mg^{2+} y Al^{3+} dando como resultado un trastorno en la sub-red cristalina del catión y acomodando la no estequiometría a altas temperaturas.

1.3 Clasificación de espinelas

En la estructura de la espinela los átomos de oxígeno forman básicamente la red cúbica centrada en las caras (FCC). Existen dos tipos de sitios catiónicos en la estructura de la espinela, los cuales son tetraédricos y octaédricos, el número de los sitios octaédricos es el doble de los sitios tetraédricos.

Cuando todos los sitios octaédricos son ocupados por cationes tipo B la espinela es llamada “normal” y cuando los cationes tipo A y B ocupan los sitios octaédricos la espinela es llamada “inversa”.

Las espinelas normal e inversa generalmente se expresan usando las formulas $A[B_2]O_4$ y $B[AB]O_4$ respectivamente [20].

La tabla 1.1 muestra una clasificación de las espinelas de acuerdo a los estados de oxidación de los iones metálicos.



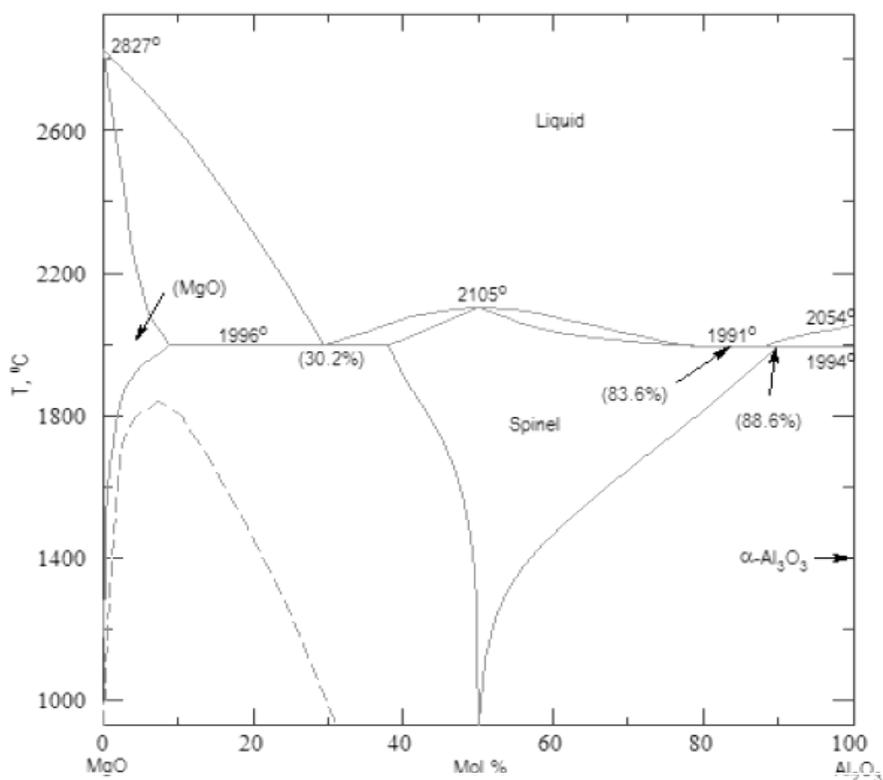
Tabla 1 Clasificación de las espinelas por estado de oxidación [21].

Combinación de estados de oxidación.	Espinelas normales $A_T[B_2]_0X_4$	Espinela Inversa $B_T[AB]_0X_4$
I y III	$MgAl_2O_4$	$MgIn_2O_4$
II y III	Co_3O_4	Fe_3O_4
IV y II	$GeNi_2O_4$	$TiMg_2O_4$
II y I	$ZnK_2(CN)_4$	$NiLi_2F_4$
VI y I	WNa_2O_4	

Radio Iónico: Mg^{2+} 72 pm, Fe^{2+} 78 pm, Co^{2+} 75 pm, Al^{3+} 54 pm, Fe^{3+} 65pm, Co^{3+} 61 pm.

1.4 Diagrama de Fases MgO-Al₂O₃

El diagrama de fases MgO-Al₂O₃ se muestra en la fig. 1.3 [22], la composición estequiométrica de la espinela contiene 28.2% mol de MgO y 71.8% mol de Al₂O₃ y funde congruentemente a 2105 °C. Una pequeña cantidad de MgO en Al₂O₃ disminuye el punto de fusión apreciablemente, aunque el *MgO* tiene un alto punto de fusión. En el diagrama se pueden apreciar dos reacciones eutécticas y una fase intermedia MgO•Al₂O₃.

Fig. 3 Diagrama de fases MgO- Al₂O₃ [22].



El Al_2O_3 disuelve una pequeña cantidad de MgO y viceversa, las fases finales puras son las mismas para todos los propósitos prácticos.

El sistema $\text{MgO}-\text{Al}_2\text{O}_3$ se puede considerar también como dos diagramas de fases separados donde uno será MgO y $\text{MgO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3$ y el otro será $\text{MgO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3$ y Al_2O_3 . La espinela posee un amplio intervalo de solubilidad y es la única fase que prevalece a temperaturas arriba de 1600°C [23].

1.5 Propiedades del MgAl_2O_4

El aluminato de magnesio es conocido por sus características y propiedades refractarias, dureza, estabilidad química, resistencia al choque térmico, alta resistencia a la corrosión y tolerancia a la radiación, en la tabla 2 se muestran algunos valores de las propiedades del MgAl_2O_4 .

Tabla 2 Propiedades físicas de la espinela de aluminato [15]

Propiedades	Unidades	
Densidad	g/cm^3	3.58
Módulo de elasticidad	Gpa	277
Resistencia a la flexión	MPa	241
Módulo de Weibull		19.5
Tenacidad a la fractura	$\text{MPa}\sqrt{\text{m}}$	1.72 ± 0.06
Dureza Knoop	GPa	12.1 ± 0.2



1.6 Propiedades ópticas

La espinela aluminato de magnesio ($MgAl_2O_4$) es una de las cerámicas ópticamente transparentes más destacadas pues exhibe una combinación única de propiedades ópticas y mecánicas a temperatura ambiente y a temperaturas elevadas. Después de que se demostró su transparencia a principios de la década de 1960, la espinela ha sido objeto de numerosos estudios [1].

Se ha considerado que es muy apropiada especialmente para aplicaciones de blindaje debido a su combinación de transparencia óptica, dureza, resistencia al impacto, resistencia y facilidad de fabricación. En varios estudios, se ha demostrado que la espinela es superior a otros materiales de blindaje, como el zafiro, el AION, el vidrio de silicato de sodio-cal y MgF_2 en términos de su excelente rendimiento [24].

La espinela policristalina es una masa compacta compuesta de cristales de espinela microscópicos orientada al azar. Teóricamente, las propiedades ópticas de un cristal cúbico son iguales en todas las direcciones, la luz no se dispersa (refracta y refleja) en el límite del grano a medida que pasa de un grano a otro dentro de una espinela policristalina. Como resultado, la espinela policristalina hereda las propiedades ópticas de la espinela cristalina en las regiones visible e infrarroja. En la práctica, la transmisión de la luz de las cerámicas policristalinas se ve afectada por diversos factores de dispersión tales como la presencia y la cantidad de una segunda fase, las impurezas, los límites del grano, la porosidad y la condición de la superficie.

1.7 Propiedades mecánicas de la espinela $MgAl_2O_4$

Cerámicos transparentes como vidrio, oxinitruro de aluminio (AION) policristalino y aluminato de magnesio ($MgAl_2O_4$) están en uso o se están desarrollando para su uso en una serie de aplicaciones para uso militar debido a su resistencia al impacto.

Una propiedad del material que se mide comúnmente durante la caracterización es la resistencia a la flexión, esta se obtiene indirectamente sometiendo vigas o placas de 3 o 4 puntos (cuadrado o circular) o a flexión equiaxial [25].



Las propiedades mecánicas de la espinela se han ido estudiando a lo largo del tiempo y comúnmente se ha medido la tenacidad a la fractura, Stewart y Bradt [26] encontraron que la tenacidad a la fractura de la espinela de magnesio está relacionada con la temperatura y el tamaño de grano.

Posteriormente, Ghosh [27] midió la tenacidad a la fractura de espinela policristalina densa y transparente a 1400 °C, los valores de tenacidad obtenidos rondaron los valores de 1.9 MPa \sqrt{m} desde los 200 °C hasta los 1.5 MPa \sqrt{m} para muestras tratadas a temperaturas por arriba de los 1000 °C.

En las últimas décadas se han realizado muchos esfuerzos para mejorar las propiedades mecánicas de los materiales cerámicos. Los cerámicos frágiles se pueden reforzar incorporando inclusiones metálicas, en un estudio T. Rodríguez Suarez [28] junto con el equipo de trabajo encontraron que la adición de partículas de W en 14% y 22% volumen a la espinela de magnesio propicia un incremento en el módulo de Young comparado con la espinela normal, los valores encontrados para los compósitos fueron 251 y 263 GPa contra 235 GPa de la espinela sin W.

En otro estudio Bhaduri [29] con su equipo de trabajo realizaron nanocompósitos de espinela con alúmina alfa y midieron la dureza y la tenacidad a la fractura, los valores arrojados por la investigación variaron entre 2.89 y 7.79 GPa y 2.5 a 5.82 MPa•m^{1/2} respectivamente.

1.8 Métodos de fabricación

Como en la mayoría de los cerámicos, la fabricación parte de un polvo obtenido de fuentes comerciales o precursores químicos, y es seguido por el conformado de un polvo, sinterización y acabado.

El conocimiento de la naturaleza del polvo de partida es de gran importancia porque influye en las etapas de procesamiento posteriores y, a su vez, influye en las propiedades del producto final.

Cualquier defecto existente en el polvo no se arreglará a través de los procesos posteriores. Además, la sinterización puede desaparecer los defectos existentes o crear otros. Las



características del polvo que son de mayor interés incluyen composición química, grado de homogeneidad química, pureza, fase, tamaño de partícula, distribución del tamaño de partícula, área superficial, grado de aglomeración y calidad de la aglomeración. Estas cualidades se rigen por el método que se utiliza para producir el polvo.

Los métodos de fabricación para producir polvos cerámicos se pueden dividir en dos categorías: métodos mecánicos y métodos químicos. Los métodos mecánicos implican predominantemente molienda para la reducción en el tamaño de materiales gruesos y granulares. Generalmente se usan para preparar polvos para cerámicas tradicionales a partir de minerales naturales.

En un estudio B. Plešingerová [30], sintetizó polvos de espinela usando óxidos e hidróxidos de magnesio y aluminio, los polvos fueron sometidos a molienda mecánica durante 2 horas para homogeneizar la mezcla, posteriormente fueron sometidos a molienda mecánica en atmósfera de aire durante 10 horas, los resultados arrojaron que la molienda provoca una descomposición de los precursores lo cual es beneficioso al momento de calcinar la muestras, ya que la fase se obtiene desde los 800 °C. En otro estudio Talimian [31] sintetizó polvos de espinela con molienda de alta energía, las condiciones de la molienda fueron 200 rpm durante 10 horas, los polvos obtenidos de la molienda presentaron buena sinterabilidad cuando fueron calcinados alrededor de los 1600 °C, mostrando que el tiempo de molienda y el tamaño de partícula influyen en la obtención de la fase espinela

Por otro lado, los métodos químicos implican reacciones químicas en condiciones cuidadosamente controladas para la formación de productos químicos con las propiedades deseadas. Generalmente se usan para preparar polvos de cerámica avanzada a partir de materiales sintéticos o de materiales naturales [32].

Aunque la espinela de aluminato de magnesio es un mineral que existe de forma natural, el uso del mineral para producir ventanas y armaduras transparentes no es práctico porque el contenido de la espinela en la corteza terrestre es bastante raro y escaso.

Además, las espinelas naturales presentan diferentes colores debido a la presencia de las impurezas que contienen en la red [33]. La coloración surge cuando los iones traza absorben ciertas longitudes de onda en la región visible y transmiten o reflejan otras, estos materiales no



son factibles para la elaboración de ventanas ópticamente transparente, ni para aplicaciones refractarias ya que las impurezas generan eutécticos a baja temperatura que reduce la refractariedad de la espinela.

Los minerales naturales de espinela son de hecho piedras preciosas y muy caras. El crecimiento de mono cristales de espinela a través de rutas químicas tampoco es práctico porque requiere mucho tiempo, son costosas y difíciles de controlar [34,35]. El método de síntesis convencional de MAS implica reacciones de estado sólido a alta temperatura de óxidos de magnesio y de aluminio, hidróxidos o sus sales, las cuales se producen a altas temperaturas (> 1400 ° C).



Las propiedades de un cerámico dependen de las características del polvo de partida, del proceso de conformación y de las condiciones de sinterización, por lo que para ciertas aplicaciones tales como: ventanas, cúpulas, blindajes ópticamente transparentes, catalizadores y soportes de catalizadores, sensores de humedad, se prefieren los polvos formados por rutas químicas para obtener polvos con mejores características que las formados en estado sólido.

Estas rutas pueden ofrecer muchas ventajas, tales como potencial para controlar la homogeneidad y pureza del producto, tamaño, forma, y distribución de las partículas cerámicas resultantes, así como las temperaturas de procesamiento, que son características cada vez más necesarias para la producción de productos de cerámicas avanzadas.

Los métodos de síntesis de química suave emplean materiales de partida de alta pureza. Algunos de los métodos de síntesis utilizados para obtener polvos de espinela son:

Precipitación [36], sol-gel [37], descomposición térmica [38], síntesis hidrotermal [39], rocío pirolítico [40], síntesis por combustión [41], y métodos de síntesis híbridos tales como precipitación-sol-gel [42].



1.9 Síntesis sol-gel

El proceso sol-gel consiste principalmente en dos etapas, primero la formación del *sol* y después la transformación a un *gel*. El *sol* son partículas coloidales o moléculas suspendidas en un líquido o solución. El *sol* es formado con otro líquido lo cual causa una polimerización para formar el *gel*. Por sol-gel se han identificado dos tipos de rutas que pueden seguirse.

- ❖ Gel de partículas formado a partir de una red de partículas coloidales
- ❖ Gel polimérico mediante la formación de cadenas poliméricas

El proceso que ocurre en la síntesis sol-gel depende del *sol*, si este es una solución o una suspensión de partículas coloidales en un líquido, el diagrama de flujo del proceso es mostrado en la fig. 4.

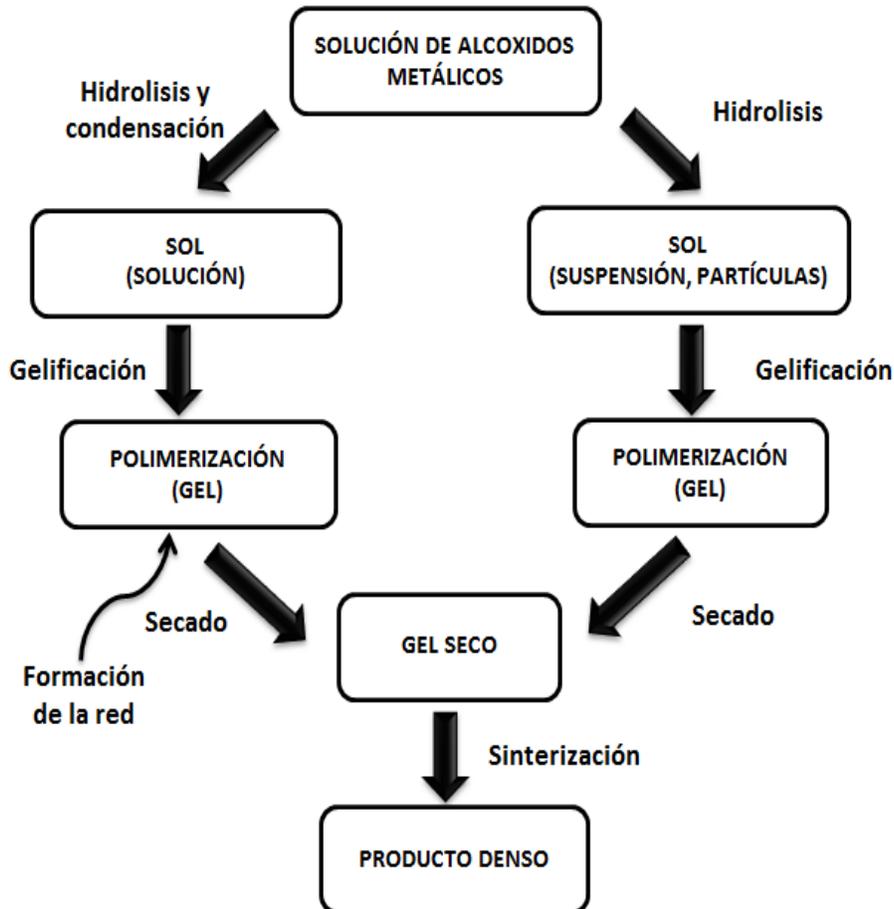


Fig. 4 Diagrama de flujo que compara el procesamiento de sol-gel usando una solución y una suspensión de partículas finas [22].



La ventaja del procesamiento de polvos cerámicos por sol-gel radica en que se obtienen composiciones homogéneas del polvo, que pueden ser preparadas a menores temperaturas que por las técnicas convencionales, la homogeneidad química se debe a que los reactantes o precursores químicos son de alta pureza y a que las partículas coloidales o las moléculas se forman en una solución líquida homogénea, seguida de la formación de polvos cerámicos cristalinos o vidrios. Un enfoque común para el procesamiento de óxidos es hidrolizar los alcóxidos metálicos necesarios. Existen muchas ventajas en usar alcóxidos metálicos como precursores para sintetizar óxidos cerámicos. La mayoría de los alcóxidos de interés pueden prepararse fácilmente o están disponibles comercialmente y puede purificarse fácilmente antes de su uso. La interacción de alcóxidos con agua produce precipitados de hidróxidos, hidratos y óxidos. Los alcóxidos generalmente tienen fórmula $M(OR)_Z$, donde M usualmente es un metal, pero también puede ser un no metal (Si) y R es un alquilo. La tabla 1.3 lista algunos alcóxidos comunes utilizados en la síntesis de polvos cerámicos.

Tabla 3 Ejemplos de alcóxidos metálicos comunes usados en la síntesis sol-gel [22]

Nombre	Formula Química
Aluminio S-butóxido	$Al(O^iC_4H_9)_3$
Etóxido de aluminio	$Al(OC_2H_5)_3$
Isopropóxido de aluminio	$Al(O^iC_3H_7)_3$
Etóxido de antimonio	$Sb(OC_2H_5)_3$
Isopropóxido de bario	$Ba(O^iC_3H_7)_2$
Etóxido de boro	$B(OC_2H_5)_3$
Metóxido de calcio	$Ca(OCH_3)_2$
Etóxido de hierro	$Fe(OC_2H_5)_3$
Isopropóxido de hierro	$Fe(O^iC_3H_7)_3$
Tetraetóxido de silicio	$Si(OC_2H_5)_4$
Tetraheptóxido de silicio	$Si(OC_7H_{15})_4$
Tetrametóxido de silicio	$Si(OCH_3)_4$
Etóxido de titanio	$Ti(OC_2H_5)_4$
Isopropóxido de titanio	$Ti(O^iC_3H_7)_4$
Isopropóxido de itrio	$Y(O^iC_3H_7)_3$



1.10 Reacciones que ocurren durante el proceso de síntesis por sol-gel

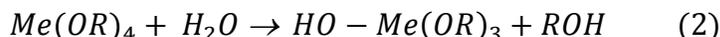
Durante las reacciones en un medio acuoso, los cationes metálicos se solvatan por el agua, lo cual es necesario para que se establezca la secuencia de enlaces Me-O-Me.

En estos procesos se involucra la transferencia de protones desde la molécula atacante al radical alcóxidos o hidroxilo, lo cual provoca que las especies receptoras sean removidas en forma de alcohol (alcoholación) o de agua (oxalación).

Durante este proceso se forman una serie de radicales y ligandos que son pasos intermedios entre la solvatación de los iones metálicos y la formación de la red tridimensional mediante puentes de oxígeno [43].

Para las reacciones sol-gel alcóxidos metálicos son usados comúnmente debido a que estos reaccionan rápidamente al contacto con el agua.

La reacción se llama *hidrólisis*, porque un ion hidroxilo se enlaza al ion metálico de acuerdo a la siguiente reacción.



La R representa un protón ligando (si R es un alquil entonces OR es un grupo alcoxi y OH es un alcohol), dependiendo de la cantidad de agua y catalizador presente la hidrólisis puede completarse, por lo tanto todo el OR es remplazado por OH.



Dos moléculas parcialmente hidrolizadas pueden enlazarse en una reacción de condensación, tal como describe la siguiente reacción.

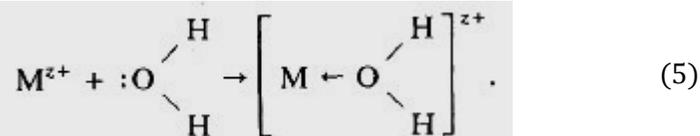


Por definición la condensación libera una pequeña cantidad de moléculas tal como agua y alcohol, esta reacción puede ocurrir continuamente hasta formar un proceso de polimerización.

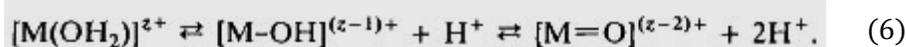


1.10.1 Hidrólisis.

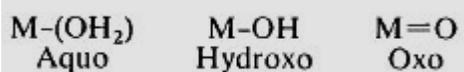
Cuando los cationes metálicos son disueltos en agua, usualmente introducidos como sales, son solvatados por las moléculas de agua de acuerdo a la siguiente reacción.



Para cationes de metales de transición la transferencia de carga ocurre del orbital $3a$ del agua al orbital d del metal de transición. La reacción de hidrólisis es definida como sigue:



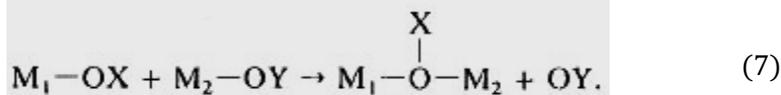
La ecuación (6) define tres tipos de ligandos presentes en un medio no complejo acuoso.



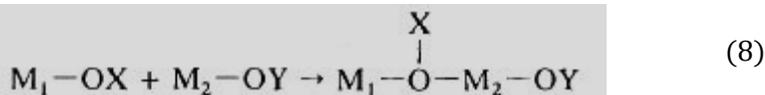
En general la hidrólisis es facilitada por el incremento en la densidad de carga del metal, el número de puentes de iones metálicos por un ligando oxo o hidroxilo y el número de hidrógenos contenidos en el ligando. [35 43].

1.10.2 Condensación.

La condensación puede proceder por uno o dos mecanismos nucleofílicos dependiendo de la coordinación del metal, cuando la coordinación principal se satisface, la condensación ocurre por sustitución nucleofílica. La condensación no ocurre si un grupo radical no está presente, la condensación se lleva a cabo tan pronto como un OH está presente.



Cuando la coordinación principal no se satisface la condensación ocurre por el mecanismo adición nucleofílica (A_N) [43].





1.11 Mecanismo de formación del MgAl_2O_4 en estado sólido

La formación de Al_2O_3 /espinela en el límite de la fase $\text{MgO}/\text{Al}_2\text{O}_3$ conlleva un cambio en la distribución de cationes y un cambio en la estructura del oxígeno en la subred. La reacción más simple para describir la formación de la espinela es la siguiente.



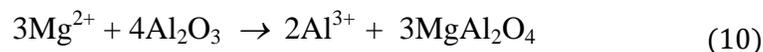
Existen diferentes caminos que pueden explicar la formación de la espinela, el camino elegido puede depender de si la reacción se produce en presencia de aire pero en cualquiera de los casos se debe mantener neutralidad eléctrica.

- 1) Iones 2B^{3+} se mueven en una dirección; electrones o iones O^{2-} se mueven en la dirección opuesta.
- 2) Iones 3A^{2+} se mueven en una dirección, electrones o iones O^{2-} se mueven en la dirección opuesta.
- 3) Iones 2B^{3+} se mueven en una dirección y 3A^{2+} se mueven en la dirección opuesta.

Estos procesos se resumen en la fig. 1.6. Los mecanismos 1 y 2 requieren que el O^{2-} se difunda, lo cual no puede ser muy probable, también se necesita que los electrones tengan movilidad como en el caso de óxidos semiconductores. El tercer caso es la contra difusión de cationes lo cual evita la acumulación de carga eléctrica pero no requiere movimiento de electrones o iones O^{2-} , esto es un proceso iónico [22].

La formación de la espinela se debe a la contra difusión de los cationes Al^{3+} y Mg^{2+} , cuyos coeficientes de difusión son diferentes, debido al consumo de los reactantes de acuerdo a las siguientes reacciones [44].

La reacción que ocurre entre la interface $\text{MgAl}_2\text{O}_4/\text{Al}_2\text{O}_3$ es:





Y en la interfaz MgAl₂O₄/MgO es:

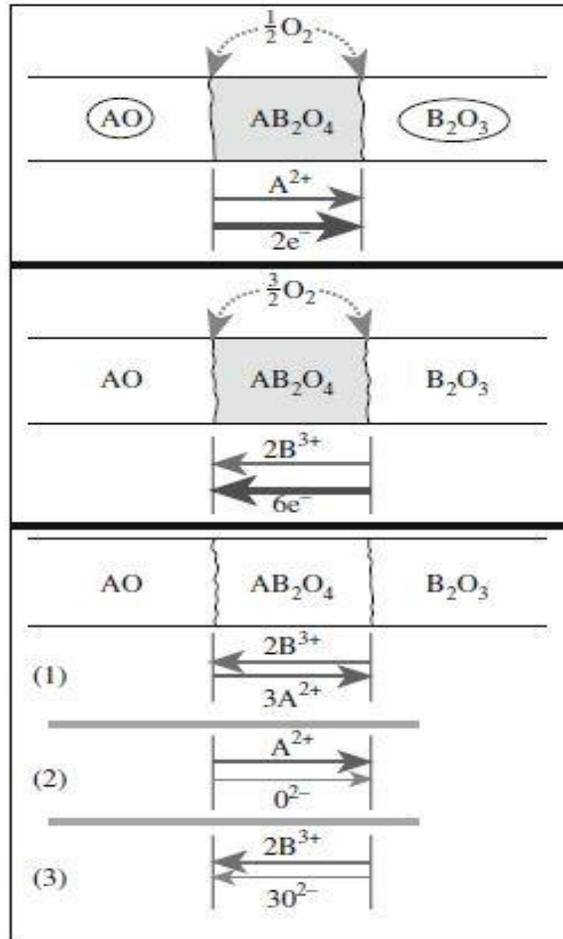
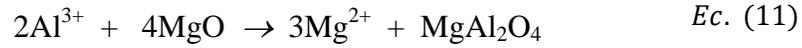


Fig. 5 Mecanismo para la reacción entre AO y B₂O₃ [44].

Durante la reacción de formación de la espinela existen tres tipos de interfaces las cuales son, Al₂O₃/MgO; Al₂O₃/Al₂O₃; MgO/MgO y de acuerdo al mecanismo de Wagner el MgO se difunde hacia la red de la alúmina en una sola dirección [45].

El modelo de Wagner fig. 6 sugiere que 3Mg²⁺ se difunden a través de los sitios de Al₂O₃ y 2 Al³⁺ se difunden a través de los sitios de MgO. En los límites de MgO/MgAl₂O₄ los cationes 2Al³⁺ reaccionan con el MgO para formar MgAl₂O₄, mientras los cationes de 3Mg²⁺ reaccionan con 3Al₂O₃ para formar 3MgAl₂O₄ en el límite de Al₂O₃/MgAl₂O₄.

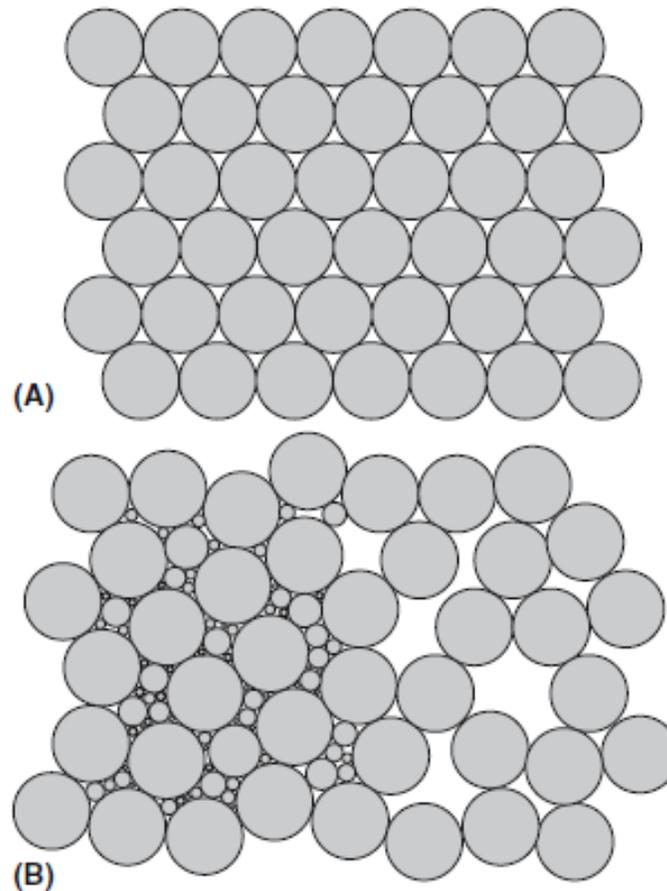


Fig. 7 Modelo de distribución de partículas en 2D, a) empaquetamiento ideal, b) empaquetamiento de partículas de diferente tamaño, con partículas en los poros que dan una densidad local más alta [22].

1.13 Etapas de la sinterización

La etapa inicial involucra un reacomodo de partículas y la formación de un cuello en el punto de contacto entre cada partícula. El reacomodo consiste en un ligero movimiento o rotación de las partículas adyacentes para incrementar los puntos de contacto.

La unión ocurre en los puntos de contacto donde el transporte de masa puede promoverse y donde la energía superficial es alta [46]. Los cambios que ocurren durante la primera etapa del sinterizado son ilustrados en la fig. 8.

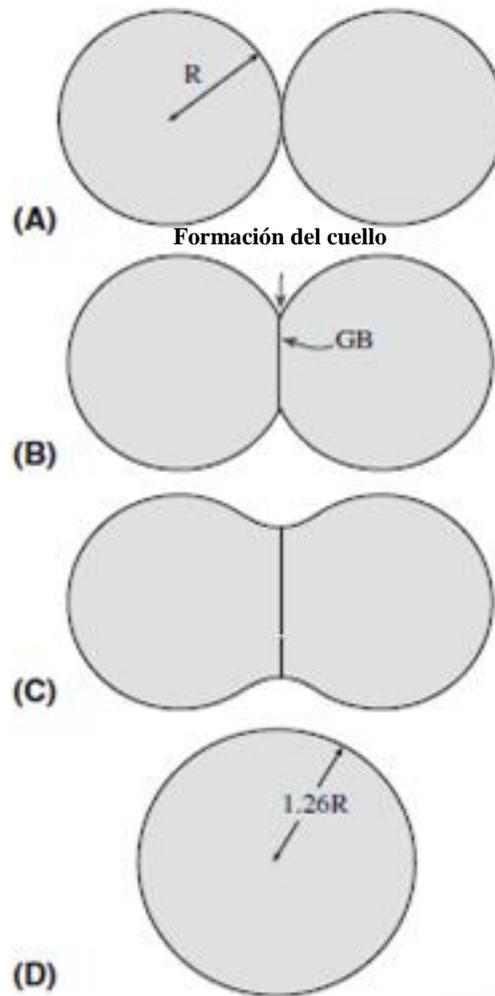


Fig. 8 Unión y formación del cuello entre partículas durante el sinterizado [22].

La segunda etapa del sinterizado se conoce como sinterizado intermedio, los cambios que ocurren durante la segunda etapa son ilustrados en la fig. 9. El tamaño del cuello entre las partículas crece y los centros de las partículas originales se acercan. Esto promueve una contracción equivalente a la cantidad de porosidad que disminuye, la mayoría de la contracción ocurre durante esta segunda etapa.

La tercera etapa del sinterizado envuelve la remoción final de la porosidad. La porosidad es removida por la difusión de vacancias a lo largo de los límites de grano. La eliminación de poros y difusión de vacancias está promovida por el movimiento de los límites de grano y controlada por el crecimiento de grano, sin embargo si el crecimiento del grano es demasiado



rápido, los límites de grano pueden moverse más rápido que los poros y estos pueden quedar atrapados dentro del grano, dando porosidad intergranular [46].

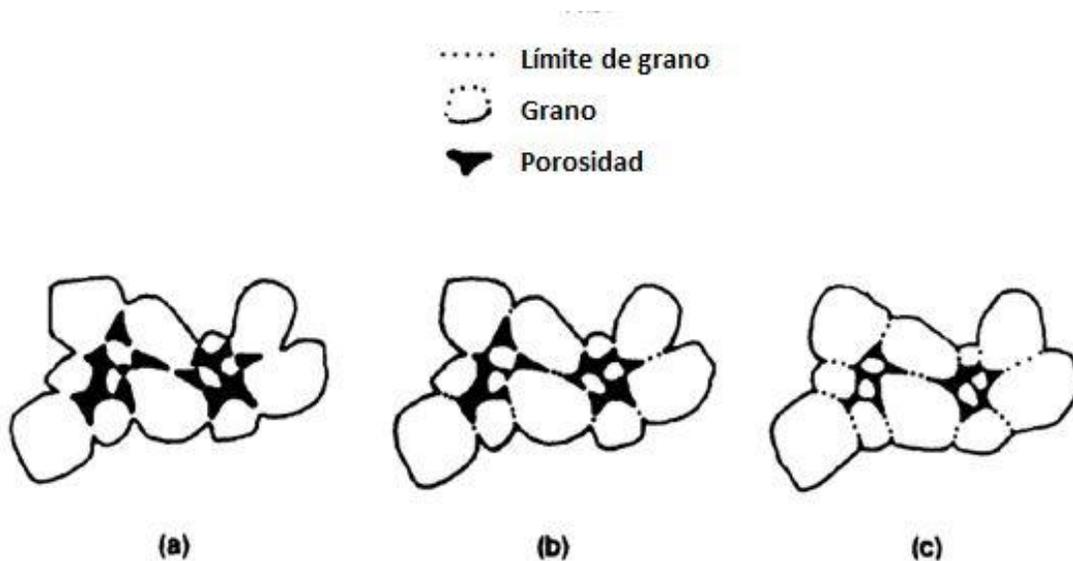


Fig. 9 Cambios que ocurren durante la segunda etapa del sinterizado. a) Crecimiento del cuello y contracción del volumen b) alargamiento de los límites de grano y c) crecimiento continuo del cuello, alargamiento del límite de grano, contracción de volumen y crecimiento del grano [46].

1.14 Estado del arte sobre la síntesis de espinela $MgAl_2O_4$

La técnica común para sintetizar la espinela es la reacción en estado sólido entre los óxidos de magnesio y aluminio o sus sales, pero a lo largo del tiempo se han ido investigando diferentes rutas químicas como alternativas para obtener una espinela con buenas propiedades y mayor pureza, una de las alternativas es la síntesis química por la ruta sol-gel que es una técnica que brinda muchas ventajas, las principales ventajas por las que se escoge el método sol-gel para sintetizar polvos cerámicos son: la alta pureza de los reactivos, la homogeneidad química que se obtiene y es posible obtener la fase deseada calcinando a bajas temperaturas.

En un estudio L. Zarazúa [47] junto con el equipo de trabajo sintetizaron aluminato de magnesio por la técnica sol-gel, donde se reportó que a temperaturas tan bajas como 300 °C aparece una espinela defectuosa y hasta los 800 °C se alcanza una espinela cristalina.



Por otra parte en el 2010 Li Zhai Pei [48] obtuvo una espinela nanométrica usando la técnica sol-gel con cloruro de magnesio y nitrato de aluminio, los resultados arrojan que la fase espinela aparece alrededor de 800 °C y hasta 1200 °C se encuentra totalmente cristalizada.

A pesar de que las síntesis por sol-gel han dado buenos resultados se siguen buscando alternativas por la cual se puede obtener la fase espinela.

Estudios híbridos se han realizado, C. Pacurariu [49], estudio tres métodos de síntesis de la espinela los cuales fueron precursores orgánicos, combustión y sol-gel, para la síntesis química sol-gel, donde utilizó tri-isopropoxido de aluminio, nitrato de magnesio hexahidratado y agua como medio hidrolizante, la fase espinela para todos los experimentos realizados aparece a 500 °C y a 700 °C se forma la fase cristalina de la espinela de magnesio, estos estudios revelan la posibilidad de obtener la fase $MgAl_2O_4$ a bajas temperaturas donde la obtención de la fase está relacionada directamente con el tipo de síntesis y los precursores utilizados.

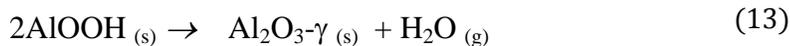
El estudio de los geles secos obtenidos por la técnica sol-gel arroja información importante para determinar la posible ruta de evolución que puede llevarse a cabo para la transformación de la fase espinela, los geles secos obtenidos por Zarazúa [47] se compusieron de una mezcla de boehmita y nitrato de magnesio, donde el aumento de temperatura elimina la materia volátil de la boehmita y el nitrato de magnesio, la interacción entre estos compuesto propicia la formación de la espinela.

Para entender la transición de la fase boehmita hasta la formación de alúmina alfa, se han registrado diversos trabajos, Lung Teng Cheng [50] sintetizó polvos de alúmina por la ruta sol-gel utilizando precursores organometálicos de aluminio, agua como agente hidrolizante y HCl como catalizador, los resultados DRX muestran que el gel seco se compuso de la fase boehmita ($AlOOH$).

En un estudio Xinghua [51] obtuvo una mezcla homogénea de bayerita y sulfato de magnesio para sintetizar espinela, la mezcla se realizó en una solución de amoniaco los polvos precipitados fueron lavados con agua destilada, los resultados muestran que la bayerita se descompone para formar boehmita y esta reacciona con el sulfato de magnesio para formar la espinela de magnesio, las reacciones propuestas para esta formación son:



Alrededor de 340 °C la boehmita transforma en $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-}\gamma$ por lo tanto



y la última etapa es la formación de MgAl_2O_4 reacción en estado sólido de $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-}\gamma$ y el MgSO_4 mediante la siguiente reacción.



El uso de partículas cristalinas para facilitar la síntesis sol- gel es algo que se ha vuelto común, se ha demostrado que las partículas cristalinas sembradas durante la síntesis sol-gel promueven el crecimiento y la obtención de la fase a menor temperatura. Chandradass [13] en un estudio de la síntesis de alúmina por el método sol-gel, adicionó partículas de alúmina alfa durante el proceso de síntesis, los resultados mostraron que la fase se obtiene a menor temperatura, por la influencia de las partículas.

Partiendo de esta idea en este trabajo se realizó la síntesis de espinela mediante 4 experimentos, donde se sintetizó espinela con precursores organometálicos, sin sembrado de partículas de espinela cristalina, esto para estudiar la evolución estructural de los polvos de espinela desde el gel seco y se sintetizaron polvos de espinela con sembrado de semillas en tres porcentajes (0.025 %, 0.05 % y 0.1%)

Mohapatra [52] , en un estudio sintetizó polvos de MgO con semillas espinela por reacción en estado sólido, los porcentajes de semillas variaron desde (5%-50%), los resultados mostraron que los polvos con menor cantidad de semillas tuvieron mejor comportamiento al obtener la fase espinela, ya que las semillas aceleran la velocidad de nucleación para obtener la fase.



CAPITULO

II

En el segundo capítulo se describe la metodología experimental para la obtención de los polvos precursores de los materiales de estudio, se describe el proceso experimental para cada experimento, la síntesis de espinela, síntesis de alúmina y síntesis de espinela con sembrado de partículas de $MgAl_2O_4$.

Por último se mencionan las técnicas de caracterización de materiales utilizadas para el estudio de los materiales obtenidos.



CAPÍTULO 2.- METODOLOGIA EXPERIMENTAL

El proceso de síntesis de los polvos precursores se llevó a cabo por la proceso sol-gel, la experimentación se dividió en tres etapas con la elaboración de cinco experimentos, las cuales son enumeradas en la siguiente lista.

- 1) Síntesis de los polvos precursores de espinela aluminato de magnesio $MgAl_2O_4$, estos polvos se sintetizaron usando los precursores inorgánicos $Mg(NO_3)_2$ y organometálicos, trisecbutóxido de aluminio, con el fin de estudiar la evolución estructural del gel seco hasta la obtención de la fase espinela
- 2) Síntesis de los polvos precursores de alúmina- α , la alúmina se sintetizo usando trisecbutóxido de aluminio para estudiar la evolución de los polvos cuando no está presenta el nitrato de magnesio, y cuáles son las fases que se presentan durante el procesamiento
- 3) Síntesis de los polvos precursores de espinela aluminato de magnesio sembrando semillas de espinela, se usaron los mismos reactivos que para la síntesis de espinela sin sembrado, la diferencia de estos experimentos radica en el uso de partículas de $MgAl_2O_4$ comercial “sembradas” durante la síntesis sol-gel, los porcentajes de semillas fueron 0.025%, 0.05% y 0.1 % en peso final en tres experimentos diferentes. El objetivo de usar semillas de espinela comercial fue determinar la influencia de las partículas durante el procesamiento de la fase.

Para la síntesis de los polvos precursores se utilizó una metodología establecida anteriormente en el grupo de trabajo [47]. La fig.10 muestra la ruta de procesamiento de los polvos de $MgAl_2O_4$ y Al_2O_3 .

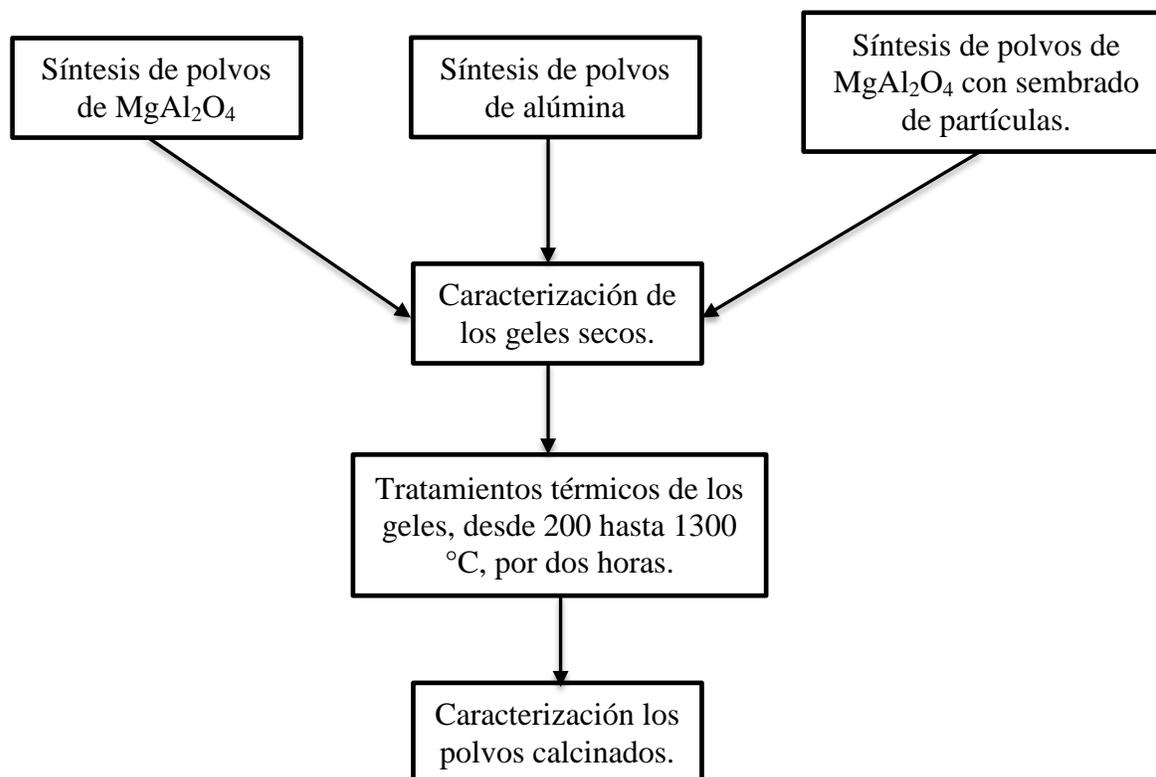


Fig. 10 Diagrama general de experimentación.

2.2 Síntesis de los polvos precursores de $MgAl_2O_4$

Para la síntesis del polvo de espinela mediante la técnica sol-gel se utilizó nitrato de magnesio (99.5 % Merck), trisebutóxido de aluminio (97 % Sigma Aldrich), alcohol isopropílico (99.9 % J.T Baker), ácido clorhídrico (37.4 % Fermont) y agua desionizada como agente hidrolizante (Tabla 2.1). La relación molar de nitrato de magnesio, trisebutóxido de aluminio, alcohol isopropílico, ácido clorhídrico y agua fue 1/0.5/4.5/0.1/3, respectivamente. La síntesis se llevó a cabo en tres etapas mediante la preparación de tres soluciones. La tabla 4 muestra las características de los reactivos utilizados durante la síntesis sol-gel.

- ❖ **(Solución 1)** Nitrato de magnesio, 1/3 del isopropanol
- ❖ **(Solución 2)** Trisebutóxido de aluminio/1/3 isopropanol
- ❖ **(Solución 3)** Ácido clorhídrico/ 1/3 Isopropanol/Agua

Tabla 4 Características de los reactivos para la síntesis sol-gel de los precursores de $MgAl_2O_4$.

Reactivo	Función	Densidad (g/cm^3)	Pureza %	PM (g/mol)	Marca
$Mg(NO_3)_2$	Fuente de cationes Mg^{2+}	-----	99.5	256.41	Merck
Trisecbutóxido de aluminio	Fuente de cationes Al^{+3}	0.967	97	246.33	Sigma Aldrich
HCl	Catalizador	1.19	37.4	36.46	Fermont
Isopropanol	Solvente	0.79	99.9	60.1	J.T. Baker
H_2O	Medio	1	-----	18	-----

El experimento consistió en preparar la solución 1 que fue nitrato de magnesio estequiométrico junto con 1/3 del isopropanol total en un matraz de tres vías, con una agitación constante de 600 rpm y una temperatura de 80 °C por 15 minutos, posteriormente se adiciono la solución 2 que consistió en el trisecbutóxido de aluminio estequiométrico y 1/3 del isopropanol total, se continuó con la agitación hasta la formación de una solución blanca, ésta fue agitada a 600 rpm por 15 minutos, finalmente se adicionó la toda la solución 3 de HCl con agua y 1/3 del isopropanol total por goteo en un tiempo de 10 minutos, se obtuvo una solución lechosa y ésta fue agitada durante 30 minutos posteriormente al final fue guardada en un recipiente de plástico tapado con *parafilm* durante 30 días.

La extracción del solvente en el gel obtenido se llevó a cabo a temperatura ambiente por 30 días (sinéresis), la pérdida de peso fue registrada hasta obtener un peso constante, posteriormente el producto fue secado a 100 °C por 24 horas esto para asegurar la completa eliminación del solvente. Los polvos secos se calcinaron en aire a temperaturas de 200 °C a 1300 °C por dos horas para seguir la formación de la espinela. En la fig. 11 se muestra la ruta de síntesis para la obtención de los polvos precursores de $MgAl_2O_4$.

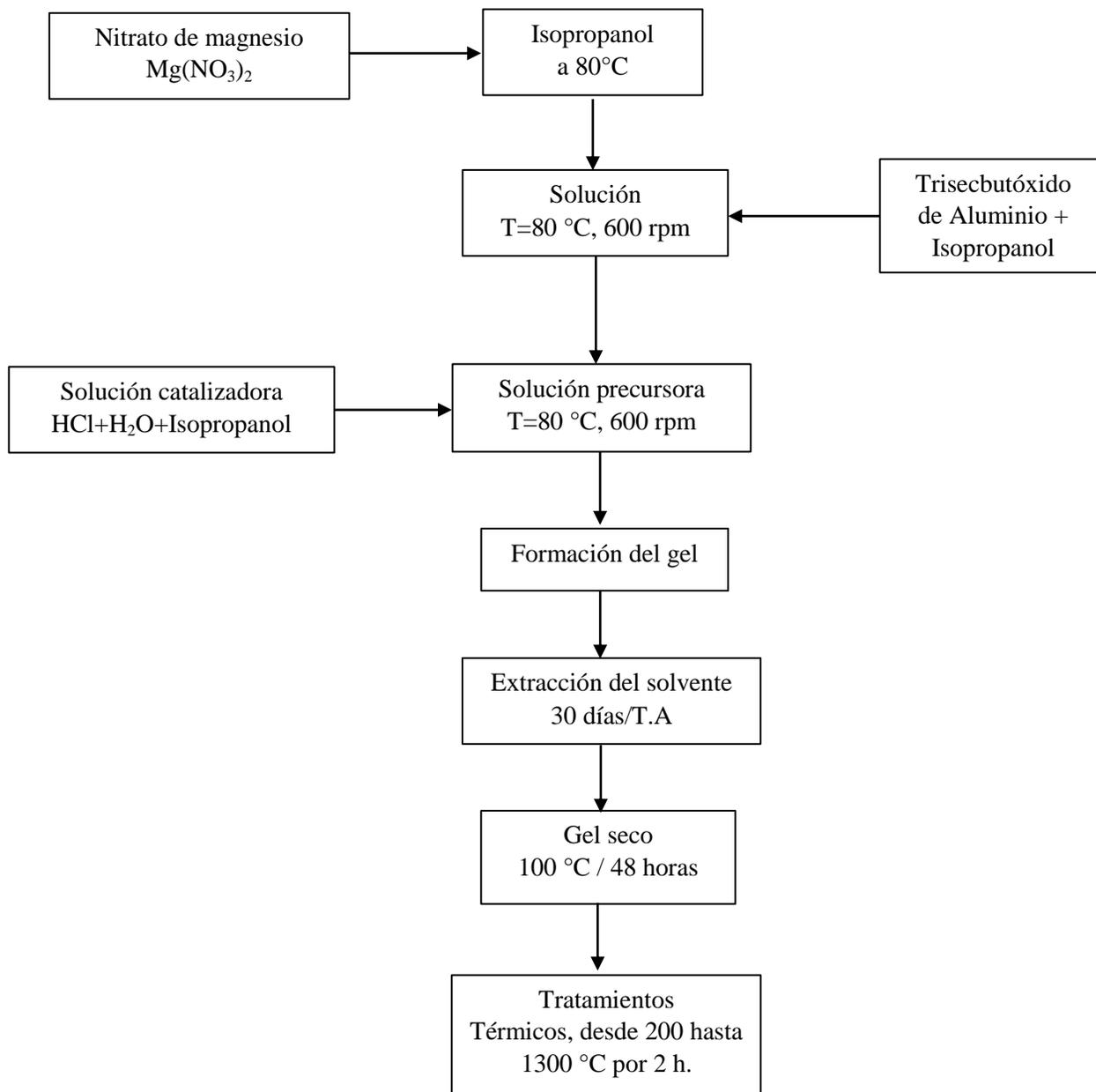


Fig. 11 Esquema del proceso para obtención de MgAl₂O₄



2.3 Síntesis de Al_2O_3

Polvos de alúmina se sintetizaron usando los mismos reactivos que se usaron para la síntesis de espinela, con excepción del nitrato de magnesio, el objetivo de estos polvos fue estudiar la evolución estructural de los polvos cuando no está presente el nitrato de magnesio, las fases que se presentan y la transición de las fases hasta la alúmina alfa. Estos experimentos se hicieron con el fin de determinar la influencia de los geles secos precursores de la alúmina durante la secuencia de la formación de la espinela.

En la síntesis de alúmina se utilizó trisecbutóxido de aluminio (97 % Sigma Aldrich), alcohol isopropílico (99.9 % J.T Baker), ácido clorhídrico (37.4 % Fermont) y agua desionizada como agente hidrolizante (Tabla 2.2). La relación molar de cada reactivo utilizada para la síntesis fue 1/4.5/3/0.1.

La síntesis se llevó a cabo en 2 etapas mediante la preparación de 2 soluciones.

- ❖ **(Solución 1)** Trisecbutóxido de aluminio estequiométrico y $\frac{1}{2}$ del isopropanol total
- ❖ **(Solución 2)** Ácido clorhídrico estequiométrico, agua y $\frac{1}{2}$ del isopropanol total

El experimento consistió en la preparación de la solución 1 en un matraz de tres vías, la temperatura fue de 80 °C en baño maría y una agitación de 600 rpm por 20 minutos hasta la formación de una solución lechosa. Posteriormente se adicionó la solución 2 por goteo con una bureta en 10 minutos y se dejó agitar 30 minutos a 600 rpm. El gel blanco obtenido se colocó en un vaso tapado con *parafilm* con orificios, la extracción del solvente se llevó a temperatura ambiente durante 30 días, se registró la pérdida de peso hasta que se obtuvo un peso constante, posteriormente el producto se secó a 100 °C por 48 horas. Los geles secos se calcinaron a temperaturas de 200 °C a 1300 °C para seguir la secuencia de la transformación. La fig. 12 muestra el esquema de la ruta de síntesis para los polvos de Al_2O_3 .

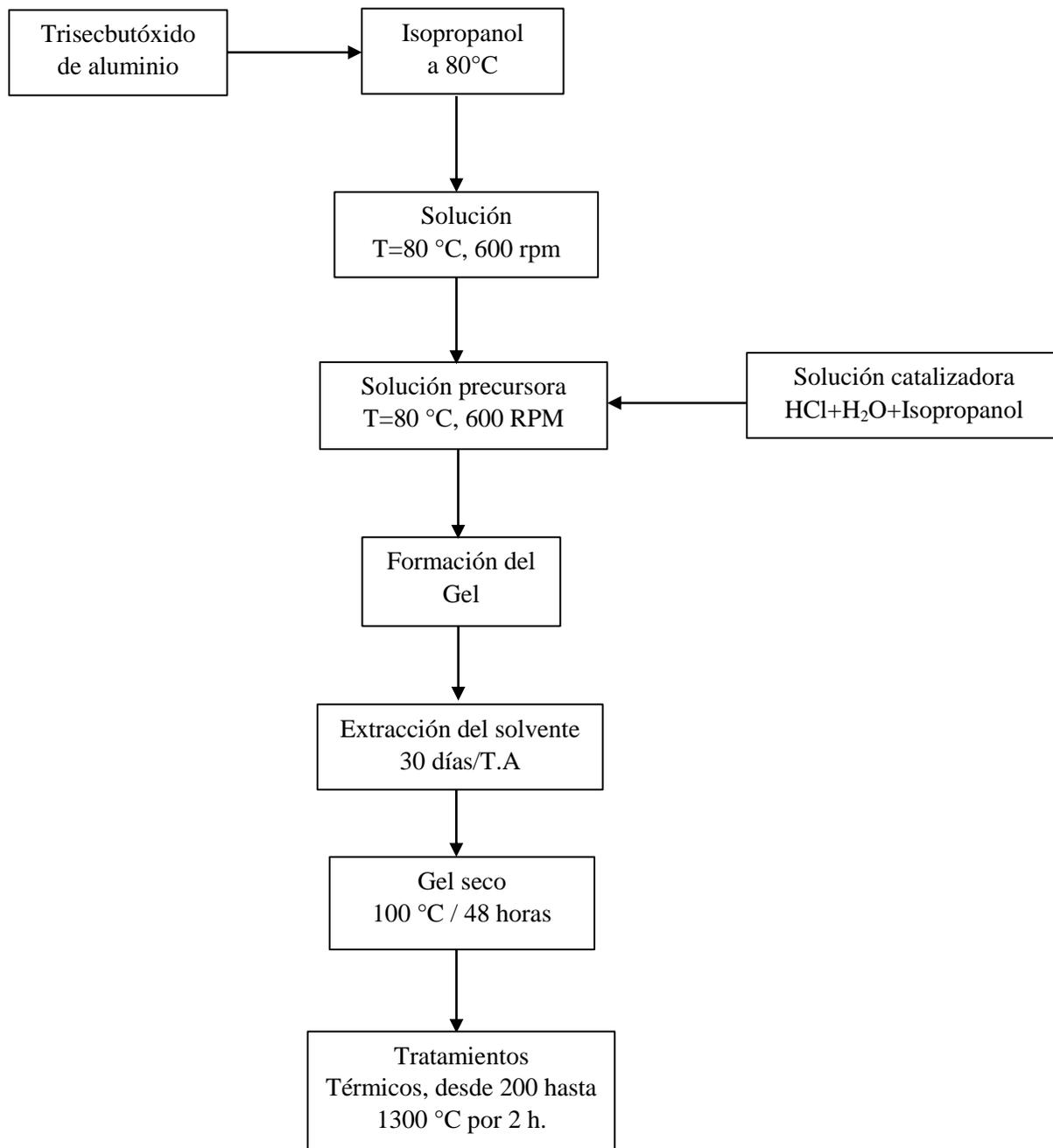


Fig. 12 Esquema del proceso para obtención de polvos de Al₂O₃

La tabla 5 muestra las características de los reactivos utilizados para esta experimentación.

Tabla 5 Características de los reactivos para la síntesis sol-gel de los precursores de Al_2O_3 .

Reactivo	Función	Densidad (g/cm^3)	Pureza %	PM (g/mol)	Marca
Trisecbutóxido de aluminio	Fuente de cationes Al^{+3}	0.967	97	246.33	Sigma Aldrich
HCl	Catalizador	1.19	37.4	36.46	Fermont
Isopropanol	Solvente	0.79	99.9	60.1	J.T. Baker
H_2O desionizada	Medio	1	-----	18	-----

2.4 Síntesis de MgAl_2O_4 con semillas de espinela

Los reactivos utilizados en la síntesis fueron los mismos mencionados anteriormente en la síntesis de espinela sin semillas, donde se explicó el método de síntesis de los polvos precursores de MgAl_2O_4 . Este experimento se llevó a cabo usando las mismas relaciones molares donde la relación molar de nitrato de magnesio, trisecbutóxido de aluminio, alcohol isopropílico, ácido clorhídrico y agua fue 1/0.5/4.5/0.1/3 respectivamente. El polvo de MgAl_2O_4 utilizado para la adición de semillas fue de la marca Sigma-Aldrich con tamaño de partícula <50 nm. Los experimentos para sintetizar estos polvos con semillas fueron tres, en los que se agregaron 0.025%, 0.05% y 0.1% en peso de semillas a la solución.

La síntesis se llevó a cabo en 4 etapas mediante la preparación de tres soluciones y una suspensión de partículas de MgAl_2O_4 0.025, 0.05 y 0.1 % en peso final suspendidas en $\frac{1}{4}$ del isopropanol total. A continuación se enlistan las soluciones preparadas:

- ❖ **(Solución 1)** Nitrato de magnesio estequiométrico más $\frac{1}{4}$ isopropanol
- ❖ **(Solución 2)** Trisecbutóxido de aluminio con $\frac{1}{4}$ del isopropanol
- ❖ **(Solución 3)** Ácido clorhídrico con $\frac{1}{4}$ del isopropanol total
- ❖ **(Solución 4)** Suspensión de partículas de MgAl_2O_4 en isopropanol, esta se preparó usando $\frac{1}{4}$ del isopropanol total y fue sonicada durante 20 minutos.



La síntesis consistió en la preparación de la solución 1 en un matraz de tres vías, a una temperatura de 80 °C y una agitación constante de 600 rpm por 15 minutos, simultáneamente se preparó la suspensión de partículas de $MgAl_2O_4$ en $\frac{1}{4}$ del volumen de isopropanol total, la suspensión de partículas de $MgAl_2O_4$ se realizó en un sonicador durante 20 min, posteriormente se adiciono la suspensión al matraz y se dejó agitar 5 minutos, la solución 2 se adiciono al matraz de tres vías y se dejó agitar por 15 minutos hasta la formación de una solución blanca, posteriormente la solución 3 se agregó por goteo con una bureta durante 10 minutos y se dejó agitar 30 minutos, la temperatura fue de 80 °C y la agitación de 600 rpm durante 30 minutos. El gel obtenido se guardó en un vaso de plástico tapado con parafilm con orificios.

La extracción del solvente en el gel obtenido se llevó a cabo a temperatura ambiente por 30 días (sinéresis), después el producto fue secado por 48 horas a 100 °C para asegurar la completa eliminación del solvente. La tabla 6 muestra las características de los reactivos utilizados en la experimentación.

Tabla 6 Características de los reactivos para la síntesis sol-gel de los precursores de $MgAl_2O_4$ con sembrado de partículas.

Reactivo	Función	Densidad (g/cm^3)	Pureza %	PM (g/mol)	Marca
$Mg(NO_3)_2$	Fuente de cationes Mg^{2+}	-----	99.5		Merck
Trisecbutóxido de aluminio	Fuente de cationes Al^{+3}	0.967	97	246.33	Sigma-Aldrich
HCl	Catalizador	1.19	37.4	36.46	Fermont
2-Propanol	Solvente	0.79	99.9	60.1	J.T. Baker
H_2O	Medio	1	-----	18	-----
$MgAl_2O_4$	-----	-----	-----	142.27	Sigma-Aldrich

La Figura 13a muestra el esquema de la ruta de procesamiento para la obtención de $MgAl_2O_4$ con sembrado de partículas a diferentes porcentajes.

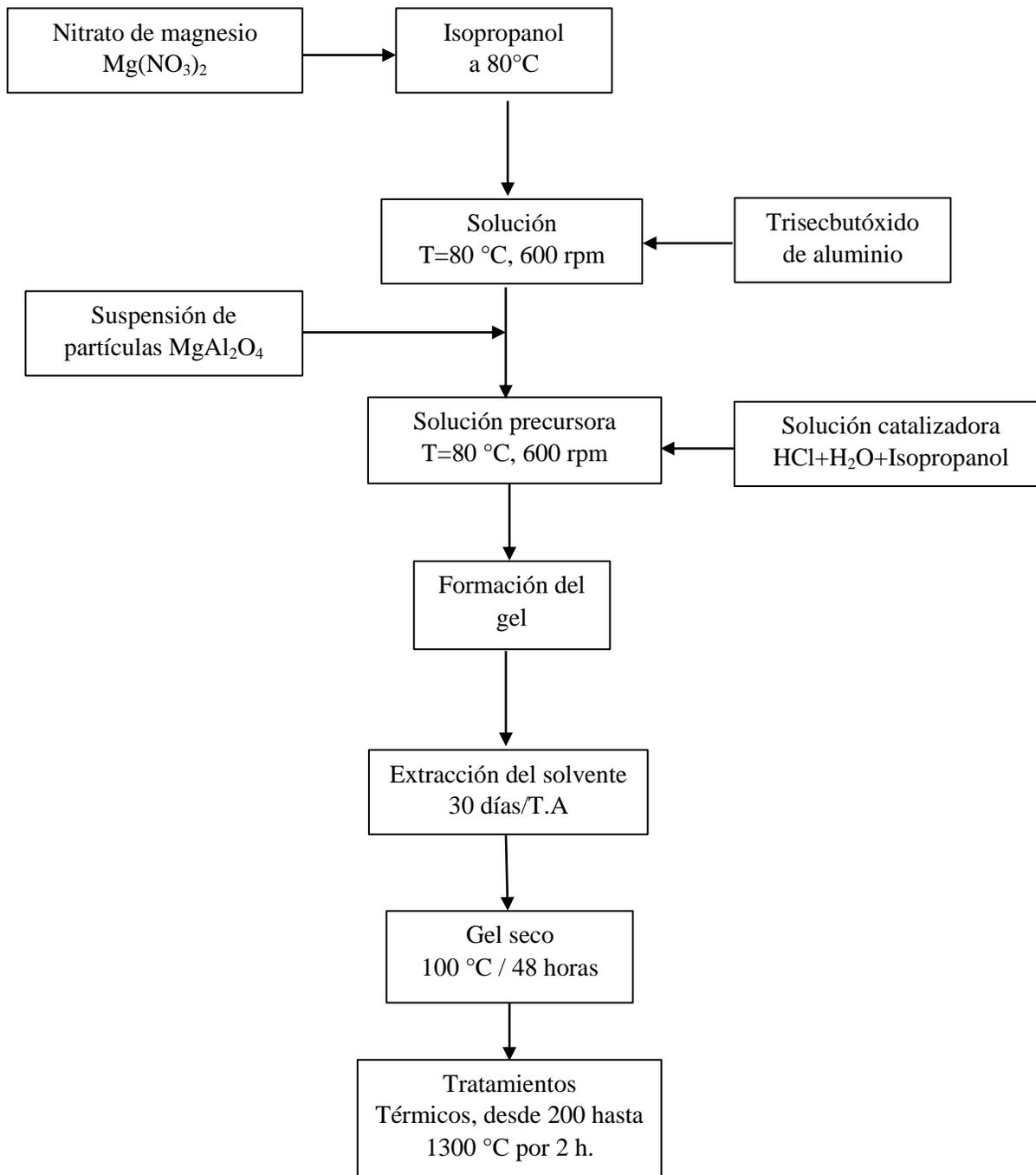


Fig. 13a Esquema del proceso para obtención de MgAl₂O₄ con sembrado de partículas.

Cuatro experimentos fueron realizados para la síntesis de espinela, donde se realizó una síntesis de espinela $MgAl_2O_4$ pura y tres síntesis de espinela con semillas de $MgAl_2O_4$ a diferentes porcentajes, en la tabla 7 se muestra la nomenclatura utilizada para identificar cada experimento, posteriormente esta será utilizada en la discusión de resultados.

Tabla 7 Experimentos realizados para la síntesis de espinela sin sembrado y con sembrado de partículas a diferentes porcentajes.

Material	Experimento	Número Experimento	% peso de semillas	Temperatura de calcinación
Espinela	Síntesis	-----	-----	200 °C - 1300 °C
Espinela	Sembrado	1	0.025	200 °C - 1300 °C
Espinela	Sembrado	2	0.05	200 °C - 1300 °C
Espinela	Sembrado	3	0.1	200 °C - 1300 °C

Ejemplo: ESP-SEM1-800 (Espinela $MgAl_2O_4$ experimento sembrado número uno, muestra calcinada a 800 °C)

La figura 13. b muestra la fotomicrografía MEB de los polvos de espinela comercial Sigma Aldrich utilizada en el sembrado de partículas.

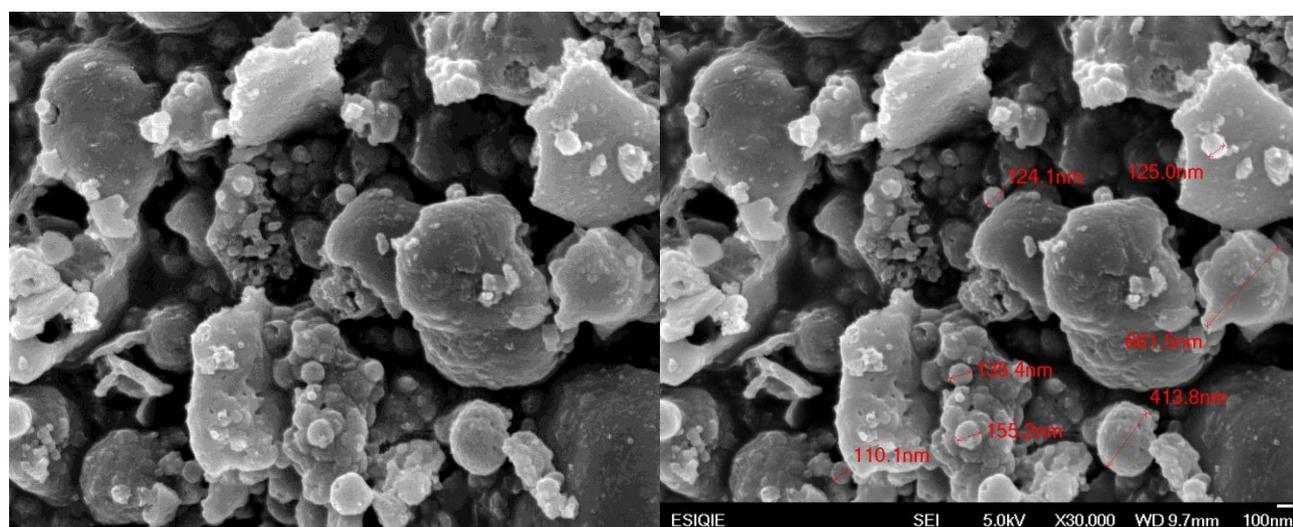


Fig. 13 b Micrografía polvo Sigma-Aldrich utilizado durante la síntesis.



2.5 Acondicionamiento del polvo y tratamientos térmicos

Los productos finales secos se molieron con molienda manual en un mortero de agata para obtenerlos en polvo. Posteriormente, los polvos obtenidos de los geles secos fueron calcinados a diferentes temperaturas, desde 200 °C hasta 1300 °C en intervalos de 100 °C con una velocidad de calentamiento $\Delta T=10$ °C/min y un tiempo de permanencia de 2 horas.

También se realizaron tratamientos isotérmicos a 2h, 4h y 8h para los polvos de espinela sin semillas y polvos con semillas, esto con el fin de estudiar la influencia de las partículas de $MgAl_2O_4$ cuando se calcinan las muestras a tiempos largos. La figura 14 muestra el diagrama de los tratamientos isotérmicos realizados para cada experimento.

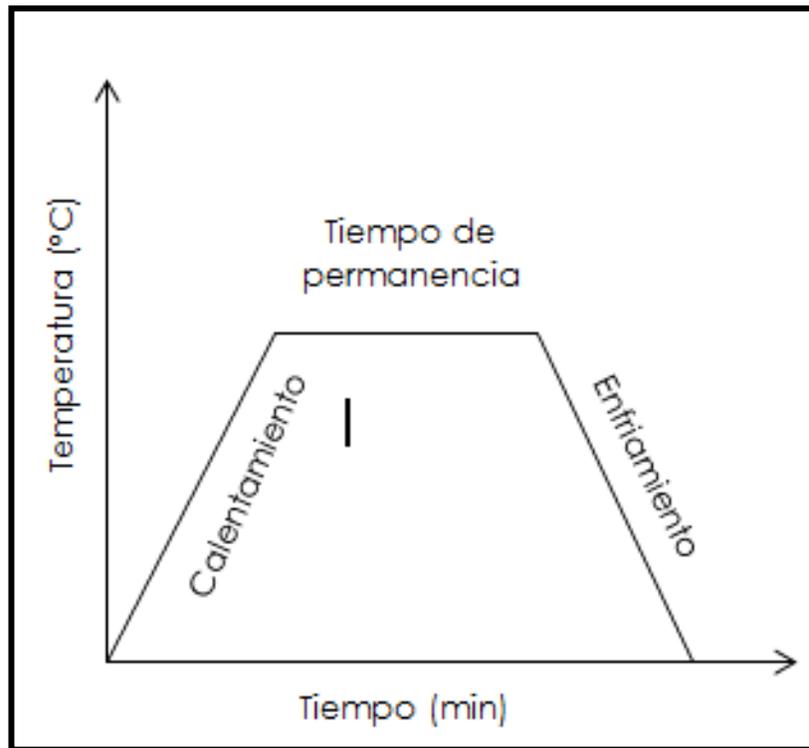


Fig. 14 Gráfico de temperatura contra tiempo de los tratamientos térmicos realizados.



2.6 Caracterización de los materiales

Para la caracterización y estudio de los geles secos y de los polvos calcinados a diferentes temperaturas se utilizaron distintas técnicas, las cuales se mencionan a continuación.

- ❖ **Difracción de rayos X (DRX):** Se utilizó un difractómetro marca Brucker modelo D8 FOCUS, colimador de 0.2 mm, 35 kV de voltaje, 25 mA de corriente, lámpara de cobre con longitud de onda de 1.5406 nm. La velocidad de barrido fue de 3° en 2θ/min. En un intervalo de 10° a 80° en 2θ. El tamaño de cristalita se determinó con la ecuación de Scherrer para los picos de mayor intensidad.

$$D (\text{tamaño de cristalita}) = \frac{0.89\lambda}{\beta \cos\theta}$$

Donde

λ = Longitud de onda

β = Ancho medio del pico

θ = Ángulo de Bragg

Para la medición del ancho medio del pico se utilizó el software Fytik usando los módulos de análisis DRX para realizar estos cálculos.

- ❖ **Infrarrojo con transformada de Fourier (FT-IR)** Se utilizó un equipo marca Perkin Elmer con accesorio ATR (Aditamento de reflectancia totalmente atenuada) de germanio. El rango de trabajo se realizó en el intervalo del infrarrojo medio que va de 4000 cm⁻¹ a 400 cm⁻¹ del número de onda.
- ❖ **Microscopia electrónica de barrido de alta resolución (MEB-AR):** Para la caracterización microestructural y morfológica se utilizó un microscopio electrónico de barrido de alta resolución marca JEOL modelo JSM-6701F que cuenta con un espectrómetro dispersivo de energía (EDS, X-act, Oxford Instruments, Inc.) a un voltaje de aceleración de 5 a 20 kV. Las muestras fueron montadas en un porta muestras de Cu adheridas con cinta de grafito y recubiertas con Au-Pd. Se tomaron diferentes microfotografías a 60,000 aumentos de los polvos obtenidos.



- ❖ **Análisis termogravimétrico y térmico diferencial ATG-ATD:** Los polvos precursores fueron analizados por termo gravimetría (TG) y análisis térmico diferencial (ATD) simultáneamente en un equipo marca SETARAM modelo SETSYS Evolution, las condiciones fueron atmósfera de aire, crisol de platino con una velocidad de calentamiento de $10^{\circ}/\text{min}$ en un intervalo de temperatura de 25 a 1300 $^{\circ}\text{C}$.

- ❖ **Superficie específica BET:** Para la caracterización de la textura porosa, tamaño de poro y distribución de tamaño de poro se realizaron pruebas de adsorción de N_2 en un equipo Autosorb iQ2, modelo ASIQA0001000-6.

- ❖ **Microscopia electrónica de transmisión de alta resolución (MET-AR):** Se utilizó un microscopio electrónico de transmisión de alta resolución modelo JEOL JEM 2100 del Centro de Nanociencias y Micro y Nanotecnologías del IPN, se utilizó un voltaje de aceleración de 200 kV en campo claro. Los polvos se dispersaron en alcohol isopropílico y fueron agitados por 15 minutos en ultrasonido, posteriormente se depositaron en una rejilla de cobre.



CAPITULO

III

En el tercer y último capítulo se discutirán los resultados obtenidos en la síntesis de polvo de espinela sin sembrado de partículas, los resultados se presentan desde la evolución de la reacción de formación de espinela, estructura cristalina y la evolución de la microestructura de con la temperatura de calcinación.

Posteriormente se analiza la evolución estructural de la boehmita hacia la formación de alúmina- α , para estudiar el comportamiento y la evolución estructural de los polvos cuando no se encuentra presente el nitrato de magnesio, las fases presentes y la microestructura, esto permite obtener evidencias sobre la evolución de fases que presenta el compuesto precursor de alúmina que se utilizara para analizar como interactúa con el compuesto de magnesio cuando este si esta presente.

Finalmente, se presentan los resultados obtenidos de los experimentos realizados para la obtención de espinela con sembrado de semillas de $MgAl_2O_4$ en 0.025, 0.05 y 0.1 % peso, donde se discute la influencia de las partículas durante la síntesis, la evolución estructural y microestructural de los polvos durante la etapa de calcinación para la obtención de espinela y la comparación de los 4 tipos de polvos de espinela.



CAPÍTULO 3.-RESULTADOS Y DISCUSIÓN

3.1 Obtención de espinela de $MgAl_2O_4$

3.1.1 Análisis estructural por difracción de rayos X.

Los patrones de difracción del gel seco y del gel tratado térmicamente desde 200, 300 hasta 700 °C y 800 hasta 1300 °C por 120 minutos son mostrados en las Figuras 15, 16 y 17.

En la fig. 3.1 se observa que el gel precursor está compuesto por una mezcla de boehmita y nitrato de magnesio, los picos característicos de la boehmita se ubican entre 14.47° , 29.31° y 34.92° y 65.44° en 2θ (JCPD 98-009-3730), la aparición de la boehmita se le atribuye a la hidrólisis y descomposición del trisecbutóxido de aluminio usando durante la síntesis sol-gel [53].

Como se ve en el patrón de DRX en la Figura 15 la mayor cantidad de picos pertenecen al $Mg(NO_3)_2$ (JCPD 98-002-3220), este compuesto fue utilizado como precursor de Mg, la aparición de nitrato de magnesio indica que durante la síntesis disuelve en isopropanol, pero cuando se enfría la solución este compuesto cristaliza y precipita durante el enfriamiento de la mezcla, el gel se forma y el nitrato de magnesio queda atrapado formando una mezcla de estos compuestos (boehmita y nitrato de magnesio) los que es benéfico para el proceso de síntesis en la obtención de la espinela MAS.

A diferencia de los procesos de reacción en estado sólido no es necesaria la etapa de mezclado y homogenización por molienda, ya que durante la síntesis el mezclado de los compuestos se realiza y no hay contaminación de la muestra.

El patrón de DRX del gel tratado térmicamente a 200 °C es similar al obtenido a 100 °C, el cual contiene la misma mezcla de $AlOOH$ (boehmita) y $Mg(NO_3)_2$, a esta temperatura se observa que no ha iniciado el proceso de descomposición del $Mg(NO_3)_2$ y la reacción con el $AlOOH$ para la formación de espinela de magnesio.

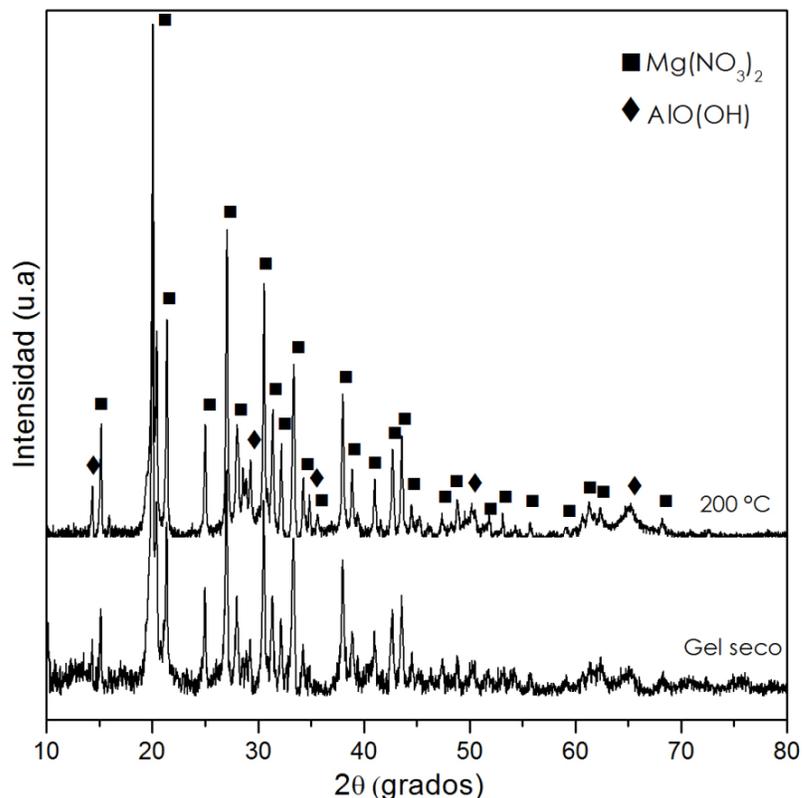


Fig. 15 Patrón DRX del gel seco y tratado a 200 °C.

En el patrón de DRX de los polvos tratados térmicamente de 300 °C hasta 700 °C (Figura 16) se observa la aparición de dos picos 19.90 y 30.94° en 2θ a 300 °C que corresponden a un compuesto de aluminio, magnesio y cloro MgAl_2Cl_8 (JCPD 00-078-0916). La presencia de este compuesto clorado se debe al uso de HCl como catalizador durante la síntesis, el cloro del ácido reacciona con el aluminio y el magnesio para formar MgAl_2Cl_8 , la estructura mostrada en el difractograma corresponde a una estructura poco cristalina.

Los picos observados en 36.71°, 44.38° y 64.7° en 2θ corresponden a los planos cristalográficos de la espinela (311), (400), (440), respectivamente [48]. Estos resultados son similares a los reportados por L. Zarazúa [47] quien reporta la formación de la espinela de magnesio a temperaturas cercanas a los 300 °C, se puede observar que la estructura para estos



polvos es poco cristalina, pues las señales son muy anchas y los picos muy pequeños lo cual es atribuible a especies defectuosas de los precursores de la espinela.

El aumento en la temperatura de calcinación propicia un incremento en la intensidad y cristalinidad de los picos que corresponden a la espinela. Los polvos tratados desde 400 a 700 °C muestran la evolución de la estructura de la espinela con el aumento en la temperatura de calcinación. El aumento de la temperatura de calcinación propicia un incremento de la intensidad y cristalinidad de los picos que corresponden a la espinela. A los 700 °C se logra observar una mayor definición de los picos de la espinela que corresponden a los planos cristalográficos (311), (400) y (440) [48].

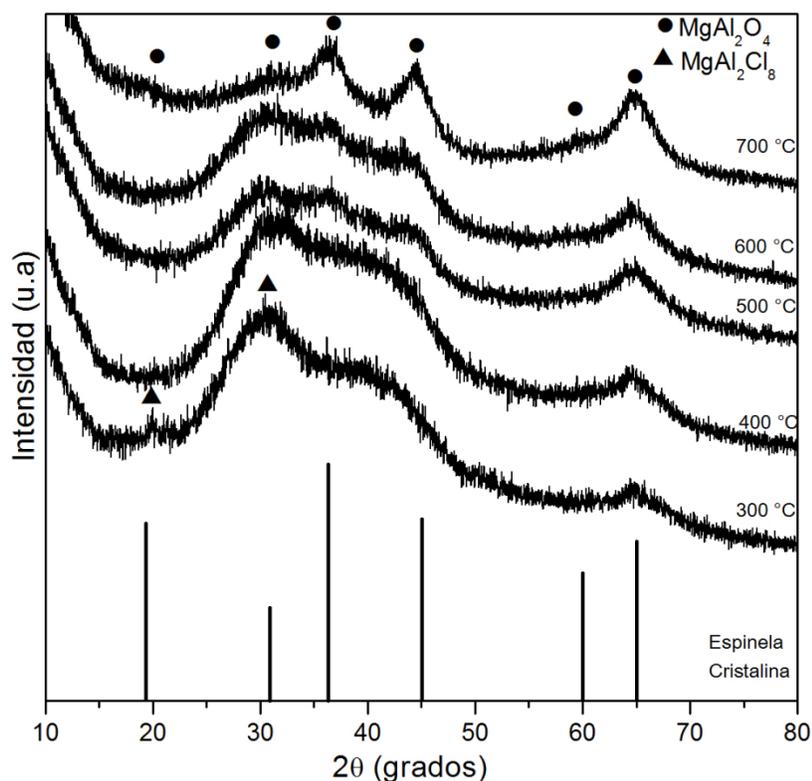


Fig. 16 Patrón DRX del gel tratado térmicamente desde 300 °C hasta 700 °C.

En la Figura 17 se presentan los difractogramas de los polvos calcinados de 800 °C a 1300 °C. A partir de los 800 °C aparece la fase $MgAl_2O_4$ (JCPDS 98-003-1374) totalmente cristalina y los picos de difracción se hacen más intensos con el incremento de la temperatura, desde los 900 °C se observa el crecimiento de la fase y hasta 1300 °C se observa que la fase



aparece con mayor definición. Los picos característicos de la espinela se observan en 19.07° , $31,28^\circ$ y 59.49° en 2θ , los cuales corresponden a los planos cristalográficos (111), (220), (511) del $MgAl_2O_4$, y los de mayor intensidad corresponden a los planos (311), (400), (440) respectivamente [49].

La espinela poco cristalina encontrada a $300^\circ C$ mostrada anteriormente en la Figura 16 se forma cuando se calcina a una temperatura relativamente baja, esta espinela poco cristalina va creciendo con el aumento de temperatura, de tal forma que se obtiene una espinela cristalina a $800^\circ C$ lo cual es una temperatura relativamente baja comparada con los procesos de reacción estado sólido que alcanzan la formación del $MgAl_2O_4$ a temperaturas arriba de los $1000^\circ C$ [54]. Alrededor de los $1000^\circ C$ hasta los $1300^\circ C$ aparece una segunda fase que pertenece al MgO (JCPDS 98-002-6958) puede estar asociada a una precipitación durante el enfriamiento de la solución por algún exceso de MgO disuelto en la espinela.

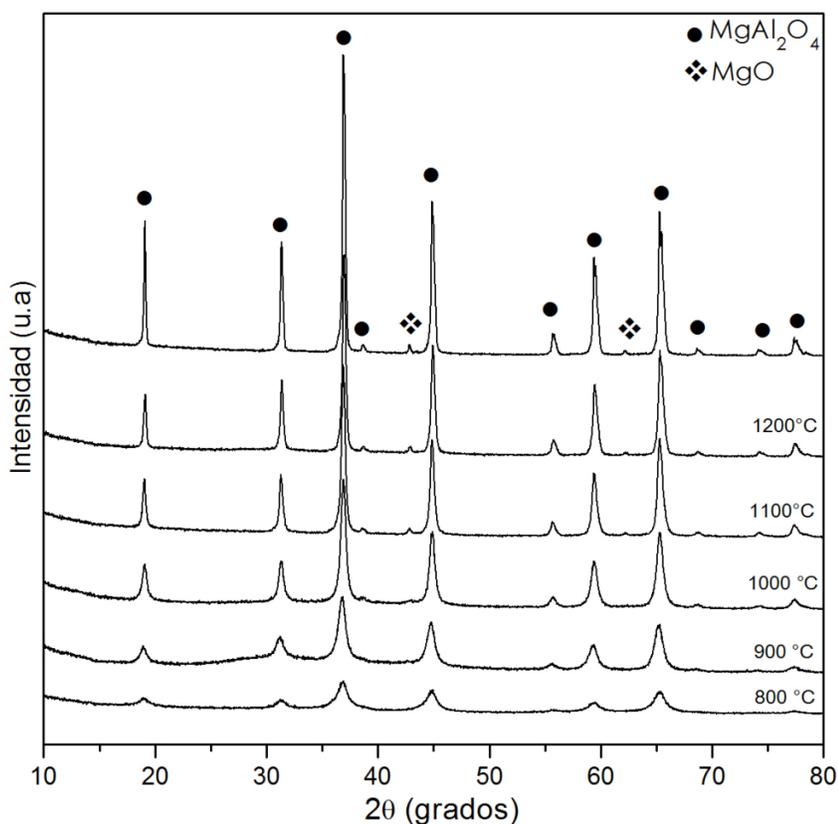


Fig. 17 Patrones DRX del gel tratado térmicamente desde $800^\circ C$ hasta $1300^\circ C$.



En la fig. 18 se muestra el grafico de tamaño de cristalita en función de la temperatura de calcinación, los valores fueron calculados con la ecuación de Scherrer utilizando los planos (311), (400) y (440) que son los de mayor intensidad. La gráfica muestra que hay un crecimiento en el tamaño de cristalita con el aumento de temperatura, debido al crecimiento de las partículas.

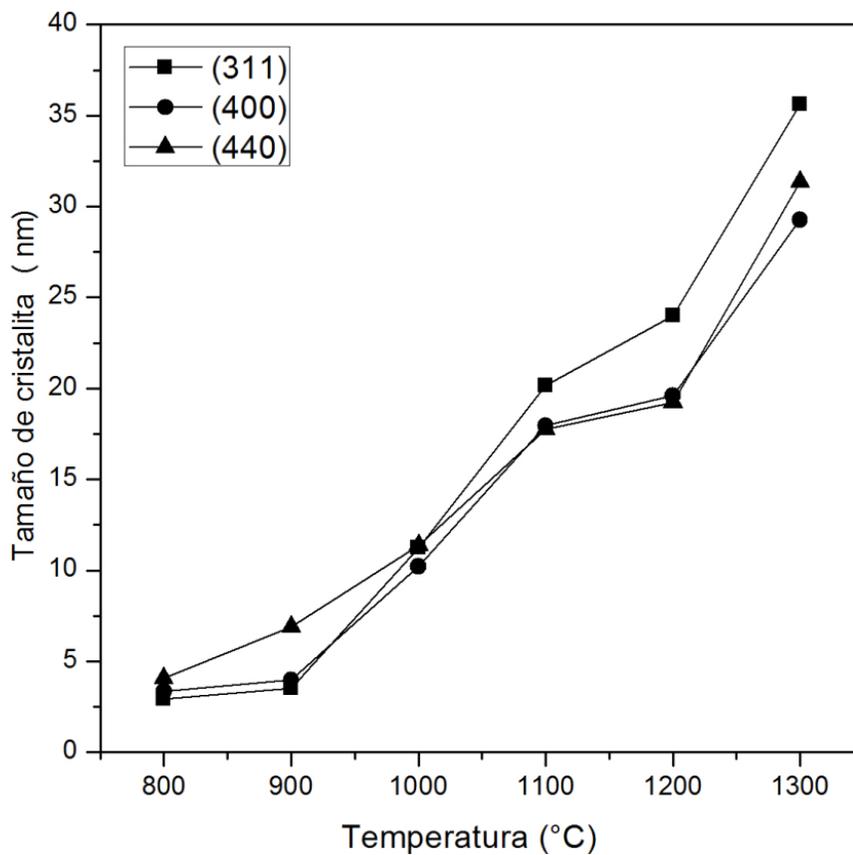


Fig. 18 Grafico del crecimiento del tamaño de cristalita medido en los planos (311), (400) y (440).



3.1.2 Análisis por infrarrojo con transformada de Fourier (FT-IR) de los polvos de espinela

En la figura 19 se muestra los espectros FT-IR en los intervalos de número de onda ($4000-400\text{ cm}^{-1}$) del gel seco de los polvos tratados térmicamente desde 300 hasta 700 °C . Los espectros FT-IR de la Figura 19 muestran bandas de absorción entre 3560 cm^{-1} y 3230 cm^{-1} que se deben a vibración del grupo $\nu(\text{OH})$ por la presencia de H_2O y alcoholes residuales, estas bandas son muy claras en la muestra del gel seco y del calcinado a 200 °C , con el aumento de la temperatura estas bandas decrecen hasta desaparecer a los 500 °C . Las bandas mostradas entre 1640 y 1644 cm^{-1} corresponden a la vibración de los $\nu(\text{OH})$ de la boehmita reportada por L. Zarazúa [47], las bandas que aparecen entre 1412 cm^{-1} y 1335 cm^{-1} pertenecen a la vibración del grupo $\nu(\text{NO})$ [55] debido a la presencia de $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ que contiene el gel seco y el calcinado a 200 °C , estas bandas decrecen cuando se aumenta la temperatura de calcinación, en 400 por arriba de los 500 °C desaparecen totalmente por la evaporación de los NO_x .

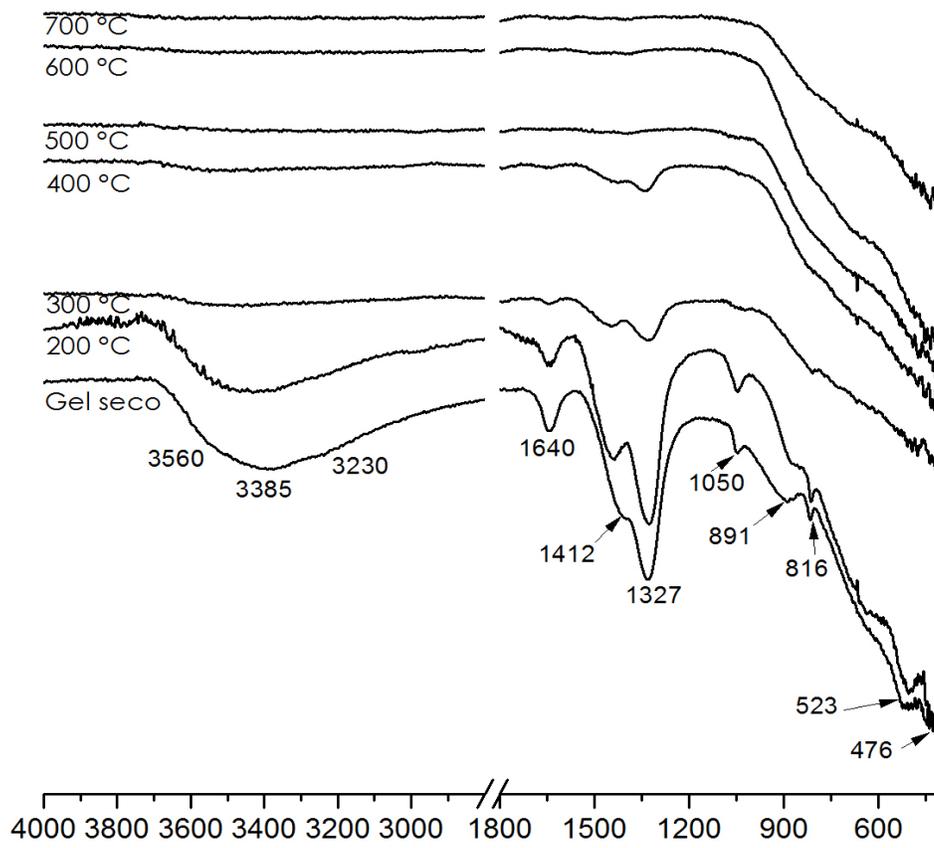


Fig. 19 Espectro FT-IR ($4000-1200\text{ cm}^{-1}$) desde el gel seco hasta 700 °C .



En la misma figura 19 las bandas entre 1050 cm^{-1} y 891 cm^{-1} se atribuyen a la vibración (NO_3), las bandas por debajo de los 816 hasta 476 cm^{-1} son atribuibles a la vibración de enlaces metálicos de los cationes Al^{+3} y Mg^{+2} en sitios octaédricos [56]. La tabla 8 muestra las bandas de absorción encontradas.

Tabla 8 Tabla de bandas de absorción de la figura 19.

Rango de frecuencia	Absorción	Grupo
$4000\text{-}3000\text{ cm}^{-1}$	$3560\text{ -}3230\text{ cm}^{-1}$	O-H
$1700\text{-}1500\text{ cm}^{-1}$	$1640\text{ -}1644\text{ cm}^{-1}$	O-H
$1600\text{-}1300\text{ cm}^{-1}$	$1412\text{ -}1050\text{ cm}^{-1}$	N-O
$1000\text{-}400\text{ cm}^{-1}$	$891\text{-}476\text{ cm}^{-1}$	M-O

La Figura 20 muestra los espectros FT-IR de los polvos tratados térmicamente de $800\text{ }^\circ\text{C}$ a $1300\text{ }^\circ\text{C}$. Las bandas presentes desde los 3600 cm^{-1} puede atribuirse al agua de absorción del medio con respecto a las vibraciones mostradas desde los 3008 hasta los 2891 cm^{-1} pertenecen a la vibración de los enlaces metálicos M-O pertenecientes al Mg, estas bandas se hacen más visibles con el aumento de la temperatura, lo cual está relacionado con el crecimiento de la fase espinela en concordancia con los difractogramas de rayos x de este experimento. Con respecto a las vibraciones por debajo de 1394 cm^{-1} corresponden a la vibración de los enlaces con Al^{+3} y Mg^{+2} coordinados en la red de la espinela aluminato de magnesio.

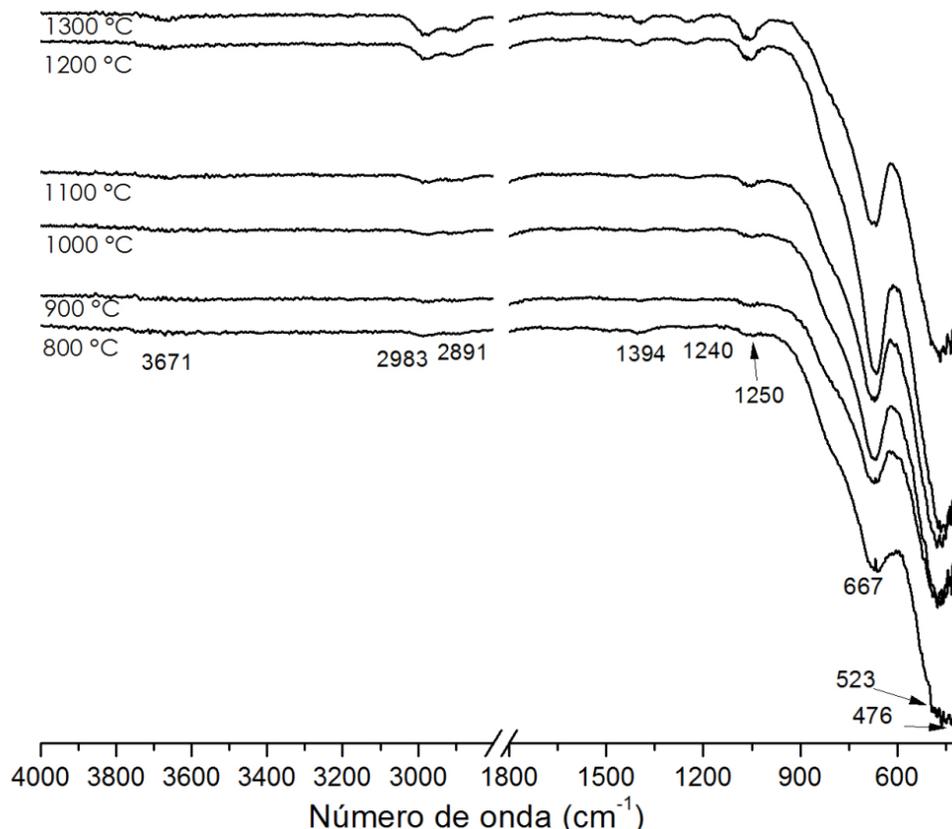


Fig. 20 Espectro FT-IR (4000-1200 cm^{-1}) del polvo calcinado desde 800°C hasta 1300 °C.

En la Figura 20 la banda presente en 1057 cm^{-1} es atribuible a grupos OH por agua adsorbida del medio, ya que estas bandas aparecen a 800 °C y posteriormente desaparecen hasta los 1000 °C después vuelven a presentarse desde los 1100 °C esto significa que no son bandas pertenecientes a la estructura del material si no a adsorción del medio. En el intervalo de 667 a 476 cm^{-1} las bandas pertenecen a la vibración de los enlaces metálicos AlO_6 en estructura del MgAl_2O_4 [57], ya que desde los 800 °C se obtiene la fase espinela totalmente cristalina. La tabla 9 muestra las frecuencias y bandas de absorción de la figura 20.

Tabla 9 Tabla de bandas de absorción de la figura 20.

Rango de frecuencia	Absorción	Grupo
1300-1000 cm^{-1}	1057 cm^{-1}	O-H
800-400 cm^{-1}	667-476 cm^{-1}	Al-O



3.1.3 Análisis termogravimétrico y térmico diferencial (TG-ATD)

La Figura 21 Muestra las curvas del análisis térmico gravimétrico junto con la derivada del TG del gel seco en el intervalo de 25 °C a 1200 °C, la velocidad de calentamiento fue de 10 °C/min. Desde los 100 °C hasta los 134.57 °C se observa una pérdida de peso que se atribuye a la evaporación del agua de adsorción del gel seco, posteriormente desde 226.60 hasta 272.48 °C existe pérdida de masa debido a la deshidratación de la boehmita que conlleva la pérdida de OH.

La pérdida de masa que ocurre en el rango de temperatura de 346.27 hasta los 477.27 °C corresponde a la evaporación de NO_x que pertenecen al Mg(NO₃)₂, el nitrato se descompone desde los 300 hasta los 500 °C de la misma manera que la boehmita, en tanto que el pico endotérmico a 477.27 °C corresponde a la deshidroxilación esto se observa claramente en los espectros FT-IR mostrados en la Figura 19, donde las bandas entre 1640 y 1335 cm⁻¹ desaparecen.

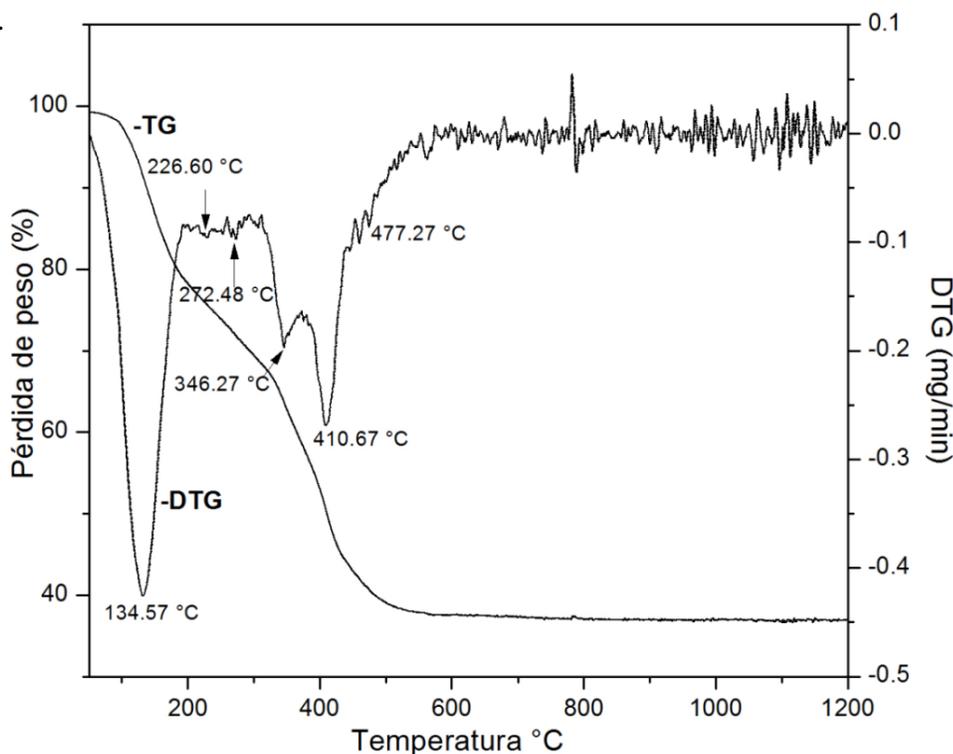


Fig. 21 Curvas TG-DTG del gel precursor de MgAl₂O₄.

La curva TG-ATD se muestra en la Figura 22. El termograma presenta diferentes eventos, los cuales corresponden a distintas etapas, la pérdida de agua del gel seco, la descomposición del nitrato de magnesio, la pérdida de OH de la boehmita y la formación de la fase espinela.



En la zona I que se localiza en el rango de temperatura ambiente hasta los 400 °C, desde los 135.17 °C existe un evento endotérmico que se atribuye al inicio de la pérdida de H₂O del gel seco; con el aumento de la temperatura los eventos siguen apareciendo, otros eventos endotérmicos se observan desde 266.76 °C hasta 350.35 °C con un pico exotérmico 312.90 °C que corresponden a la descomposición del nitrato de magnesio.

Pasando los 350 °C comienza la zona II que va del intervalo de temperatura de los 400 °C hasta los 800 °C, se pueden apreciar distintos eventos, el primero está localizado a 473.24 °C estos eventos pueden asociarse a la descomposición de la boehmita y una reacción con Mg+2 que proviene del nitrato para iniciar la formación de la espinela, esto puede corroborarse por los resultados obtenidos por DRX (Figura 16) en donde se muestra que a temperaturas 400 °C se encuentra una espinela de poco cristalina, esto quiere decir que la interacción entre los compuestos inicia a baja temperatura para la formación del MgAl₂O₄.

Los eventos posteriores a la formación de la espinela pertenecen al crecimiento y cristalización de la misma, con el incremento de temperatura a 679.45 °C y 738.78 °C se localizan dos eventos endotérmicos que corresponde al crecimiento de la fase espinela de magnesio, ya que a temperaturas por arriba de los 600 °C ya no hay indicios de descomposición de materia orgánica sino sólo se muestra el crecimiento de la fase espinela.

Posteriormente en la Zona III que va del intervalo de 800 °C hasta los 1200 °C se observa a temperaturas de 1000.33 °C hay pico endotérmico muy marcado que se le atribuye a la formación y crecimiento de la espinela totalmente cristalizada, lo cual está concuerda con el análisis DRX (Figura 17) donde a temperaturas de 800 °C se observa el MgAl₂O₄ totalmente formado y posteriormente a temperatura arriba de los 800 °C la fase presenta el crecimiento.

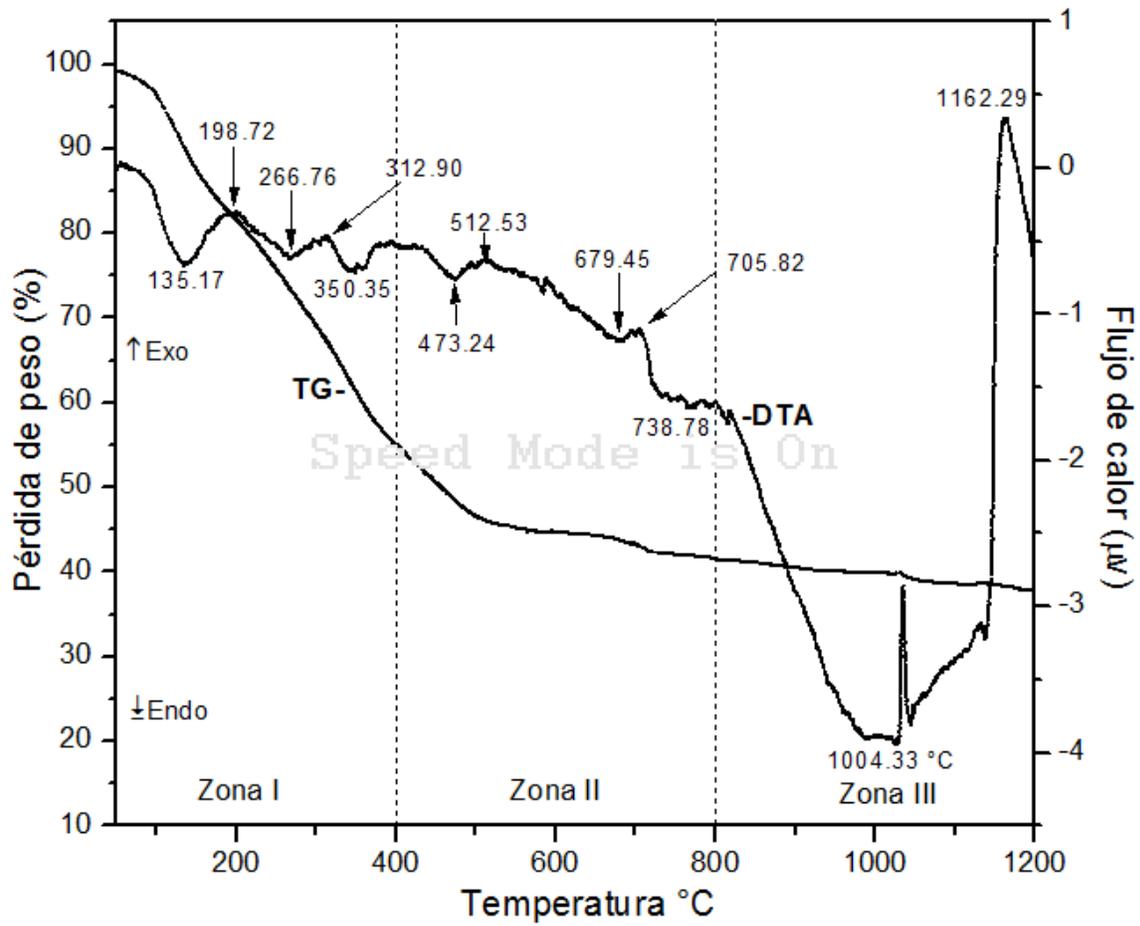


Fig. 22 Curvas TG-ATD del gel precursor de $MgAl_2O_4$.



3.1.4 Evolución microestructural de la espinela

La tabla 10 muestra los valores de superficie específica BET y volumen de poro de los polvos calcinados. El área superficial de los geles tratados térmicamente a 300 °C es de 26.205 m² g⁻¹. Con el aumento de la temperatura el área superficial incrementa, a partir de los 400 °C se obtiene un área superficial de 38.862 m²/g y hasta los 600 °C los polvos presentan un área superficial de 52.838 m² g⁻¹, este aumento en el área se debe a la pérdida de OH de la boehmita y el agua de adsorción del gel seco, así como la descomposición del nitrato que libera NO_x lo que deja huecos en el material; posteriormente los polvos tratados a 700 °C presentan un área de 94.146 m² g⁻¹ y finalmente el mayor valor de área superficial se obtuvo a los 800 °C quedando en 107.751 m² g⁻¹; por arriba de los 800 °C la superficie específica comienza a bajar, y esto está relacionado con el crecimiento del tamaño de cristalita [49], esto se corrobora con los resultados DRX ya que desde 800 °C hasta los 1300 °C el tamaño de cristalita aumenta.

El inicio de la formación de MgAl₂O₄ a temperaturas tan bajas como 300 °C puede estar influenciada por el área de contacto entre la boehmita y el nitrato de magnesio en el gel seco. La difusión de los iones Al⁺³ y Mg⁺² a través de las interfases de contacto estará promovida por un tamaño de partícula pequeño un área elevada entre los reactivos [59].

Conforme aumenta la temperatura de 900 °C y hasta 1300°C el área superficial disminuye considerablemente esto debido a que a temperaturas cercanas a los 1000 °C inicia el proceso de sinterización con un aumento en la densificación de los polvos. Estos valores son similares a los reportados por Dalin Li [58] quien reporta una disminución del área superficial desde 900 °C por el inicio de la sinterización.



Tabla 10 Valores de área superficial y volumen de poro de los polvos tratados térmicamente de 300 °C a 1300 °C.

Temperatura °C	Área superficial (m ² g ⁻¹)	Volumen de poro (cm ³ g ⁻¹)
300	26	0.096
400	38	0.126
500	49	0.133
600	52	0.146
700	94	0.182
800	107	0.188
900	74	0.156
1000	30	0.103
1100	12	0.075
1200	7	0.06
1300	5	0.041

En las Figuras 23 y 24 se muestran las isotermas de adsorción-desorción de N₂ de las muestras tratadas térmicamente a diferentes temperaturas. Las isotermas de adsorción-desorción de N₂ mostradas en la figura 23 pueden ser clasificadas como isotermas tipo II y IV de acuerdo a la clasificación de la IUPAC [60] para materiales mesoporosos. La histéresis es diferente para cada muestra y temperatura de calcinación, a pesar de esto las isotermas son muy similares y el comportamiento de adsorción es muy similar. En la figura 24 se muestra que la cantidad de volumen de N₂ adsorbido disminuye con el aumento de la temperatura de 800 °C a 1300 °C. A 800 °C se presenta el área superficial de mayor valor y conforme aumenta la temperatura el área superficial disminuye.

La disminución de la porosidad puede ser atribuida a que a temperaturas por arriba de los 900 °C empieza la sinterización, esto promueve el cierre de poros y aumento de la densificación de los polvos de espinela, esto concuerda con las micrografías MEB de este experimento que se mostraran mas adelante donde se observa un cierre de poros y una densificación por el sinterizado de las partículas a partir de los 900 °C, los valores de área específica son similares a los reportados por Park [61], donde a temperaturas de 1000 °C los polvos de espinela presentan un área específica entre 30 y 40 m² g⁻¹.

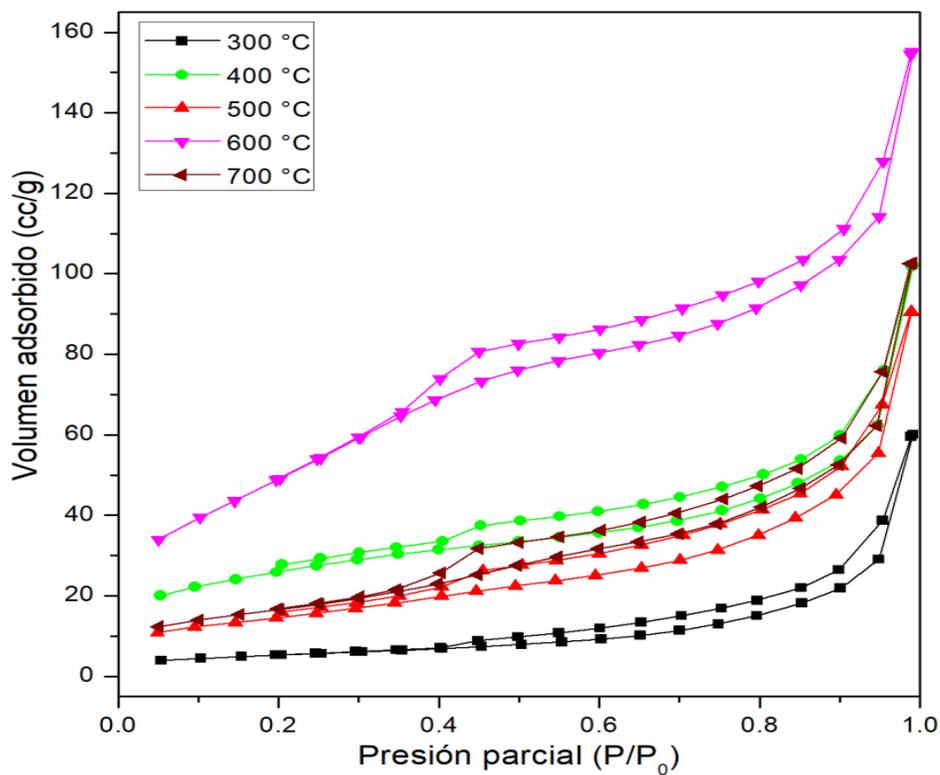


Fig. 23 Isothermas de adsorción de N₂ muestras calcinadas de 300-700 °C.

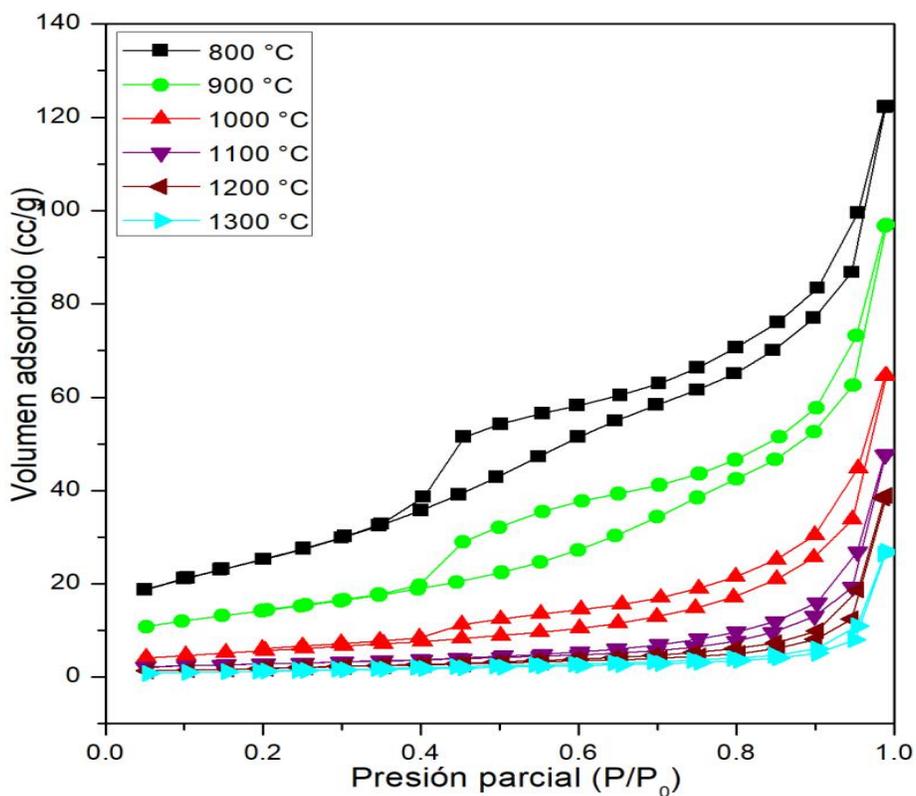


Fig. 24 Isothermas de adsorción de N₂ muestras calcinadas de 800-1300 °C.



3.1.5 Análisis microestructural

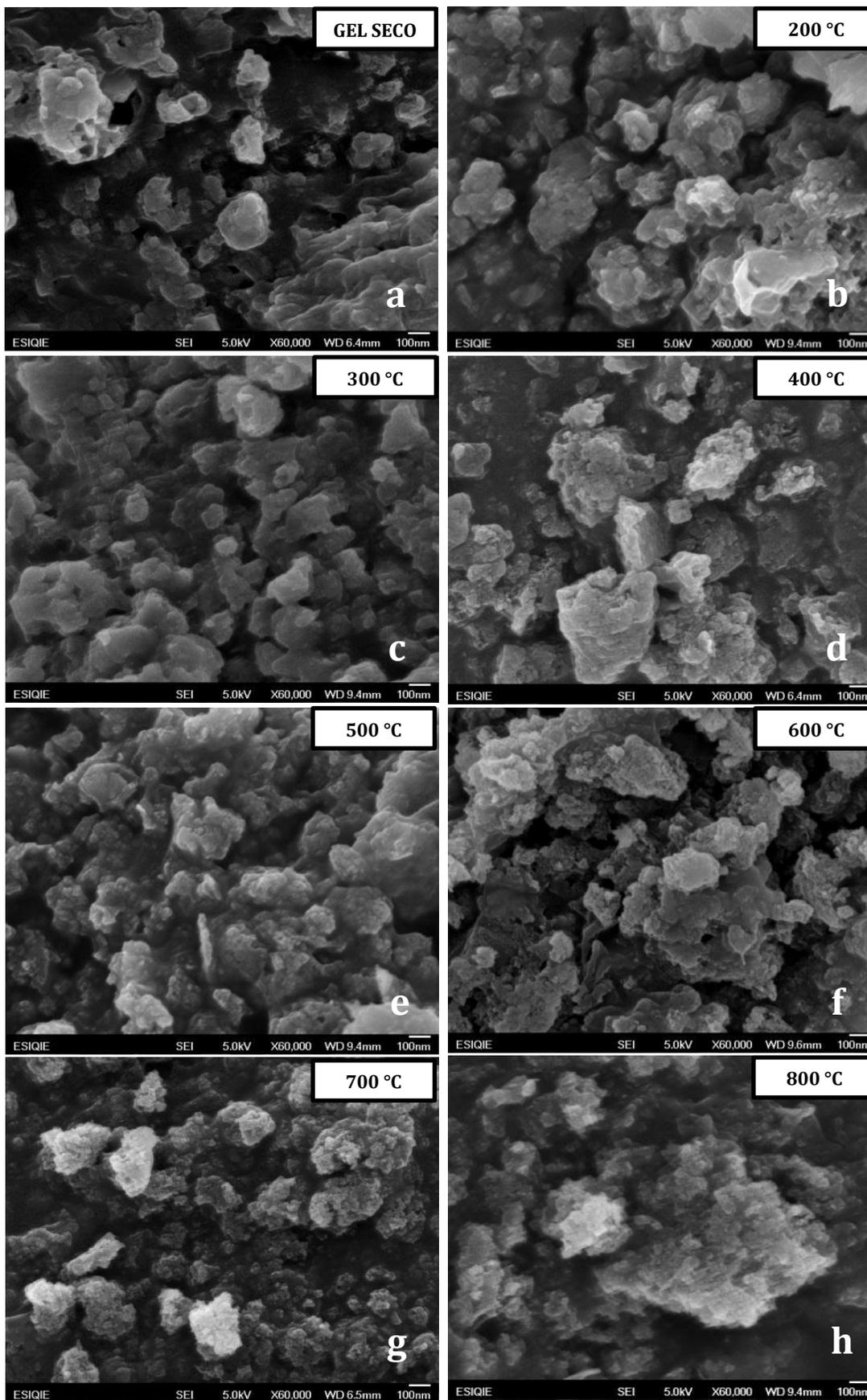
Las micrografías MEB de alta resolución de los polvos gel y tratados térmicamente desde 200 °C hasta 1300 °C son mostradas en la figura 25, desde la 25 a) hasta la 25 m). La fig. 25 a) muestra la micrografía del gel seco, este polvo se encuentra en forma de aglomerados con tamaños de alrededor de 100 nm, se observa que la superficie es porosa y rugosa.

Desde los 200 °C la textura de las partículas presenta cambios y esto se ve reflejado con mayor definición con el aumento de la temperatura, estos cambios son provocados por la pérdida de -OH y H₂O de adsorción del gel seco al evaporarse, lo cual provoca mayor porosidad en la superficie.

Los polvos calcinados arriba de 300 °C hasta 900 °C no presentan mayor cambio en la morfología, las partículas se encuentran en aglomerados con tamaños de alrededor de los 200 nm. Posteriormente desde los 900 °C las partículas comienzan a coalescer por el efecto del crecimiento de partículas por el sinterizado [60].

Las figuras 25 j) ,k) y l) muestran que a temperaturas arriba de 900 °C el polvo de MgAl₂O₄ cristalino comienza a sinterizarse, las partículas de espinela se unen, crecen y forman aglomerados de alrededor de 300 nm de forma esférica. En la fig. 25 l) se observan partículas de espinela de magnesio sinterizadas que corresponden a la muestra calcinada a 1200 °C.

La fig. 25 m) es la muestra calcinada a 1300 °C, donde se observan partículas de MgAl₂O₄ esféricas sinterizadas donde cada grano está sinterizado al otro, aun así se distingue el límite de cada grano dejando una porosidad muy baja debido a la densificación.



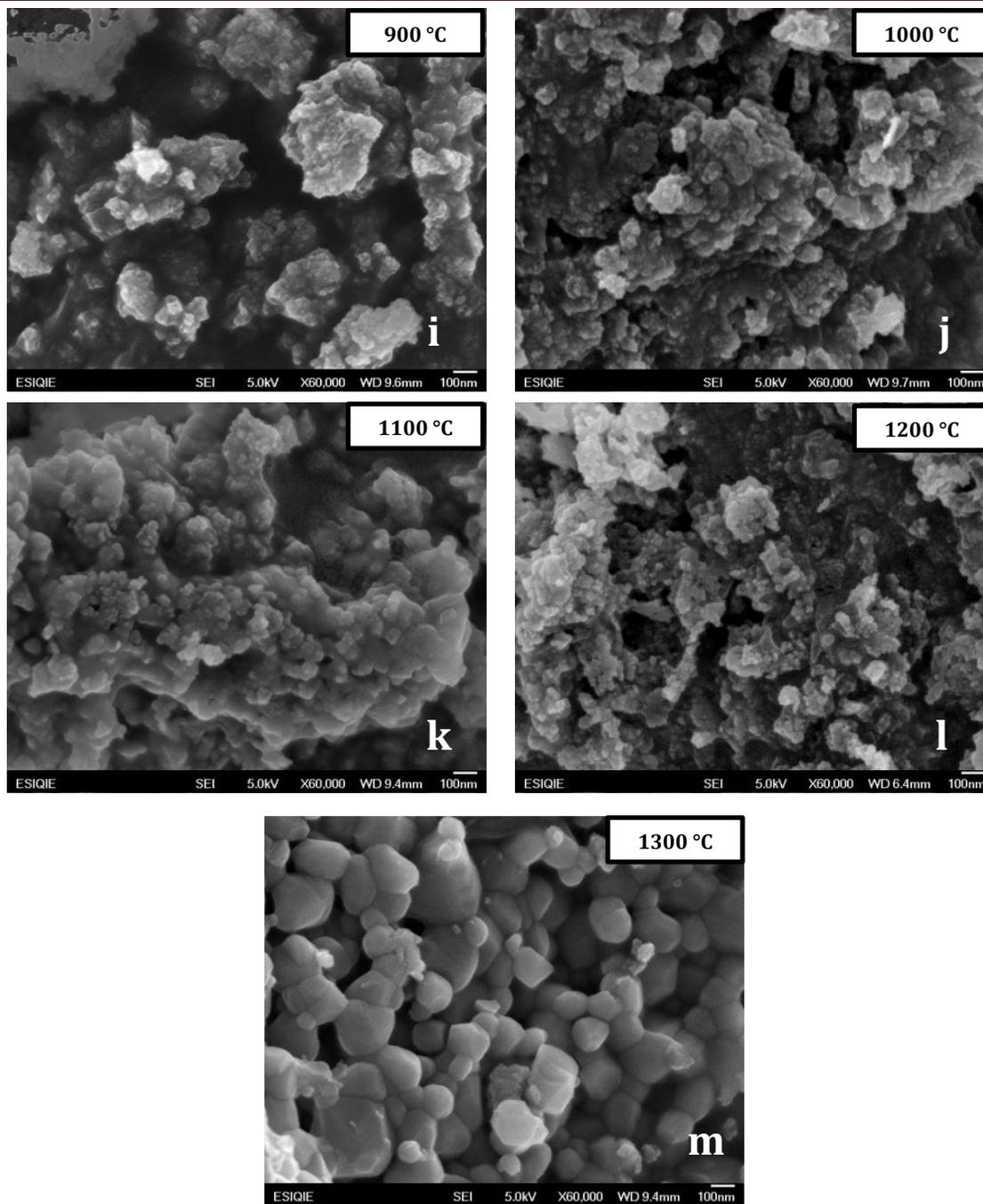


Fig. 25 Evolución micro estructural de los polvos de espinela a) gel seco, b) 200 °, c) 300°C, d) 400°C, e) 500 °C, e) 600 °C, f) 700 °C, h) 800 °C, i) 900 °C, j) 1000 °C, k) 1100 °C, l) 1200 °C y m) 1300 °C.

3.1.6 Análisis Microestructural por Microscopía Electrónica de Transmisión de Alta Resolución (MET-AR)

Las micrografías de microscopía electrónica de transmisión de alta resolución se muestran en la Figura 26. Se aprecian regiones de MgAl_2O_4 cristalino, el plano cristalográfico medido coincide con el (111) reportado en los resultados DRX de acuerdo a la carta (JCPDS 98-003-1374), la distancia interplanar es de 4.58 \AA , en la muestra se observan diferentes regiones cristalinas pertenecientes a la fase espinela, los polvos corresponden a los tratados térmicamente a $800 \text{ }^\circ\text{C}$, la fig. 26 a) muestra que las partículas se encuentran en forma de aglomerados de alrededor de 20 nm .

La fig. 27 a) muestra partículas de espinela aglomeradas y sinterizadas, los polvos corresponden a la muestra calcinada a $1200 \text{ }^\circ\text{C}$ mientras que en la fig. 27 b) se aprecian zonas cristalinas, la distancia interplanar es de 2.44 \AA y pertenece al plano cristalográfico (311) que coincide con lo reportado en los resultados DRX mostrados en la síntesis de espinela sin sembrado de partículas, donde el plano (311) es uno de los de mayor intensidad en la muestra.

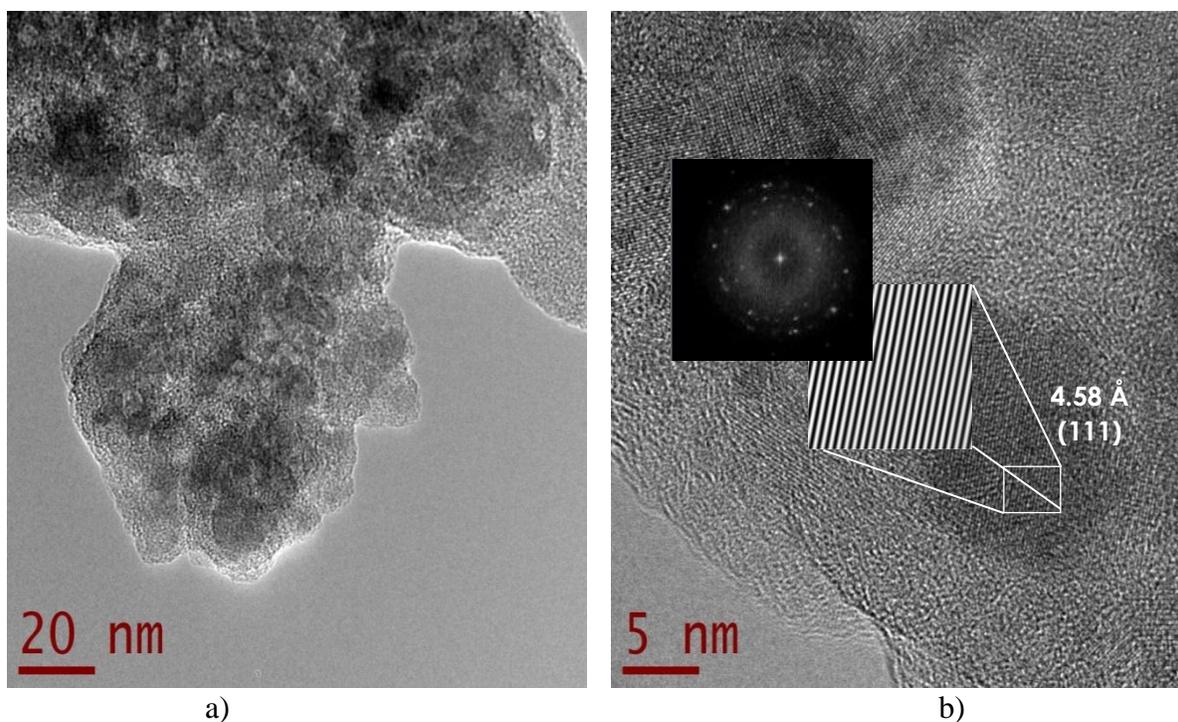


Fig. 26 Imágenes TEM del polvo espinela calcinado a $800 \text{ }^\circ\text{C}$.

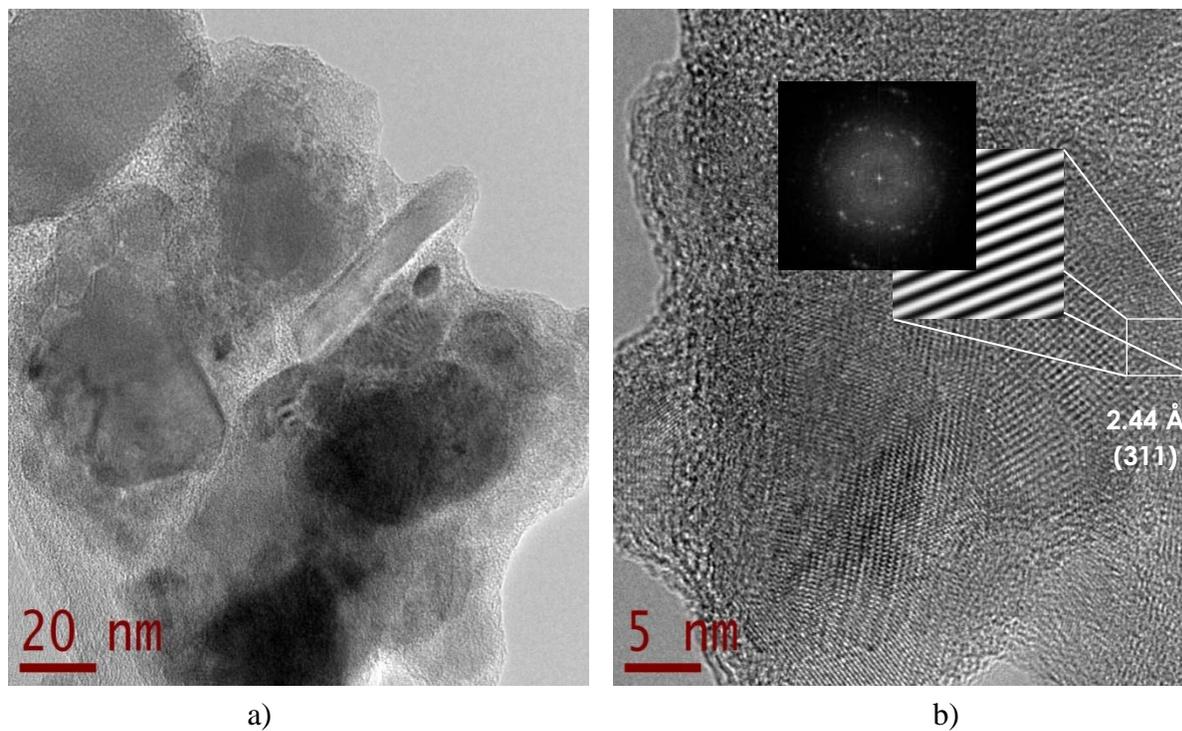


Fig. 27 Imágenes TEM del polvo de espinela calcinado a 1200 °C.



3.2 Obtención de polvos de alúmina

Polvos de alúmina se sintetizaron por la técnica sol-gel y los polvos secos fueron calcinados desde 200 °C hasta los 1300 °C, el objetivo fue seguir la evolución estructural de los polvos precursores, las fases que se presentan cuando no está presente el nitrato de magnesio, y de esta manera estudiar la descomposición de los mismos. La intención de estos experimentos es obtener evidencia experimental de la secuencia de transformación de la bohemita en alúmina- α durante el calentamiento que pudiera ayudar a elucidar si estas transformaciones ocurren durante la calcinación de la mezcla de bohemita- $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ que se obtiene por el proceso sol-gel y que conduce a la formación de espinela, es decir tratar de determinar la posible ruta de interacción entre los cationes de Al^{+3} y Mg^{+2} en los geles precursores de espinela.

3.2.1 Análisis estructural de la alúmina por difracción de rayos X

Los difractogramas del gel seco y del polvo calcinado a 200 °C se presentan en la Figura 28, y los de los polvos calcinados desde 300 °C a 700 °C se muestran en la Figura 29. El gel seco está compuesto de la fase bohemita (AlOOH) (JCPD 98-009-3730), los picos a 28.01°, 38.32°, 49.30°, 64.81°, 71.43° que corresponden a los planos (120), (031), (200), (002) y (251) respectivamente de la bohemita confirman la presencia de este compuesto [50]. Con el aumento en la temperatura de tratamiento, la bohemita se descompone perdiendo OH y forma alúmina gamma, las primeras trazas de esta fase aparecen a partir de los 300 °C y esta fase se mantiene hasta los 800°C.

La Figura 29 muestra que desde los 800 °C se mantiene la estructura de la alúmina gamma. Con el aumento de la temperatura comienzan a aparecer las primeras trazas de alúmina \square (JCPD 00-86-1410) a partir de 900 °C y a 1000 °C prácticamente sólo existe $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-}\theta$. Conforme aumenta la temperatura, desde los 1100 °C la $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-}\square$ se transforma en $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-}\alpha$. A 1200 °C y 1300 °C se observa un polvo compuesto totalmente de alúmina alfa. Este comportamiento de transformación de la bohemita hasta la alúmina alfa corresponde al mecanismo de evolución estructural de las alúminas de transición reportados en trabajos similares [62].

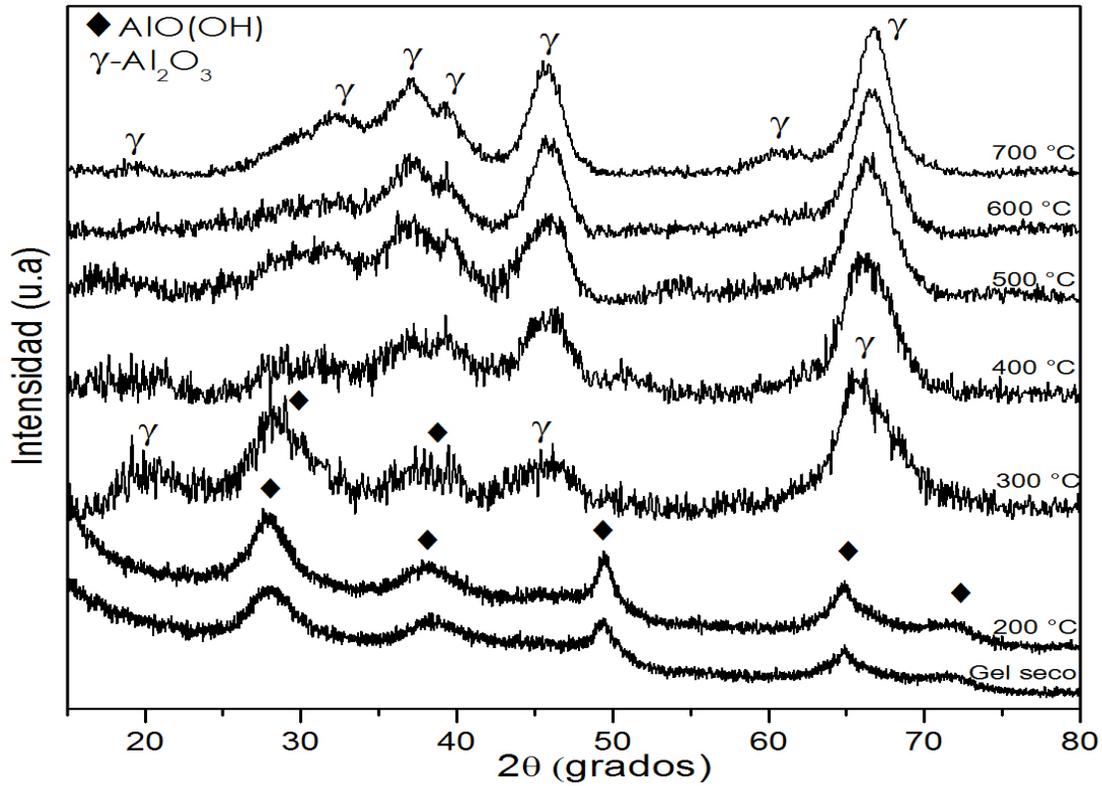


Fig. 28 Difractograma del gel seco y calcinado desde 200 hasta 700 °C.

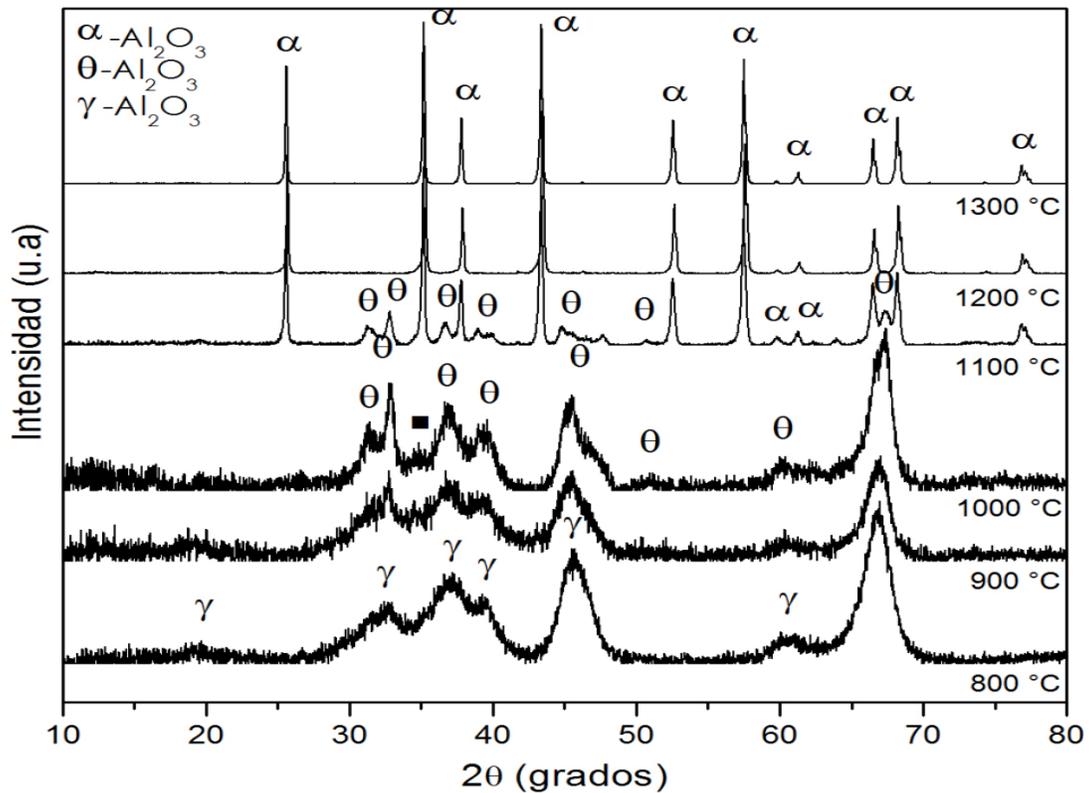
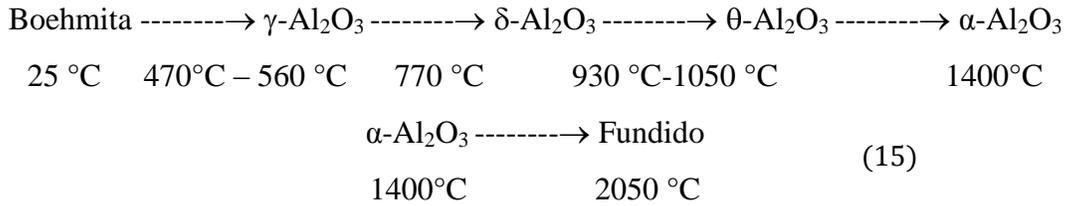


Fig. 29 Difractograma de los polvos de alúmina calcinados desde 800 hasta 1300 °C.



En la Figura 29 a 1300 °C se observa la alúmina alfa totalmente cristalina, esta transición de alúminas desde la descomposición de boehmita ha sido reportada en diferentes trabajos. Wefers and Misra [63] presentaron las siguientes temperaturas de transición de las alúminas en los tratamientos térmicos de boehmita.



La fig. 30 muestra la transición de formación de las alúminas por descomposición de boehmita AlOOH , esta ruta es la que se sigue para la formación de alúmina alfa mediante el proceso sol-gel usado en esta experimentación.

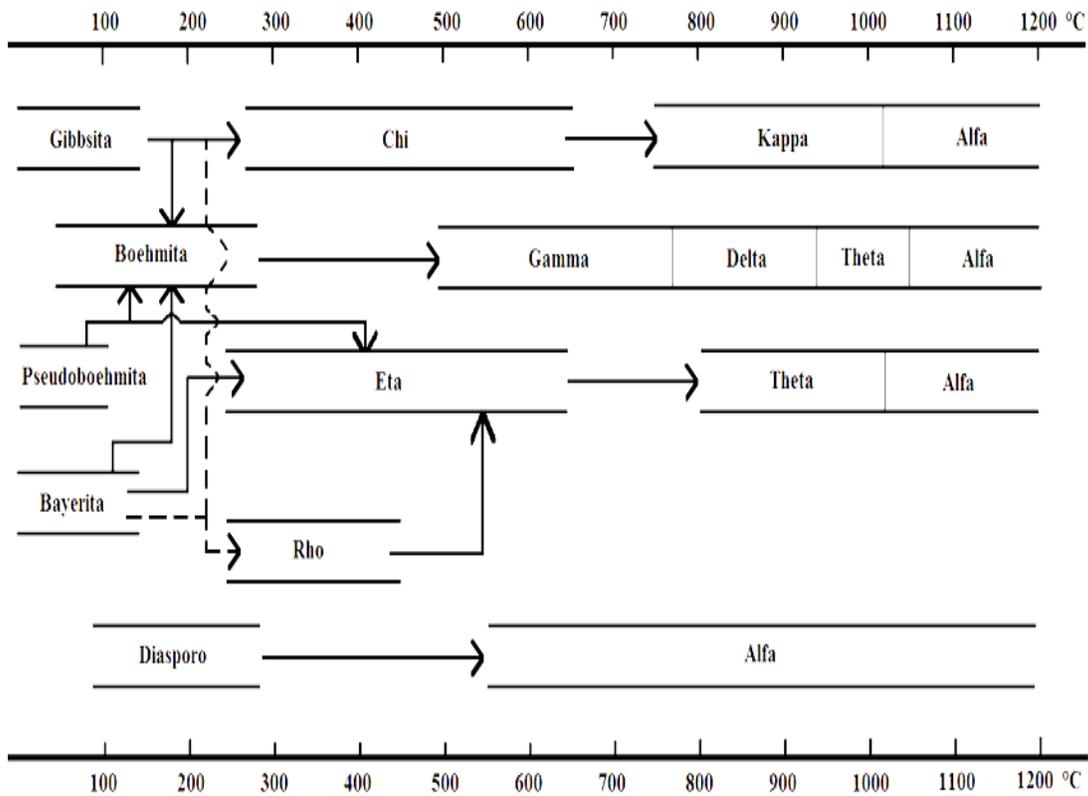
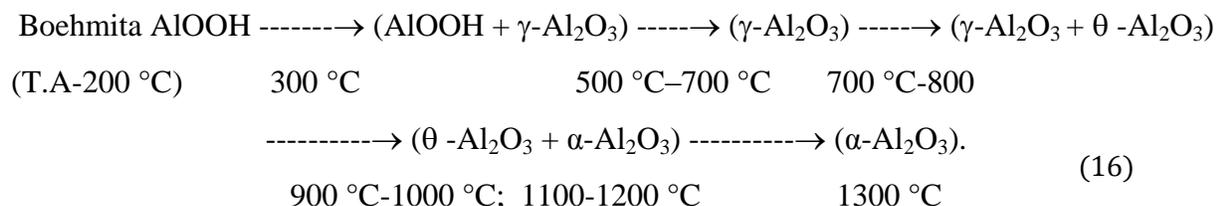


Fig. 30 Modelo de transición de las alúminas con el aumento de la temperatura.



La transformación de la alúmina para este trabajo se describe mediante la secuencia en la siguiente reacción.



3.2.2 Análisis por infrarrojo con transformada de Fourier (FT-IR) de los polvos de alúmina

La figura 31 muestra los espectros FT-IR en los intervalos de número de onda ($4000\text{-}400\text{ cm}^{-1}$) del gel seco, tratado a $200\text{ } ^\circ\text{C}$ y el seguimiento al aumentar la temperatura de calcinación hasta los $700\text{ } ^\circ\text{C}$. Las bandas presentes en el intervalo de $3555\text{ a } 3271\text{ cm}^{-1}$ corresponden a la vibración del (-OH) por la presencia de H_2O y residuos de alcohol en el gel seco. Con el aumento de la temperatura de calcinación de los polvos por arriba de $200\text{ } ^\circ\text{C}$ ya no se presentan estas bandas ya que desaparecen por la evaporación de OH; las bandas entre $2974\text{ a } 1970\text{ cm}^{-1}$ corresponden a la vibración de los enlaces Al-O y estas muestran un crecimiento con el incremento de la temperatura de calcinación, esto se debe por la formación de la alúmina, las bandas localizadas entre $1065\text{ y } 464\text{ cm}^{-1}$ pertenecen a la vibración del AlO_4 y AlO_6 respectivamente [64].

Los espectros FT-IR de los polvos calcinados de $800\text{ } ^\circ\text{C}$ a $1300\text{ } ^\circ\text{C}$ se muestran en la Figura 32. Como se mencionó anteriormente, las bandas entre $2974\text{ y } 2900\text{ cm}^{-1}$ pertenecen a la vibración de los enlaces Al-O, ya que las vibraciones muestran un incremento con el aumento de la temperatura de calcinación desde los 800 hasta los $1300\text{ } ^\circ\text{C}$. Las bandas localizadas en el intervalo de $1375\text{ a } 512\text{ cm}^{-1}$ pertenecen a la vibración de los octaedros AlO_6 y tetraedros AlO_4 de la alúmina [65]. Estas vibraciones se observan desde los $800\text{ } ^\circ\text{C}$ y permanecen hasta los $1300\text{ } ^\circ\text{C}$, los espectros no muestran gran cambio son muy similares desde los $800\text{ } ^\circ\text{C}$ hasta los $1300\text{ } ^\circ\text{C}$.

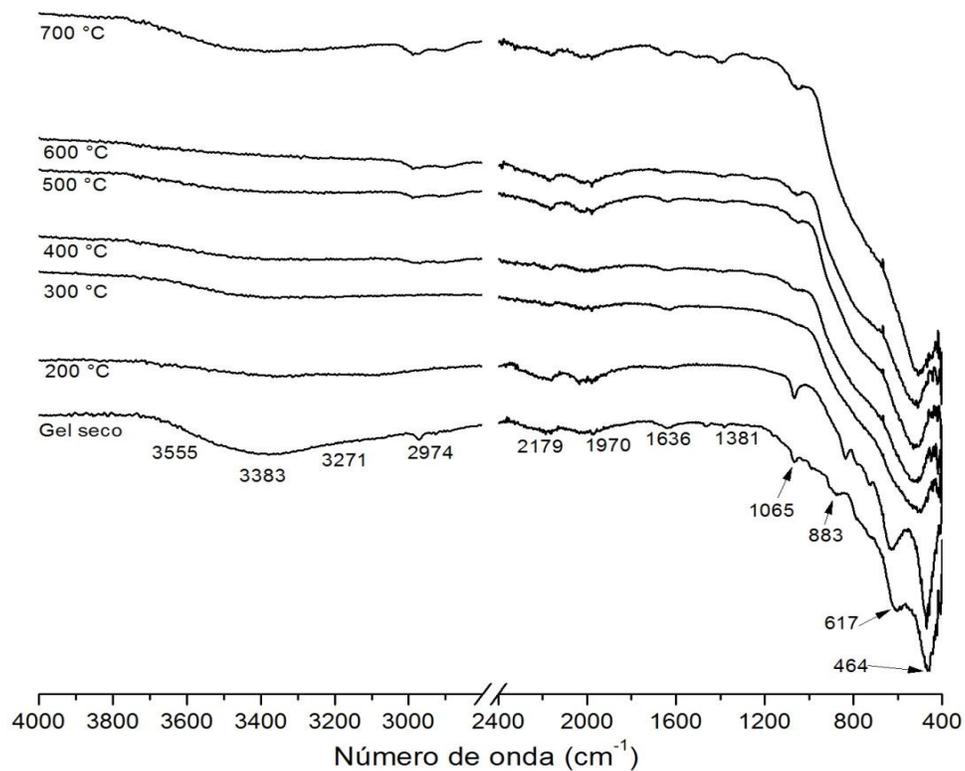


Fig. 31 Espectro FT-IR del gel seco hasta el calcinado a 700°C de los polvos de alúmina.

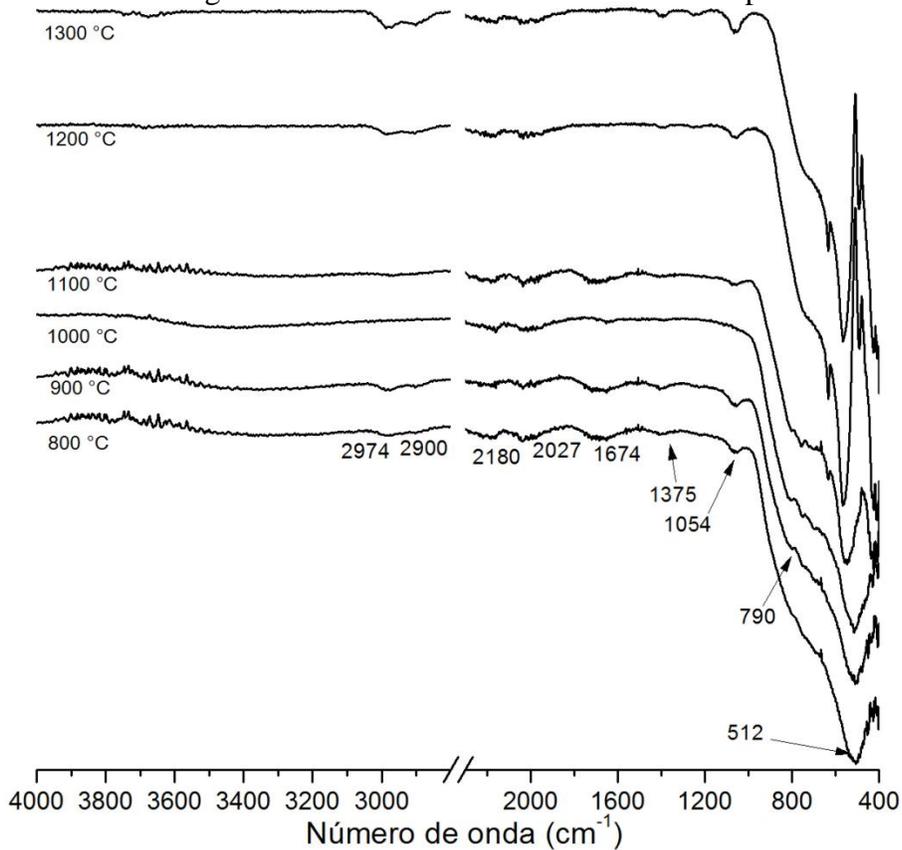


Fig. 32 Espectro FT-IR de los polvos calcinados desde 800°C hasta 1300 °C.



3.2.3 Análisis Termogravimétrico (TG) y Térmico Diferencial (ATD)

La curva de termogravimetría (TG) y su derivada (DTG) del gel precursor de alúmina se muestra en la Figura 33. Los primeros eventos de pérdida de masa que ocurren desde los 122 °C hasta los 238 °C se deben a la pérdida de grupos (-OH) de la bohemita y agua de adsorción como se observa en los espectros FT-IR (Figura 31). Posteriormente, la curva DTG muestra dos eventos entre 325 y 410 °C, esto es debido a que los OH en la estructura de la bohemita siguen evaporándose, posteriormente alrededor de los 600 °C se presenta una pérdida de masa que se puede atribuir a la formación de la alúmina gamma como se mostró en los resultados por DRX de los experimentos con alúmina. A partir de los 870 °C la muestra no presenta pérdida de masa y el peso se mantiene constante, la pérdida de peso total de la muestra representa un 40 % del peso total.

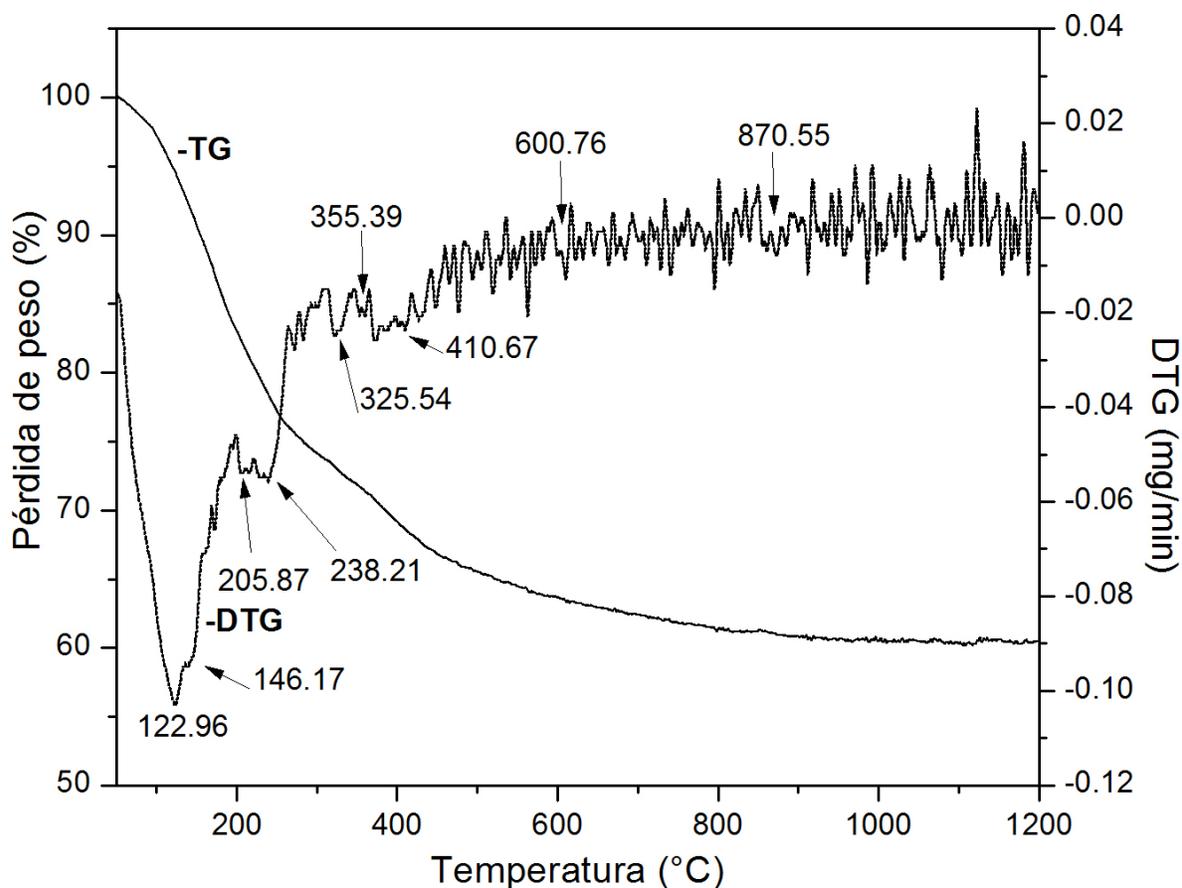


Fig. 33 Curvas TG-DTG del gel precursor de Al_2O_3 .



La curva ATD (Figura 34) muestra eventos endotérmicos a 119 °C, 164 °C y 236 °C que corresponden a la evaporación de agua de estructura perteneciente al AlOOH, a 300 °C se presenta un pico que se atribuye a la formación de la alúmina gamma por la descomposición de AlOOH, posteriormente a 418 °C aparece un hombro que corresponde a la cristalización de la alúmina gamma como se reporta en trabajos similares [66]. A partir de los 400 °C no existen cambios significativos, todos los eventos corresponden al crecimiento de la alúmina gamma, hasta los 1022 °C aparece un pico que se atribuye a la formación de la alúmina teta [58 67] y posteriormente a 1200 °C a la formación de la alúmina alfa, como se observa en el patrón DRX de la (Figura 29) donde a temperaturas de 1200 °C todo el material corresponde a alúmina alfa cristalizada.

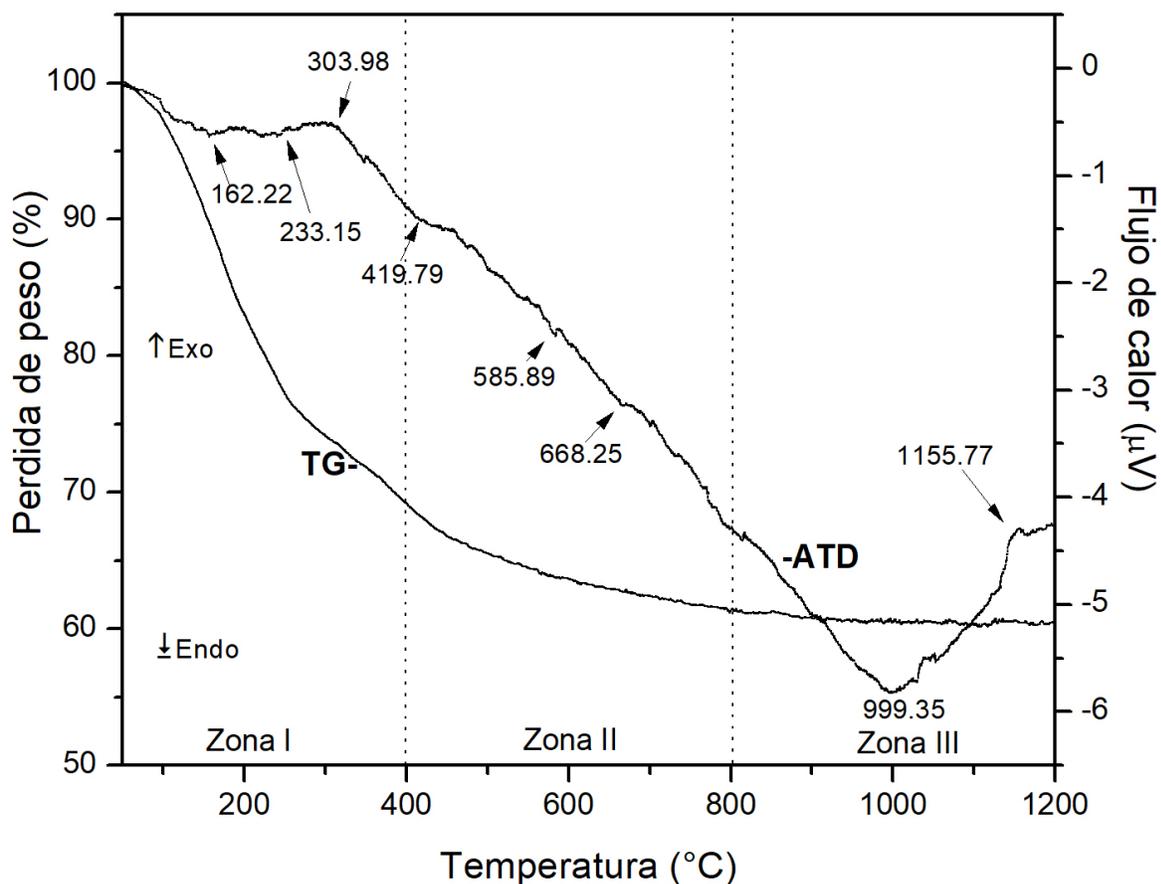


Fig. 34 Curvas TG-DTA del gel precursor de Al₂O₃.



3.2.4 Evolución microestructural de los polvos de alúmina

La fig. 35 muestra las isotermas de adsorción de N_2 de los polvos de boehmita y alúmina calcinados desde 300 °C a 700 °C y la fig. 36 muestra los resultados obtenidos de las muestras calcinadas de 800°C hasta 1300 °C.

Las isotermas pueden ser clasificadas como tipo IV y III según la clasificación de la IUPAC para materiales meso porosos [60], es posible observar que la boehmita a 300 °C presenta porosidad por la forma de la isoterma tipo IV, el área superficial es de 670.706 m²/g. Normalmente con el aumento de la temperatura la porosidad disminuye, los poros se cierran y las partículas coalescen.

De acuerdo a los resultados los polvos calcinados desde 300 °C hasta 700 °C presentan una disminución en el área superficial, los polvos a 700 °C tienen un área superficial de 384.074 m²/g esto corresponde a una disminución del área superficial en un 57 % con respecto a los polvos calcinados a 300 °C, la disminución de la porosidad puede ser atribuida a la pérdida de -OH y H₂O como se mostró en los espectros FT-IR de las (Figuras 31 y 32).

La disminución de porosidad y área superficial también puede ser provocada por el cierre de poros durante la calcinación los valores de área superficial obtenidos por el método sol-gel son congruentes con los reportados en trabajos similares, Abbas A. Khaleel and Kenneth J. Klabunde [68] quienes reportaron valores de 649 m²/g para alúminas obtenidas usando precursores organometálicos como trisecbutóxido de aluminio y temperaturas de calcinación de 300 °C, estos valores son muy similares a los obtenidos durante la síntesis de alúmina mediante el proceso sol-gel en este trabajo.

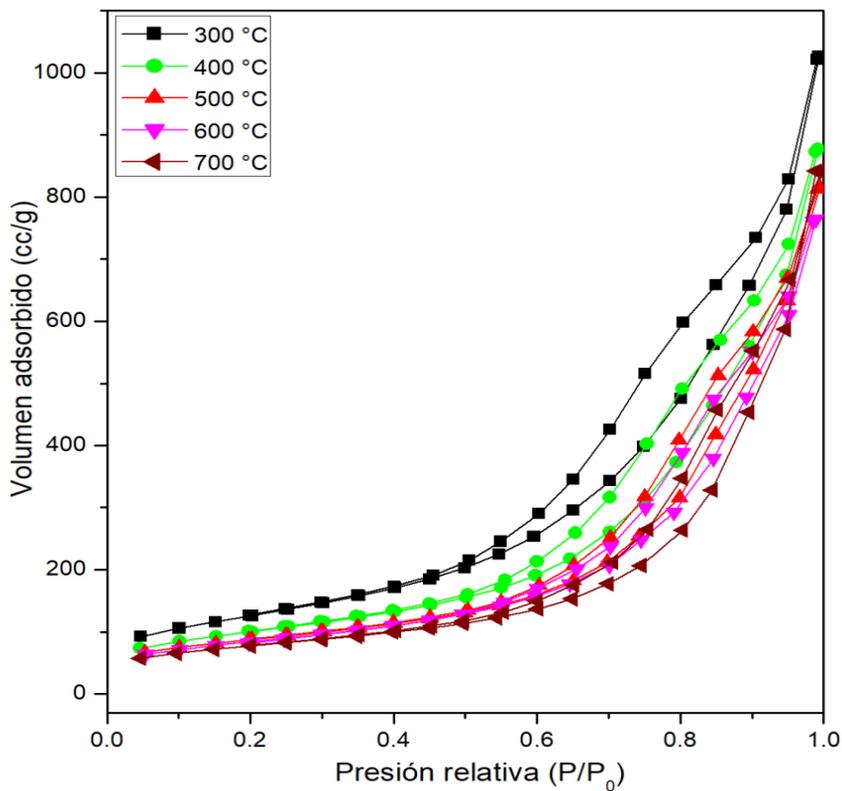


Fig. 35 Isothermas de adsorción de N₂ muestra de alúmina calcinada de 300 a 700 °C.

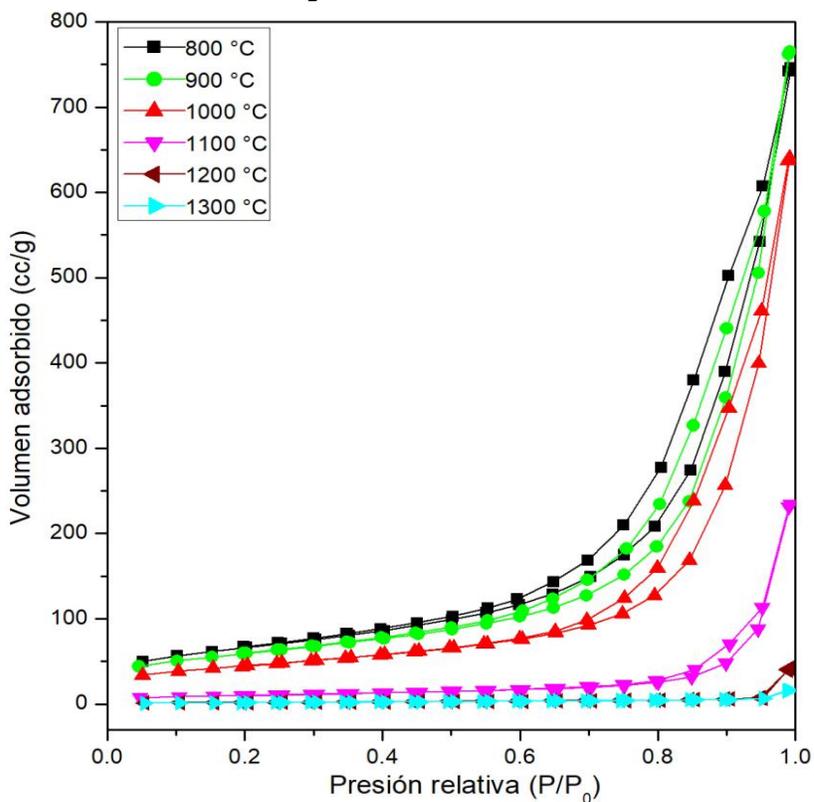


Fig. 36 Isothermas de adsorción de N₂ muestra de alúmina calcinada de 800 a 1300 °C.



Desde los 800 °C (Figura 36) se observa un cambio en la isoterma de adsorción de N₂ donde pasa de ser una isoterma tipo IV para las temperaturas por debajo de 800 °C a ser una isoterma tipo II esta clase de isoterma es característica de sólidos no-porosos o de adsorbentes macroporosos, todo se debe al cierre de poros por la densificación del polvo.

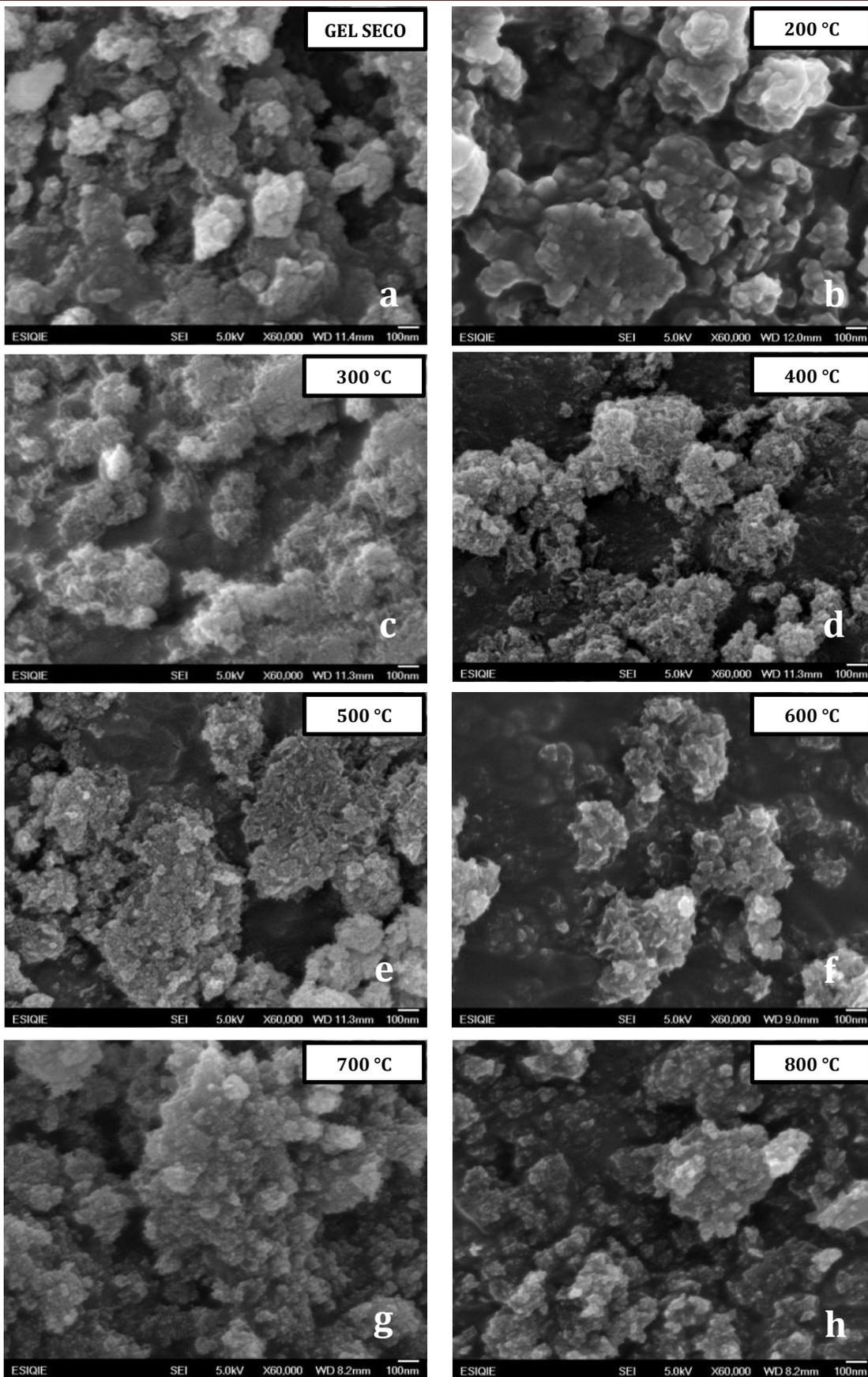
El área superficial sigue disminuyendo con respecto a los polvos calcinados a menor temperatura, el área superficial de los polvos calcinados a 800 °C es de 317.632 m²/g y con el incremento de la temperatura los poros se cierran, las partículas coalescen, crecen y el volumen adsorbido disminuye, el área superficial de los polvos tratados a 1300 °C es de 3.856 m²/g lo que representa una disminución del 99.42 % con respecto a los polvos calcinados a 300 °C

3.2.5 Análisis de la evolución microestructural de la alúmina

La Figura 37 muestra las micrografías del gel seco y de los polvos calcinados a diferentes temperaturas desde 200 °C hasta los 1300 °C.

El gel seco se encuentra en forma de aglomerados en forma de esferoides con tamaños de alrededor de 350 nm, la superficie del polvo es rugosa. Con el aumento de la temperatura de calcinación los polvos no muestran cambios microestructurales significativos, la superficie se mantiene porosa desde 300 °C (Figura 37.b) hasta 700 °C (Figura 37 h).

Por otro lado a partir de 800 °C y 900 °C (Figura 37 i) las partículas comienzan a sinterizarse, la porosidad se reduce, la superficie de las partículas comienza a tornarse regular e inicia la coalescencia de partículas, a temperaturas de 1000 °C hasta los 1200 °C las partículas comienzan a deformarse presentando un alargamiento por la coalescencia y también presentan crecimiento de las partículas, el tamaño de las partículas es de alrededor 300 nm. Los polvos tratados térmicamente a 1300 °C se encuentran sinterizados completamente y presentan una morfología alargada, debido al crecimiento de las partículas por el sinterizado.



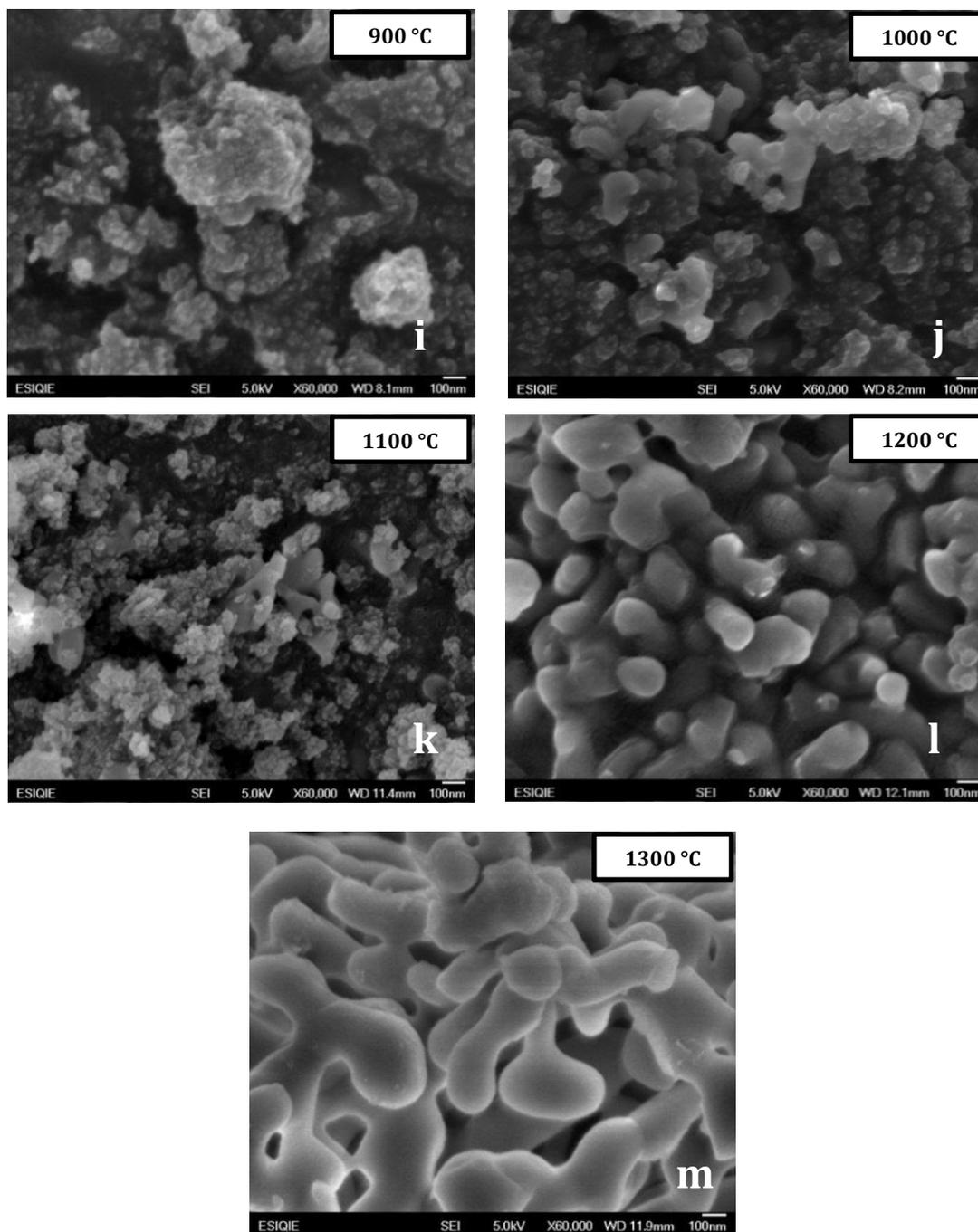


Fig. 37 Evolución micro estructural de los polvos de alúmina a) gel seco, b) 200 °, c) 300°C, d) 400°C, e) 500 °C, e) 600 °C, f) 700 °C, h) 800 °C, i) 900 °C, j) 1000 °C, k) 1100 °C, l) 1200 °C y m) 1300 °C.



3.3 Propuesta de Mecanismo de formación de $MgAl_2O_4$ en los polvos precursores

Con base en los resultados que se presentaron en las secciones 3.1 y 3.2, en esta sección se elaborará una propuesta del mecanismo de reacción de la formación de espinela de magnesio a través del método sol-gel utilizando tri-secbutóxido de aluminio y nitrato de magnesio como fuentes de los cationes Al^{3+} y Mg^{2+} , mediante el cual se obtiene una mezcla íntima de bohemita y nitrato de magnesio que reaccionan por calentamiento. La principal duda respecto al posible mecanismo de reacción reside en la forma en que la bohemita interviene en la reacción, ya que se visualizan dos posibles vías, una de ellas consiste en la descomposición de la bohemita para dar alúmina γ que enseguida reacciona con los cationes de Mg^{2+} , en tanto que la segunda vía posible consiste en la reacción directa entre la bohemita y el nitrato de magnesio para formar una espinela defectuosa.

Como se mostró en la secuencia de DRX de la Figura 15, el gel precursor de la espinela $MgAl_2O_4$ está conformado por una mezcla de $AlOOH$ y $Mg(NO_3)_2$, la reacción de estos dos compuestos al aumentar la temperatura de calcinación promueve la formación de la espinela de magnesio. La descomposición del $AlOOH$ puro comienza desde los $200\text{ }^\circ\text{C}$, según los resultados de los experimentos de alúmina, las primeras trazas de $Al_2O_3-\gamma$ aparecen a temperaturas de $300\text{ }^\circ\text{C}$, tal como se ve en la Figura 16, la cual tiene una estructura FCC, un posible mecanismo de reacción sería que en el polvo sintetizado, los cationes de Mg^{+2} del $Mg(NO_3)_2$ migran a la red de la $Al_2O_3-\gamma$ cuando se aumenta la temperatura de calcinación, esto para formar una espinela de baja cristalinidad. La dificultad de este mecanismo es, por lo que esto no es concluyente, es que en los DRX de los polvos calcinados no hay evidencias de la fase de la $Al_2O_3-\gamma$.

Xinghua Su [51] sintetizó espinela mezclando bayerita con $MgSO_4$ donde al calentar la bayerita se descompone en bohemita y posteriormente en alúmina gamma alrededor de los $340\text{ }^\circ\text{C}$. La ruta de descomposición térmica de la bayerita estuvo dada por la siguiente reacción.

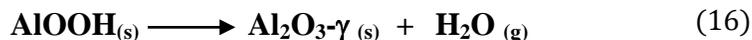


Alrededor de los $340\text{ }^\circ\text{C}$ apareció la fase $Al_2O_3-\gamma$

En este trabajo la formación de la $Al_2O_3-\gamma$ a partir de los $300\text{ }^\circ\text{C}$ sigue la ruta de transformación de las alúminas de transición desde la descomposición térmica de la bohemita



reportada en el DRX de los experimentos de síntesis de alúmina, la reacción de la formación de $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-}\gamma$ se describe de acuerdo a la siguiente reacción.



La segunda etapa de reacción sería la formación del MgAl_2O_4 , por medio de la reacción en estado sólido entre $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-}\gamma$ y $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$, esta reacción concuerda con la reportada por Zarazúa y col. donde la $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-}\gamma$ interactúa con los cationes de Mg^{+2} del nitrato para formar una espinela de baja cristalinidad, que al ser tratada térmicamente transforma finalmente en espinela totalmente cristalina.



Es posible que esta reacción ocurra desde temperaturas de 300 °C debido a la homogeneidad de la mezcla y la alta reactividad de la $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-}\gamma$. La reactividad se debe a los valores altos de área superficial, ya que el polvo calcinado a 300 °C de los polvos de $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-}\gamma$ tiene un área superficial de 670.706 m²/g, de acuerdo a los resultados de BET mostrados en la (Figura 35) altos valores de área superficial permiten mayor espacio y área de contacto entre los materiales para promover la reacción entre los compuestos de la mezcla, además que la similitud en la estructura de la alúmina gamma y MgAl_2O_4 permite que los cationes Mg^{+2} adquieran la coordinación octaédrica de manera más sencilla incorporándose a la red de la $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-}\gamma$ y por ende transformando de manera simultánea a espinela.

Los resultados DRX de la síntesis de espinela muestran la formación de las trazas de MgAl_2O_4 desde los 300 °C, desde esta temperatura hay una interacción entre los compuestos que conducen a la formación de espinela, la boehmita y el nitrato de magnesio reportado en el gel seco interactúan para la formación de la espinela.

Otra posible reacción para la formación de la fase espinela es la interacción directa de los compuestos sin la formación de fases intermedias como $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-}\gamma$ para que el nitrato pueda reaccionar, los resultados muestran que desde temperaturas muy bajas comienza la reacción de formación del MgAl_2O_4 , una posible reacción para la formación de la espinela será.





Esta reacción ocurre alrededor de los 300 °C, donde la boehmita reacciona en estado sólido con el nitrato de magnesio para formar la fase espinela, los OH se evaporan y los cationes de Mg^{+2} entran en la red para la formación de espinela de magnesio.

3.4 Obtención de espinela $MgAl_2O_4$ con 0.025 % de semillas

3.4.1 Análisis estructural por difracción de rayos X

En la Figura 38 se muestran los difractogramas de los polvos del gel seco y calcinado a 200 °C de los experimentos con sembrado de partículas de $MgAl_2O_4$ al 0.025 % peso.

Los picos del gel seco pertenecen a la mezcla de $Mg(NO_3)_2$ y $AlOOH$. El gel seco y el polvo calcinado no muestran cambios significativos respecto a los polvos obtenidos sin sembrado de partículas; las semillas no aparecen en el difractograma ya que la cantidad agregada es muy baja en este experimento.

En la Figura 39 se muestran los difractogramas de los polvos calcinados de 300 °C a 1300 °C. Desde los 300 °C se observan los primeros cambios y la influencia de las semillas de $MgAl_2O_4$, ya que se puede observar que nuevamente, desde los 300 °C aparecen las primeras trazas de espinela, y que los picos de DRX de esta fase presentan un incremento de intensidad en comparación con los experimentos de los polvos sin sembrado de partículas mostrados anteriormente. Los picos observados en 36.71° , 44.38° y 64.7° en 2θ corresponden a los planos cristalográficos de la espinela (311), (400), (440).

Con respecto a los polvos calcinados desde los 300 °C se observan los primeros cambios y la influencia de las semillas de $MgAl_2O_4$, (Figura 39) se puede observar que nuevamente a 300 °C aparecen las primeras trazas de espinela pero en este caso la fase presenta un incremento en la cristalinidad a comparación con los experimentos sin sembrado de partículas mostrados anteriormente, los picos observados en 36.71° , 44.38° y 64.7° en 2θ corresponden a los planos cristalográficos de la espinela (311), (400), (440).

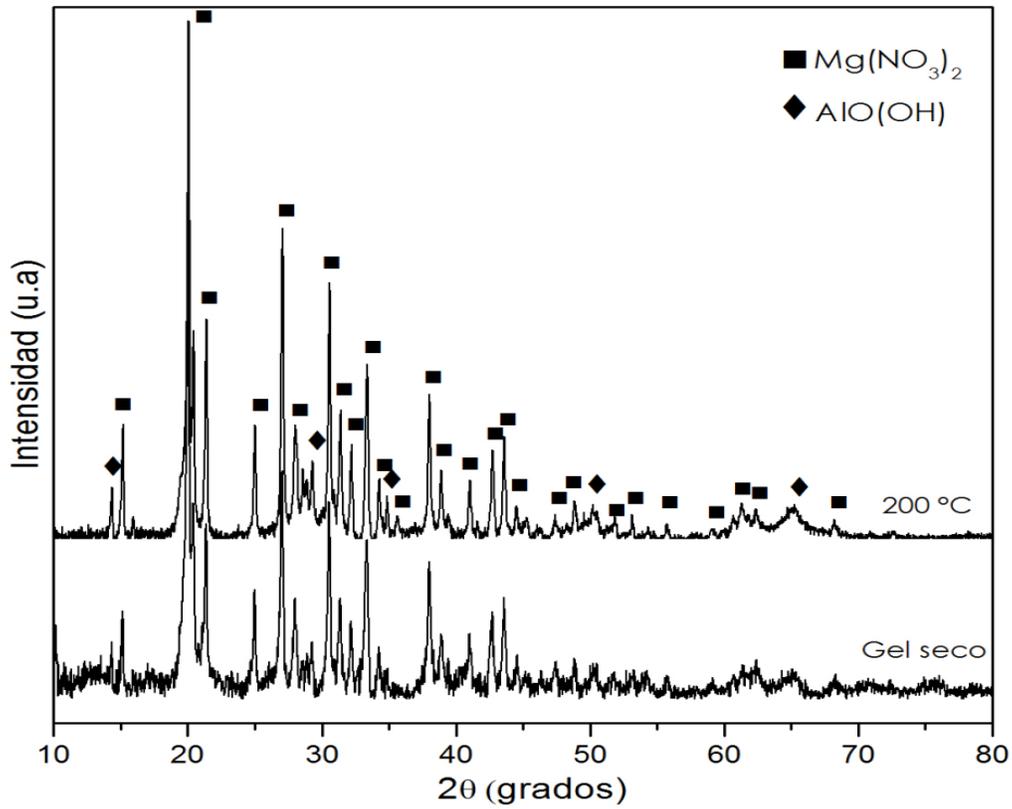


Fig. 38 Patrones de DRX del gel seco y tratado a 200 °C, polvos con 0.025 % de semillas.

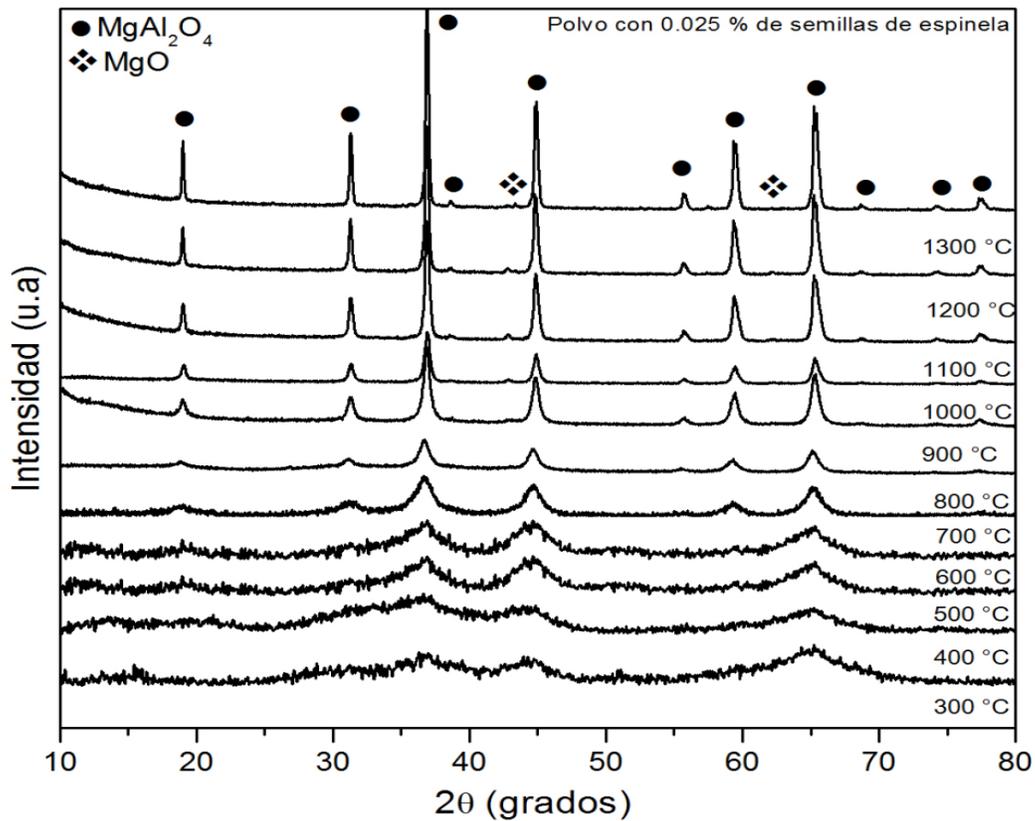


Fig. 39 Patrones DRX de los polvos con 0.025% de semillas calcinados de 800 C-1300 °C.



Es posible observar que las semillas promueven el crecimiento de la fase espinela desde una baja temperatura, de manera semejante a lo que se reporta en trabajos sobre el efecto del sembrado de partículas para la síntesis de $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-}\alpha$ [69], donde se ha encontrado que las semillas promueven el crecimiento a menor temperatura de las fases buscadas.

Con el aumento de la temperatura de calcinación, los picos característicos de la espinela se hacen más angostos y mejor definidos. Desde los 400 °C se observa como la fase se forma con mayor definición. La influencia más representativa del sembrado se observa desde los 700 °C, ya que a esta temperatura aparece una espinela cristalizada, este cambio significa una disminución de 100 °C en la obtención de la fase espinela, comparando los resultados con los polvos calcinados a 700 °C para el experimento sin semillas, ya que los polvos sin semillas muestran la formación de una espinela cristalizada a partir de los 800 °C.

El crecimiento de la fase espinela continúa con el aumento de la temperatura desde los 800 hasta los 1300 °C los polvos de MgAl_2O_4 presentan una cristalización y formación completa de la fase, picos de MgO se encuentran a 43.33 y 63.88 en 2θ que son atribuibles a la formación por nitrato de magnesio que no reacciono durante la calcinación de los polvos.

El crecimiento de la fase espinela continúa con el aumento de la temperatura. Desde los 800 °C hasta los 1300 °C los polvos de MgAl_2O_4 presentan una cristalización y formación completa de la fase. Picos de MgO aparecen a 43.33 y 63.88 en 2θ , que pueden atribuirse al exceso de Mg en el gel seco y este se encuentra disuelto en la espinela.

La Figura 40 muestra el efecto del incremento de la temperatura de calcinación en el tamaño de cristalita del aluminato de magnesio, que se calculó utilizando la ecuación de Scherrer tomando en cuenta los planos principales de este material (311), (400) y (440). Se observa que los valores incrementan en con respecto a la temperatura desde 800 °C hasta los 1200 °C. El incremento puede deberse al crecimiento de las partículas por la aglomeración de las mismas con la temperatura; cuando se alcanza la temperatura de 1300 °C se puede observar que hay un aumento considerable que se atribuye a la aglomeración de las partículas ya que a temperaturas tan altas como los 1300 °C el proceso de sinterización se lleva a cabo.



Los resultados son similares a los reportados en la síntesis de aluminato de magnesio por Marrakkar [71], donde los polvos calcinados por arriba de 1000 °C presentan un tamaño de cristallita alrededor de los 30 nm.

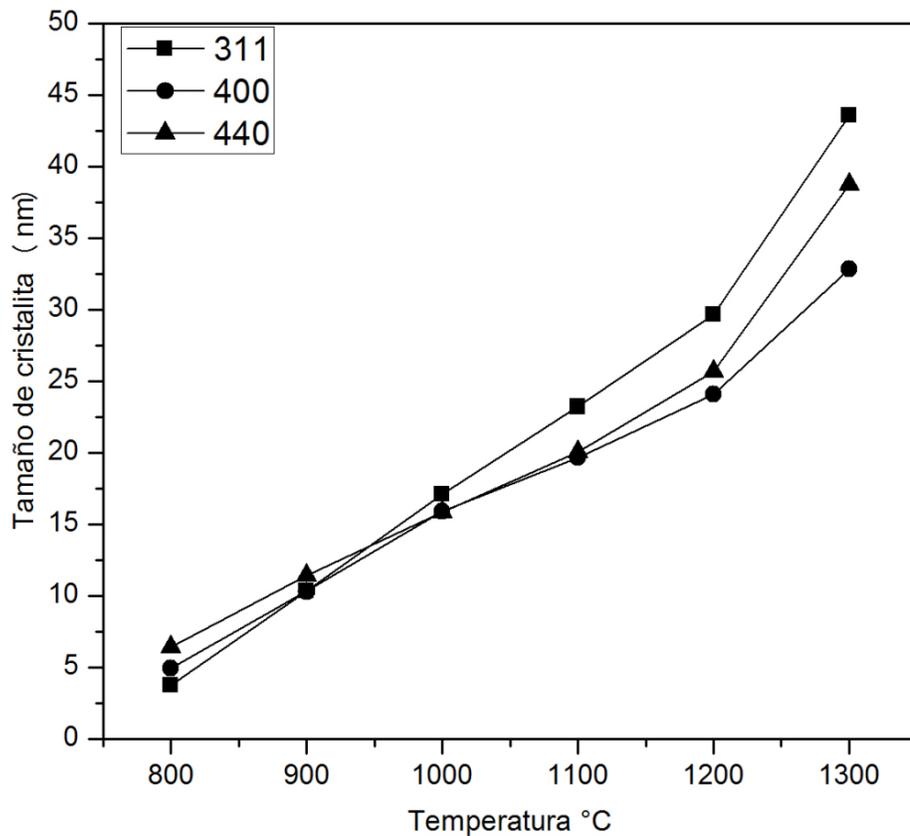


Fig. 40 Tamaño de cristallita de las principales direcciones del $MgAl_2O_4$ polvo con 0.025% de semillas.



3.4.2 Análisis FT-IR de los polvos con 0.025% de semillas

Las bandas en el rango de 800 a 400 cm^{-1} pertenecen a la vibración de los enlaces metálicos (M-O) que pertenecen al Al-O [72] y las vibraciones en el rango de 650 cm^{-1} a 500 cm^{-1} se atribuyen a la vibración de los enlaces Mg-O [73].

Los resultados de FT-IR para las muestras con sembrado al 0.025% del gel seco hasta el calcinado a 700 °C son mostrados en la Figura 41 en el intervalo de número de onda de 4000 cm^{-1} a 400 cm^{-1} . El gel precursor presenta las bandas características del agua de adsorción en 3560 cm^{-1} y 3230 cm^{-1} , es posible notar que con el incremento de la temperatura estas bandas desaparecen por la evaporación de los OH. Las bandas mostradas entre 1640 y 1644 cm^{-1} corresponden a las vibraciones de los OH de la bohemita, y estas desaparecen con el aumento de la temperatura de calcinación [55]. Como se mencionó anteriormente, los polvos con 0.025 % de semillas presentan un comportamiento muy similar a los polvos sintetizados sin semillas, el espectro FT-IR no muestra diferencias significativas.

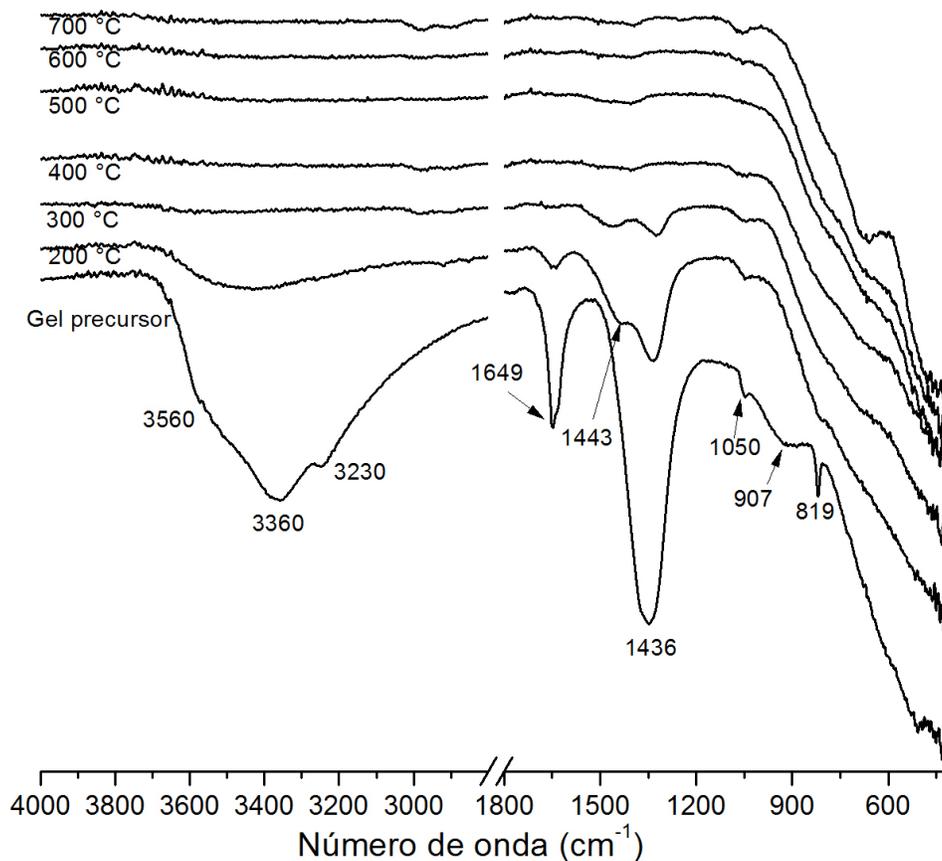


Fig. 41 Espectros FT-IR polvos MgAl_2O_4 del gel seco y calcinado hasta 700°C con 0.025% de semillas.



Los espectros FT-IR de los polvos calcinados desde los 800 °C hasta los 1300 °C son mostrados en la Figura 42, donde se muestran bandas entre 2983 y 2905 cm^{-1} que corresponden a las vibraciones de los enlaces metálicos de la espinela, estas bandas se hacen más visibles cuando aumenta la temperatura de calcinación. Con respecto a las bandas que aparecen en 1057 cm^{-1} , en 667 y en 476 cm^{-1} , las bandas pertenecen a la vibración de los enlaces metálicos AlO_6 en la estructura del MgAl_2O_4 .

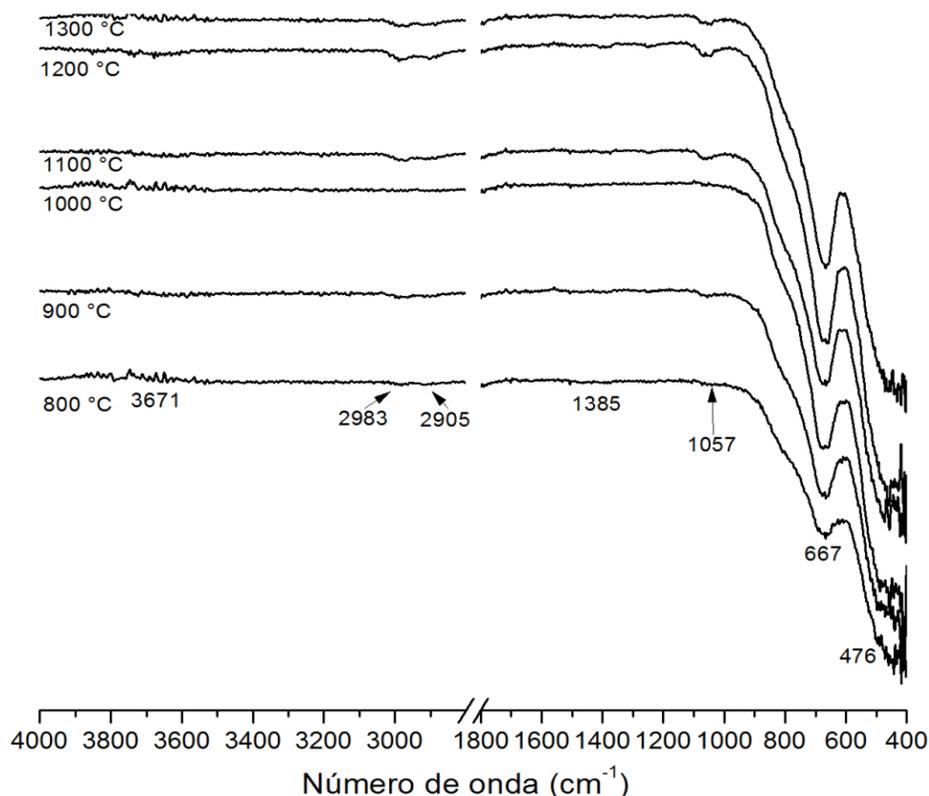


Fig. 42 Espectros FT-IR de los polvos con sembrado en 0.025% tratados de 800°C-1300 °C.

Tabla 11 Bandas de absorción de los polvos de espinela con 0.025 % de semillas.

Rango de frecuencia	Absorción	Grupo
4000-3000 cm^{-1}	3560 -3230 cm^{-1}	O-H
1700-1500 cm^{-1}	1640 -1644 cm^{-1}	O-H
1600-1300 cm^{-1}	1412 -1050 cm^{-1}	N-O
1000-400 cm^{-1}	891-476 cm^{-1}	M-O



3.4.3 Análisis térmico de los polvos de $MgAl_2O_4$ con 0.025 % de semillas

La curva TG-DTG es mostrada en la Figura 43. Como se observa, la pérdida de peso inicia alrededor de los 50 °C, y según la gráfica DTG de la derivada del TG, desde los 122 hasta 240 °C se muestran eventos de pérdida de peso, esto por la deshidratación de la muestra y la eliminación de -OH y H_2O de estructura de la bohemita, así como del agua de adsorción y residuo de alcoholes. Como se observa en las figuras de DRX y de FT-IR, el gel seco es una mezcla de $AlOOH$ y $Mg(NO_3)_2$ por lo cual, al aumentar la temperatura la materia volátil se evapora; alrededor de los 278 hasta 564 °C se observan eventos de pérdida de peso que corresponden a la evaporación de NO_x por la descomposición del nitrato de magnesio, esto se observa claramente en los espectros FT-IR del gel seco de los experimentos con 0.025 % de semillas. A partir de los 564 °C ya no existe más pérdida de peso significativa; el peso de la muestra se mantiene constante hasta los 1200 °C. La pérdida total de peso de la muestra es 38.29 % del peso inicial.

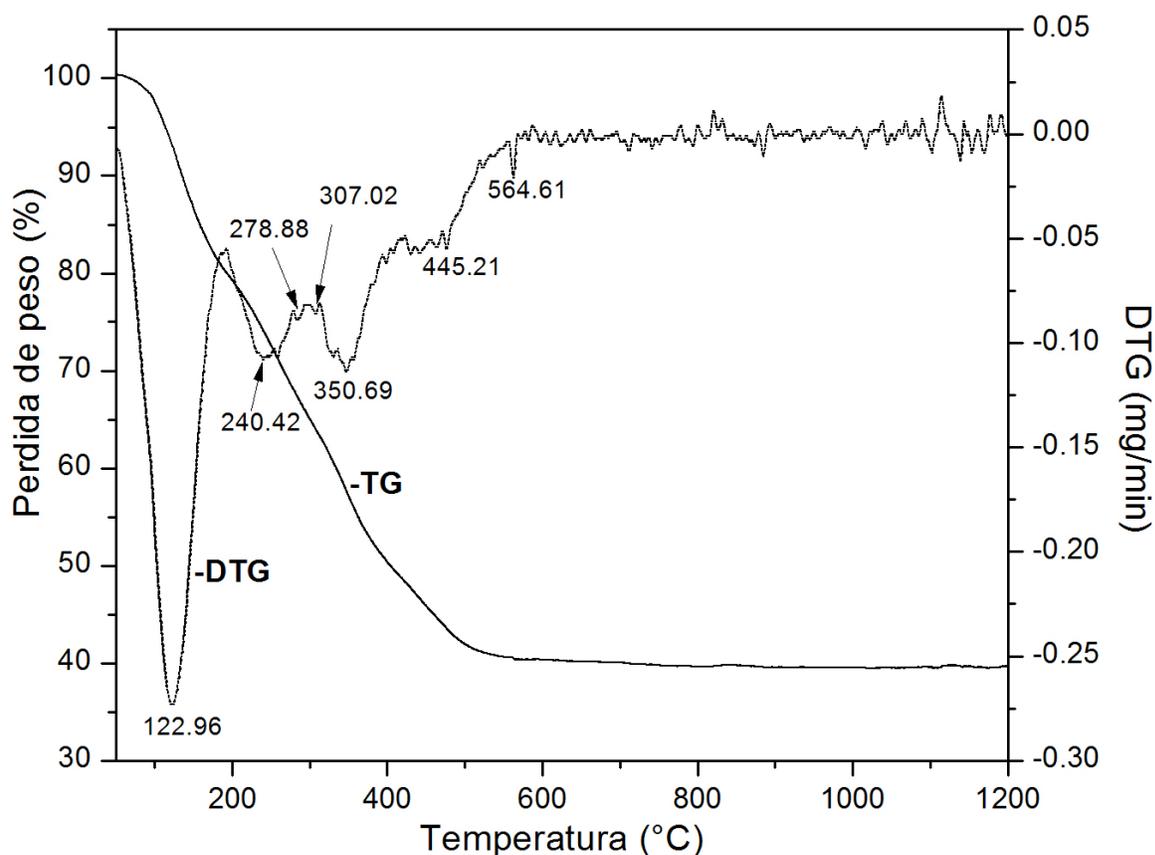


Fig. 43 Curva TG-DTG de los polvos con sembrado en 0.025%.



La curva de TG-ATD (Figura 44) muestra eventos endotérmicos desde los 137 °C, que corresponde a la evaporación de material volátil como -OH y H₂O del AlOOH y los residuos de alcoholes en el gel seco [74]. Desde los 194 hasta los 302.13 °C presenta picos endotérmicos que pueden ser atribuibles a la evaporación de NO_x por la descomposición del nitrato de magnesio [75].

Posteriormente, el pico que aparece alrededor de los 353 °C refleja la formación inicial de la fase espinela como se reportó en los resultados DRX, que a temperaturas tan bajas una espinela de baja cristalinidad comienza a formarse, alrededor de los 486 °C, en la zona II, el ATD presenta eventos que se atribuyen al crecimiento de la fase espinela.

Posteriormente en el inicio de la zona III desde los 734.85 y 800 se presentan dos eventos, esto corresponde a la cristalización de la fase espinela, como se observó en los resultados DRX que, a 700 °C los polvos de baja cristalinidad cristalizan, y a esta temperatura muestra una estructura totalmente cristalina. Alrededor de los 1000°C se observa un pico endotérmico que corresponde al crecimiento de la fase espinela los eventos posteriores se deben al crecimiento de la fase y el tamaño de cristalita.

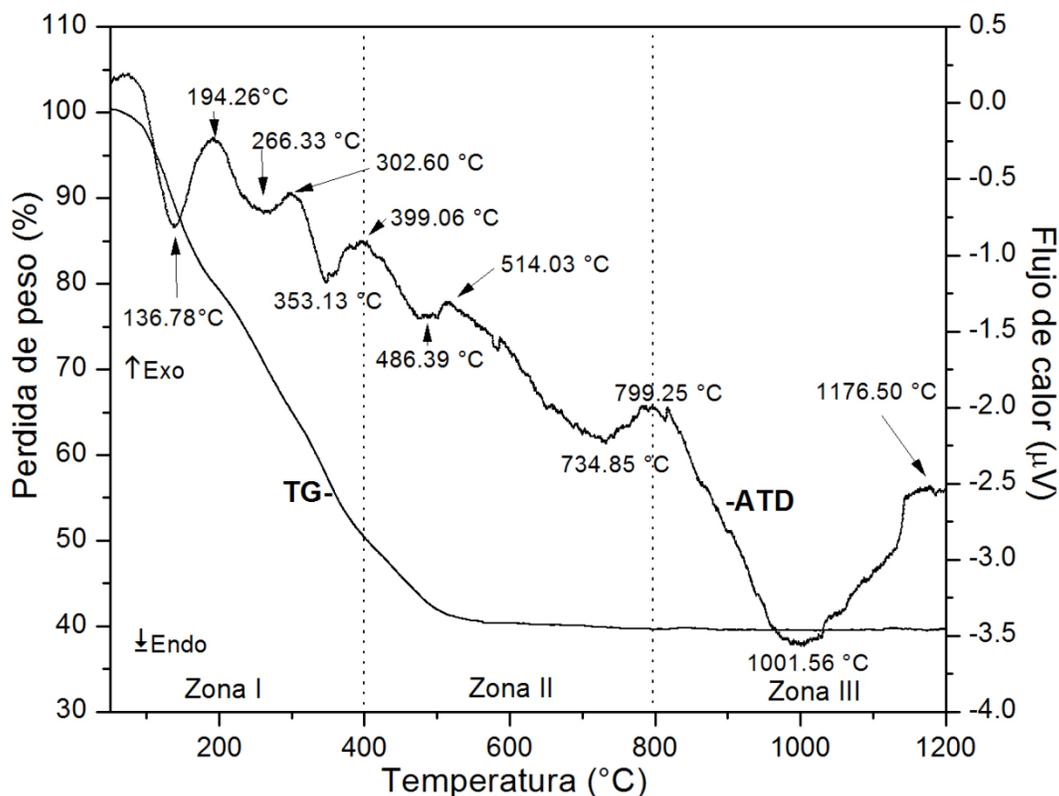


Fig. 44 Curvas TG-TD del gel precursor de MgAl₂O₄ con sembrado de partículas 0.025 %



3.4.4 Superficie específica de los polvos $MgAl_2O_4$ con 0.025 % de semillas

Las isotermas de adsorción de N_2 de los con 0.025 % de semillas son mostradas en las figuras 45 y 46. El área superficial de los polvos tratados térmicamente a 300 °C es de alrededor de 16.149 m^2/g ; a esta temperatura comienza la descomposición del gel para comenzar la formación de la espinela de magnesio.

Conforme aumenta la temperatura de calcinación, a 500 °C los polvos presentan una disminución en el área superficial quedando un valor de 9.842 m^2/g ; a partir de los 600 °C el área específica de los polvos aumenta a 12. 812 m^2/g y a 700 °C presenta el mayor valor de área superficial con un valor de 60.940 m^2/g , a esta temperatura, según los resultados DRX (Figura 38), se presenta el cambio estructural de una espinela cuasi cristalina a una espinela cristalina, el aumento en el área superficial puede ser provocado por el crecimiento del cristal [58]. Las isotermas de adsorción pueden ser clasificadas como isotermas tipo IV según la clasificación de la IUAPC donde presentan una histéresis tipo I que regularmente se asocia a materiales aglomerados [76].

La Figura 46 muestra que la isoterma a 800 °C presenta un comportamiento similar a la de 700 °C, la superficie específica es de 45.806 m^2/g y al aumentar la temperatura a 1300 °C la superficie disminuye hasta 2.202 m^2/g , este valor tan pequeño indica que las partículas están prácticamente libres de porosidad intragranular.

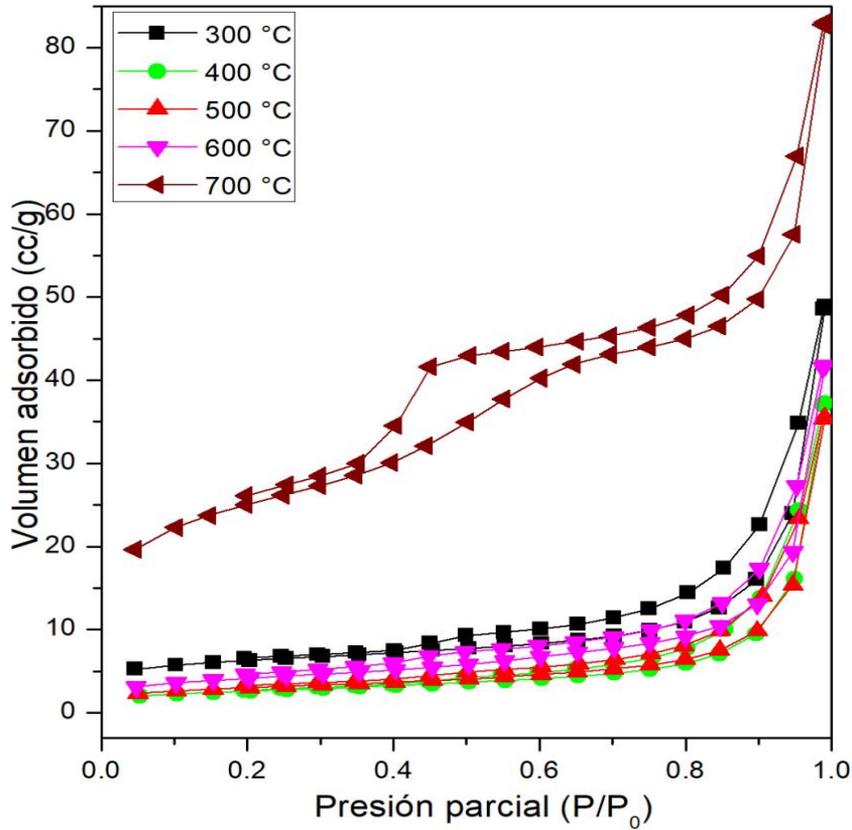


Fig. 45 Isothermas de adsorción de N₂ de los polvos con 0.025% calcinadas de 300 a 700 °C.

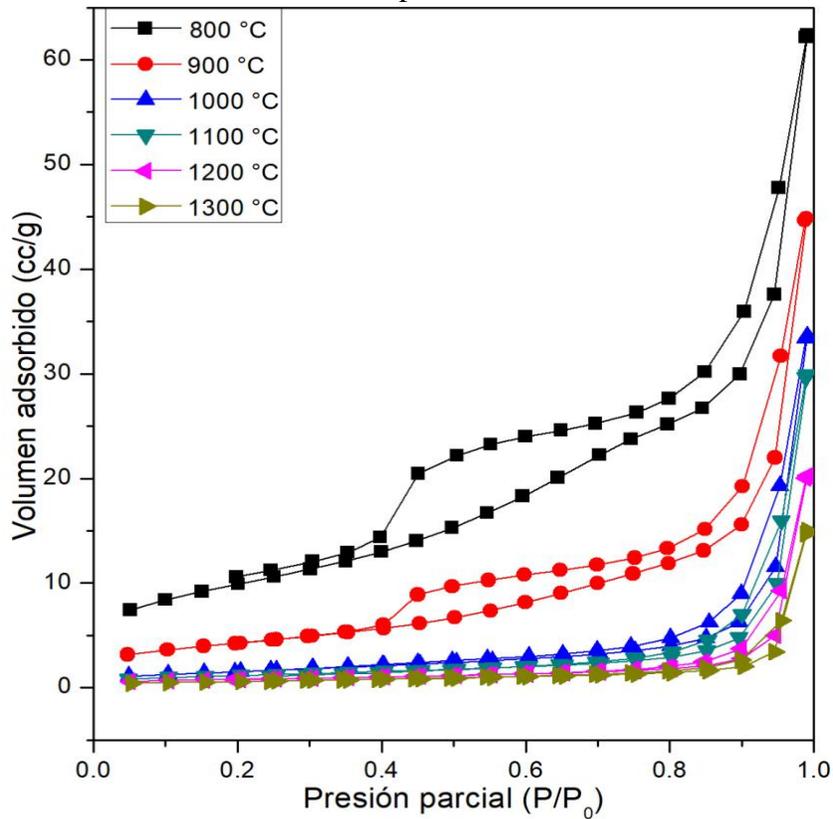


Fig. 46 Isothermas de adsorción de N₂ de los polvos con 0.025% calcinadas de 800 a 1300 °C.



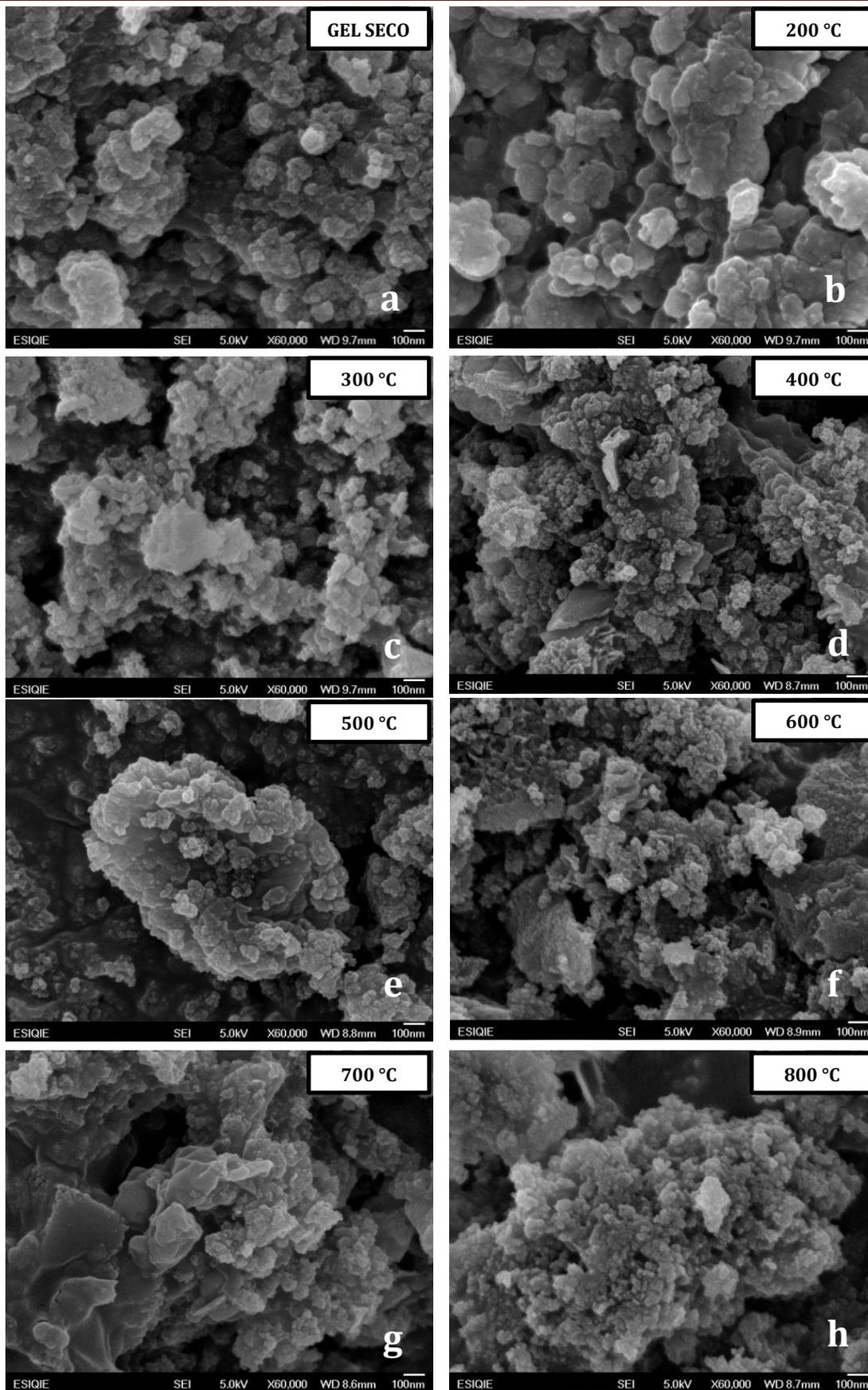
3.4.5 Análisis microestructural por MEB y MET-AR de los polvos con 0.025% de semillas

La morfología y textura de los polvos con 0.025 % de semillas se muestran en la figura 47 para el gel seco y para los polvos calentados de 300 °C a 1300 °C. En la micrografía MEB del gel seco (Figura 47.a) se aprecia que éste se encuentra en forma de aglomerados con partículas esféricas, las partículas esferoides están unidas y sobre capas, los tamaños de los aglomerados miden alrededor de 200 nm. Las partículas calcinadas a 200 °C (figura 47.b) son esféricas y están aglomeradas en distintos tamaños.

Las partículas calcinadas a desde los 300 °C (Figura 47.c) a 1300 °C (Figura 47.m) muestran una superficie porosa y rugosa. La porosidad de los polvos calcinados a temperaturas de 400 °C (figura 47.d) es provocada por la evaporación de materia volátil como los OH pertenecientes al agua, estos dejan huecos al desprenderse, aumentando la porosidad del material.

Los polvos calcinados a 500 °C y 600 °C (figuras 47.e y 47.f) no muestran diferencias significativas. Las partículas calcinadas a 700 °C (Figura 47.g) corresponden a $MgAl_2O_4$ cristalino, se observa que las partículas se aglomeran y la superficie comienza a tornarse lisa.

Con el aumento de la temperatura de calcinación los aglomerados crecen por la coalescencia de las partículas pequeñas, esto provoca un cierre de poros y una densificación, desde los 900 °C hasta los 1000 °C (Figura 47.i y 47.j) se puede observar como las partículas comienzan a sinterizarse, los aglomerados crecen y las partículas individuales se unen. A los 1300 °C (Figura 47.m) las partículas aparecen sinterizadas sin porosidad, su superficie es totalmente lisa y no se alcanza a ver porosidad en los polvos, esos corresponden a polvos de $MgAl_2O_4$ totalmente cristalino.



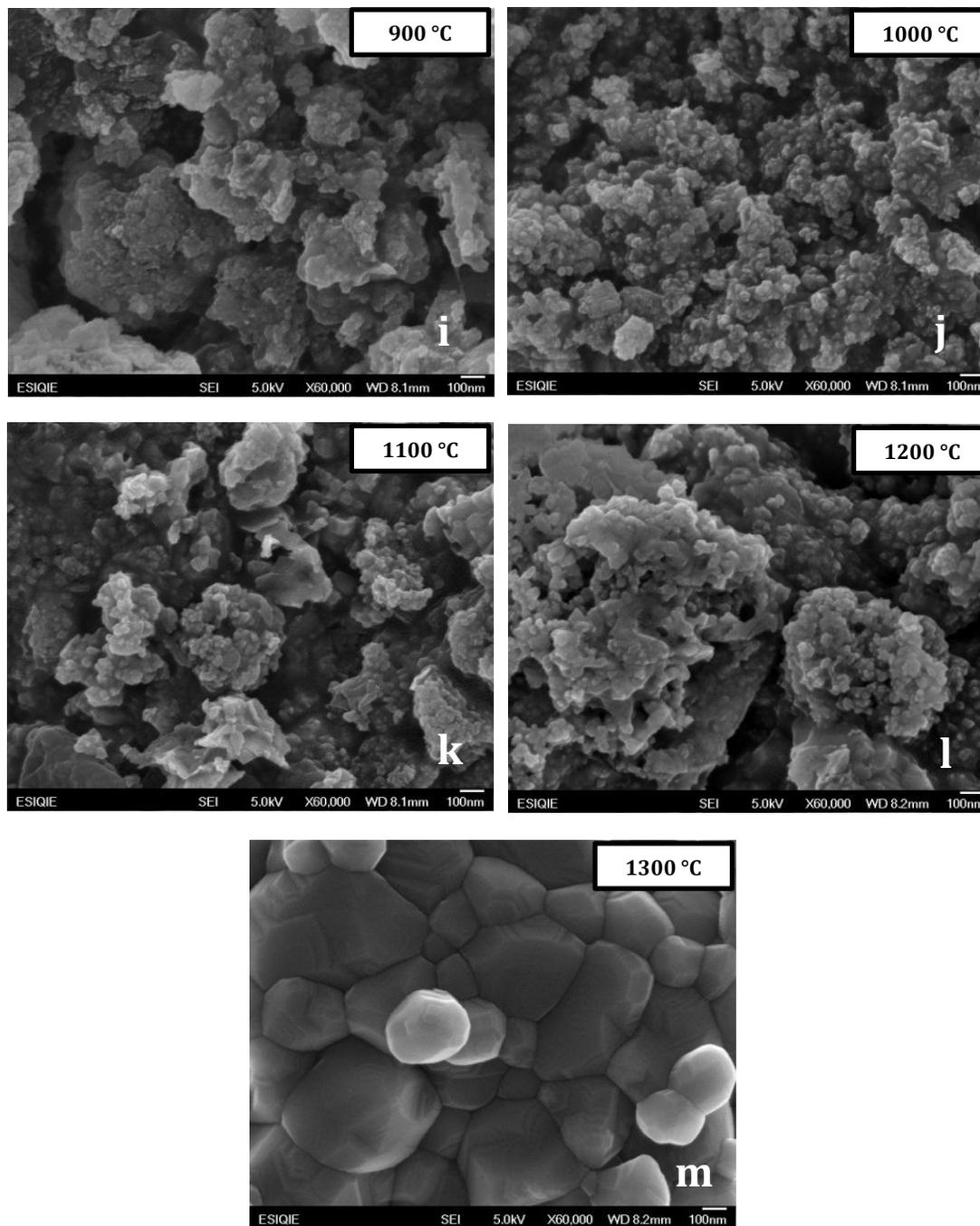
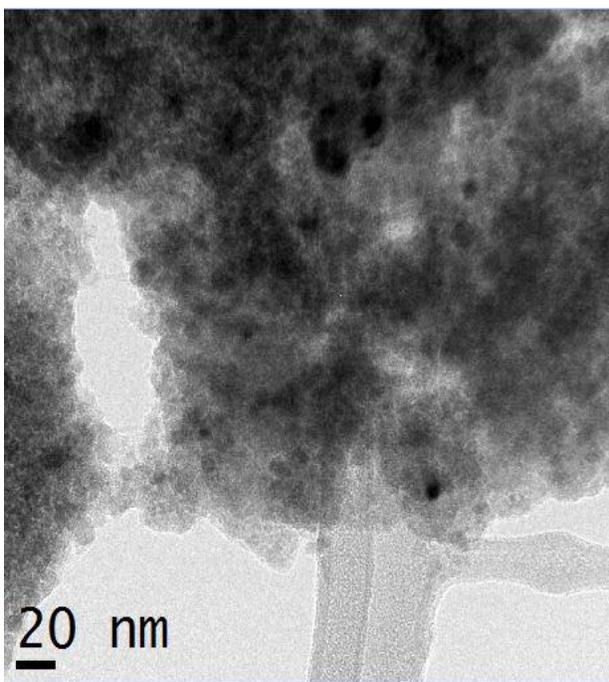


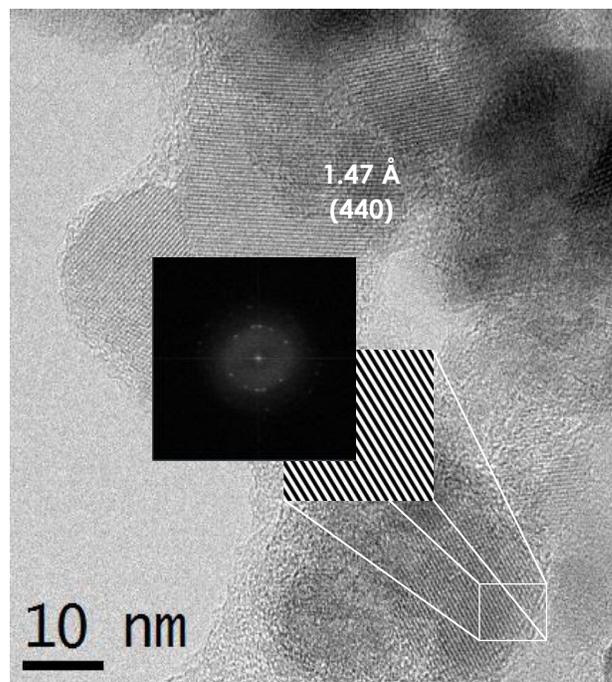
Fig. 47 Evolución micro estructural de los polvos de espinela con 0.025% de semillas a) gel seco, b) 200 °, c) 300°C, d) 400°C, e) 500 °C, e) 600 °C, f) 700 °C, h) 800 °C, i) 900 °C, j) 1000 °C, k) 1100 °C, l) 1200 °C y m) 1300 °C.



Las Figuras 48 a y 48 b muestran las micrografías de microscopía electrónica de transmisión de los polvos espinela con 0.025% de semillas estos polvos fueron calcinados a una temperatura de 700 °C, se puede observar que los polvos se encuentran aglomerados fig. 48 a. Los polvos calcinados a esta temperatura presentan arreglo cristalino desde los 700 °C, esto corresponde al efecto de las semillas y al incremento en el porcentaje de semillas. La distancia interplanar mostrada mide 1.51 Å y pertenece al plano cristalográfico (511) de la espinela de acuerdo a la carta (JCPDS 98-003-1374), el polvo calcinado a 700 °C presenta diferentes zonas cristalina, ya que desde esta temperatura los polvos alcanzan la transformación de una espinela cristalina, según lo reportado en los resultados DRX de este experimento.



a)



b)

Fig. 48 Micrografías MET de los polvos de espinela con 0.025 % de semillas y calcinados a 700 °C.



3.5 Obtención de espinela $MgAl_2O_4$ con 0.050% de semillas

3.5.1 Análisis estructural por difracción de rayos X

Los patrones de difracción de rayos x del gel seco y calcinado a $200\text{ }^\circ\text{C}$ con 0.05 % peso en semillas de $MgAl_2O_4$ se muestra en la fig. 49. Se puede observar que el gel seco contiene los mismos compuestos que los geles obtenidos en la síntesis si semillas de espinela y la síntesis con 0.025 % de semillas. La mezcla se componen de $AlOOH$ (JCPD 98-009-3730) y nitrato de magnesio JCPD (98-002-3220), en este caso desde el gel seco no es posible observar la presencia de las semillas de espinela $MgAl_2O_4$ agregadas durante la síntesis debido a que la cantidad de semillas es muy baja. A los $200\text{ }^\circ\text{C}$ de calcinación el gel no muestra cambios significativos de estructura, a esta temperatura prevalece la mezcla de boehmita con nitrato de magnesio.

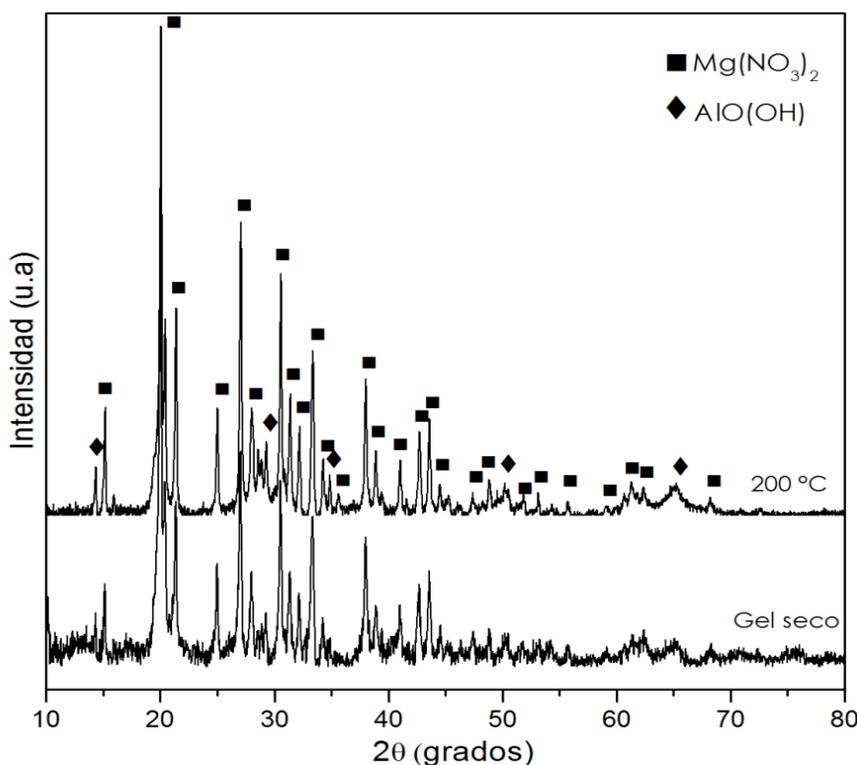


Fig. 49 Difractograma del gel seco y calcinado a $200\text{ }^\circ\text{C}$ con 0.05 % de semillas.

Los patrones de DRX de polvos con 0.05% de semillas calcinados de $300\text{ }^\circ\text{C}$ a $1300\text{ }^\circ\text{C}$ se muestran en la Figura 50, los cambios son semejantes a los que se observan en los polvos con 0.025 % de semillas. El $MgAl_2O_4$ (JCPDS 98-003-1374) aparece desde los $300\text{ }^\circ\text{C}$ y se ve un ligero incremento en el ancho de los picos, este incremento es provocado por las semillas de espinela sembradas durante la síntesis sol-gel, que influyen en la transformación de la fase



espinela, el uso de partículas en la síntesis disminuye la temperatura de obtención de la fase y permite que la fase se forme a menor temperatura con mayor definición como lo reporta Sharma [77], en sus experimentos para obtención de alúmina alfa con sembrado de partículas de hidróxido de aluminio. Con el incremento de la temperatura el crecimiento de la fase aumenta desde los 400 °C es posible observar el cambio en la intensidad de los picos característicos de la espinela, el incremento de la temperatura desde 500 °C provoca que la fase espinela se forme con más claridad y hasta los 700 °C es posible observar una espinela cristalina, estos resultados concuerdan con lo reportado en el experimento con menor cantidad de semillas 0.025 %, donde los geles calcinados necesitan menor temperatura para mostrar transformarse en una espinela $MgAl_2O_4$ totalmente cristalina, en este experimento el comportamiento de los polvos es similar donde a 700 °C obtenemos una espinela cristalina, desde 800 °C hasta 1300 °C mostrando los planos característicos de mayor intensidad (311), (400), (440) respectivamente [58], pequeñas trazas de MgO (JCPDS 98-002-6958) aparecen a 42.76 y 62.5 en 2θ que pueden ser provocadas por la precipitación durante el enfriamiento de un exceso de MgO que se disuelve a alta temperatura por el aumento de la solubilidad de MgO en $MgAl_2O_4$.

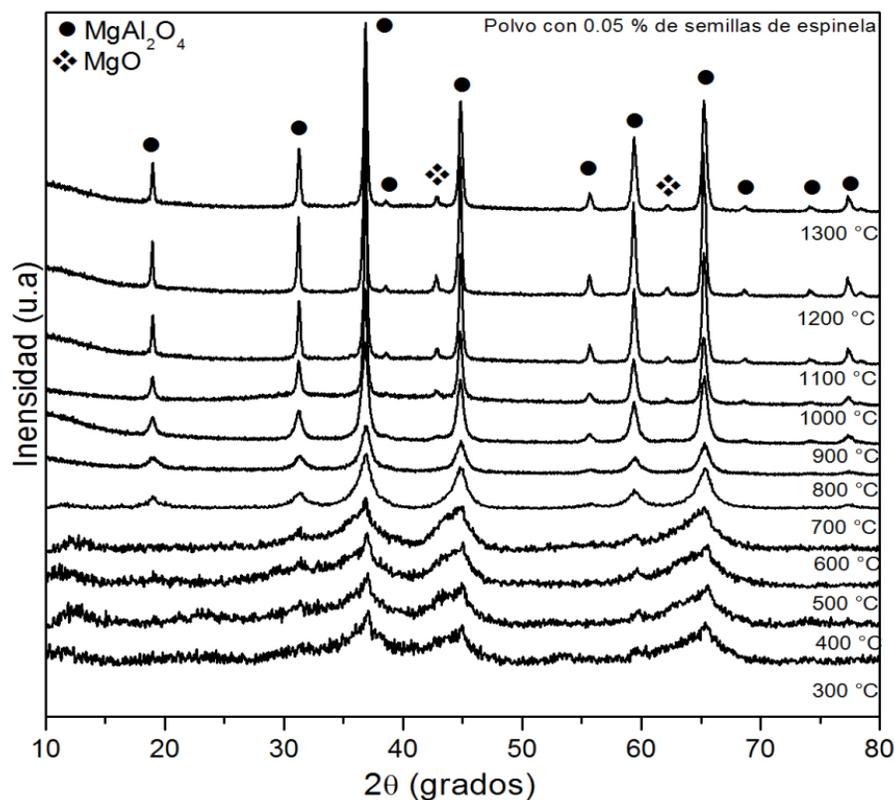


Fig. 50 Evolución estructural de los polvos calcinados desde 300 a 1300 °C.



En la Figura 51 es mostrado el efecto de la temperatura de calcinación en el crecimiento del tamaño de cristalita para los planos principales de mayor intensidad (311), (400) y (440) de la espinela de magnesio. Se observa que desde los 800 °C el tamaño de cristalita comienza a aumentar, esto debido al efecto que tiene la temperatura en la cristalinidad de la muestra, ya que la temperatura aumenta la cristalinidad de los polvos y provoca un crecimiento de la fase espinela.

Desde los 1000 °C se observa un incremento considerable en el tamaño de cristalita, esto puede ser provocado por el crecimiento de las partículas por el inicio de la sinterización, las partículas comienzan a aglomerarse crecen y esto provoca un crecimiento en el tamaño de los cristales. Los valores son muy similares a los reportados en la síntesis de espinela con 0.025 % de semillas de aluminato de magnesio.

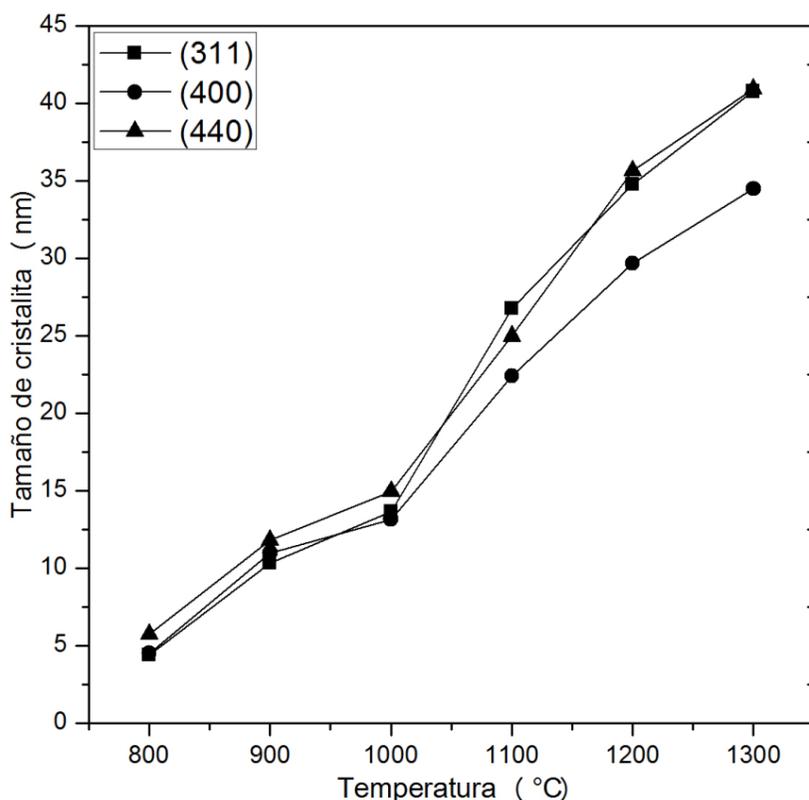


Fig. 51 Tamaño de cristalita considerando principales direcciones del $MgAl_2O_4$ polvo con 0.05 % de partículas.



3.5.2 Análisis FT-IR de los polvos con 0.05% de semillas

La figura 52 muestra los espectros FT-IR del gel seco y de los polvos calcinados a temperaturas de 300 °C a 700 °C con 0.05 % de semillas. Las bandas en el intervalo de número de onda de 3560 cm^{-1} a 3243 cm^{-1} corresponden a la vibración de los grupos -OH y del H₂O [56] de adsorción del gel, como se mencionó en los resultados de los polvos sin semillas y con 0.025% de semillas. Cuando aumenta la temperatura de calcinación, estas bandas desaparecen por la evaporación de los grupos OH contenidos en el gel seco, esto se observa en la figura ya que, a 500 °C estas bandas han desaparecido completamente.

Las bandas en 1646 cm^{-1} corresponden a los OH de la bohemita, que desaparecen con el aumento de la temperatura de calcinación por la evaporación de los OH que contiene esta fase. Las vibraciones en 1410 y 1050 cm^{-1} pertenecen a los radicales nitrato del nitrato de magnesio, su intensidad disminuye al aumentar la temperatura de calcinación, hasta desaparecer forma de NO_x por la descomposición de este compuesto.

A 700 °C aparece una banda en 667 cm^{-1} que, como se mencionó anteriormente, pertenece a la vibración de los enlaces de los cationes metálicos Al⁺³ y Mg⁺². Una inspección cuidadosa de los espectros de 400°C, 500°C y 600°C permite apreciar la formación de un hombro alrededor de esta posición, que con el incremento de la temperatura se hace más ancha por la proliferación de estos enlaces, que evidencian la formación de la espinela. Las bandas en 523 cm^{-1} y 476 cm^{-1} también se ensanchan, estas bandas pertenecen a la vibración de los enlaces metálicos pertenecientes a los cationes de Al⁺³ y Mg⁺², a la vibración del AlO₆ y la vibración del enlace Mg-O [79].

Las bandas reportadas desde los 700 °C en 667 cm^{-1} confirman la formación de la espinela cristalina a los 700 °C, estos resultados concuerdan con lo reportado en los DRX de este experimento donde a temperaturas de 700 °C se muestra la obtención de una espinela totalmente cristalina.

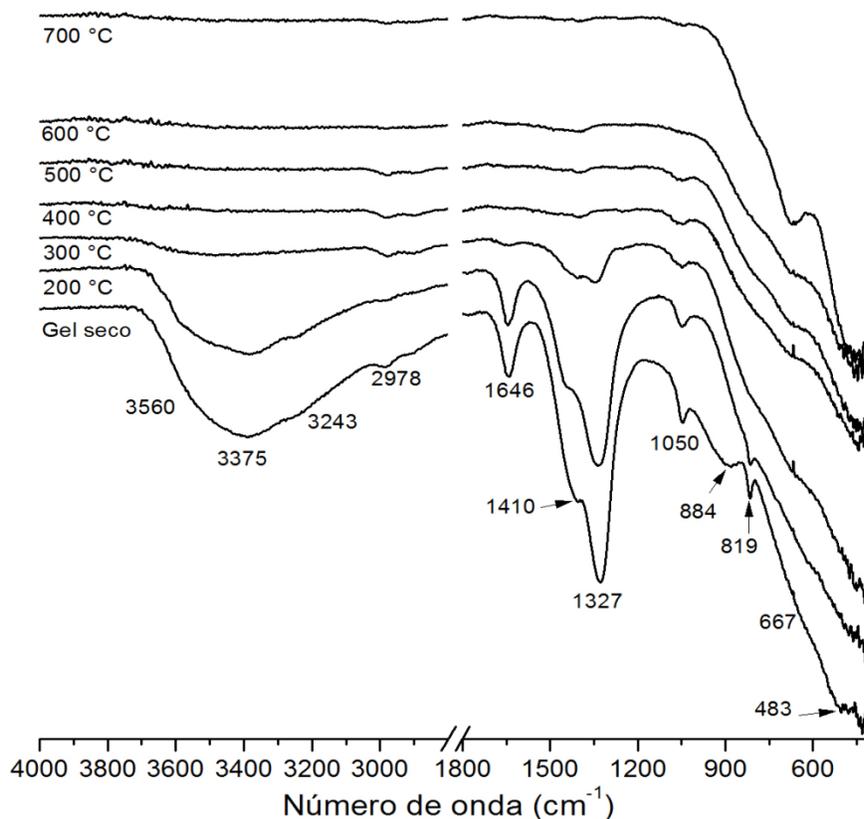


Fig. 52 Espectros FT-IR ($4000-1200\text{ cm}^{-1}$) del gel seco y calcinado hasta 700°C , polvo con 0.05 % de semillas.

En la Figura 53 se muestran los espectros de los polvos calcinados de 800°C a 1300°C . Los polvos de 800°C muestran una banda pequeña en 3671 cm^{-1} que se atribuye a agua de adsorción del medio, ya que a temperaturas más altas no aparece y hasta 1300°C vuelve a mostrarse. Las bandas en 2983 y 2905 cm^{-1} pertenecen a la vibración de los enlaces metálicos de magnesio y aluminio, que evidencian la presencia de espinela de magnesio. Las bandas mostradas en 1385 y 480 cm^{-1} son atribuidas a la vibración de los enlaces Al-O y Mg-O pertenecientes a la estructura espinela, como se mencionó anteriormente. Estas bandas son más visibles en las muestras de 800°C a los 1300°C , y son provocadas por la presencia del MgO_4 y AlO_6 que confirman la formación de una espinela totalmente cristalina a estas temperaturas de calcinación [79].

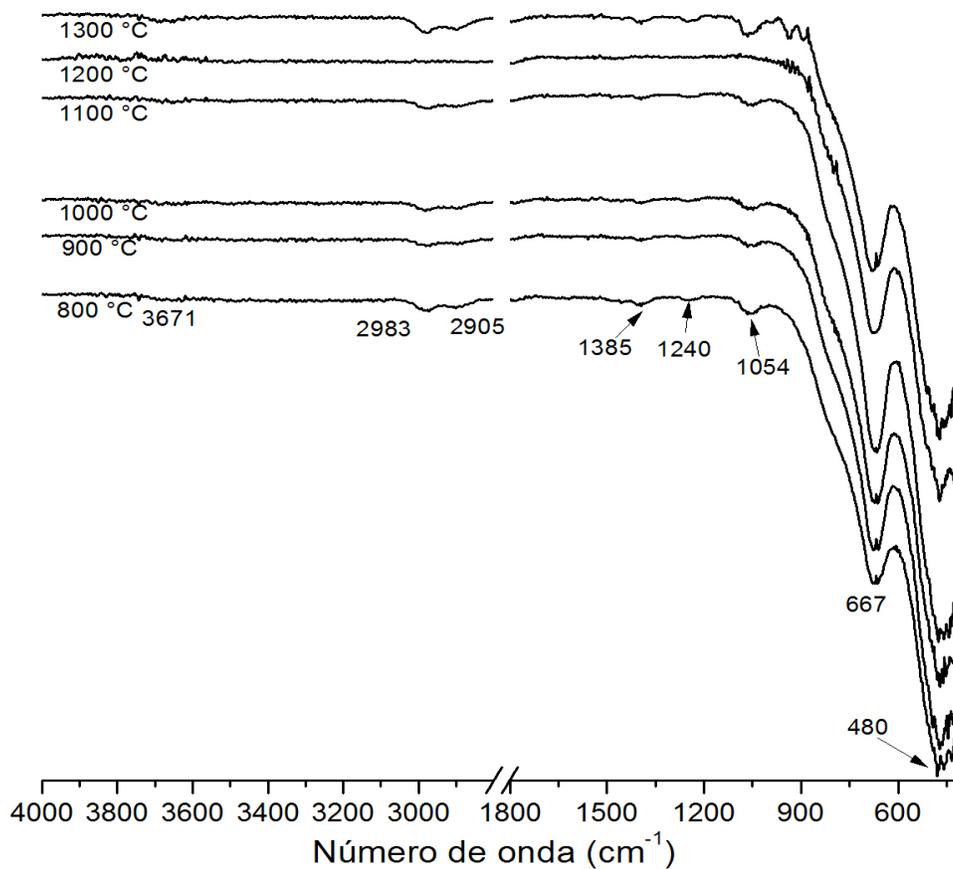


Fig. 53 Espectros FT-IR ($4000-1200\text{ cm}^{-1}$) de los polvos tratados de 800°C - 1300°C , polvos con 0.05% de semillas.



3.5.3 Análisis térmico de los polvos de $MgAl_2O_4$ con 0.05% de semillas

La curva TG-DTG del polvo con 0.05% de semillas se muestra en la figura 54. El termograma es muy similar al de los polvos sin semillas y con 0.025% de semillas de espinela. La derivada de la curva de termogravimetría muestra la pérdida de peso desde el inicio de la prueba, posteriormente a 122 °C se observa una pérdida de peso de 9.58% que corresponde a la pérdida de agua de adsorción y materia volátil del gel seco.

La curva DTG muestra un pico alrededor de los 249 °C y otro a 341 °C, esto puede ser atribuido a la liberación de materia volátil como el OH de la bohemita, así como al inicio de la descomposición del nitrato de magnesio. A 477 °C y 571 se muestran otros picos de pérdida de peso, porque los nitratos siguen evaporándose en NO_x . A partir de los 571 °C la muestra ya no hay pérdida de peso significativa.

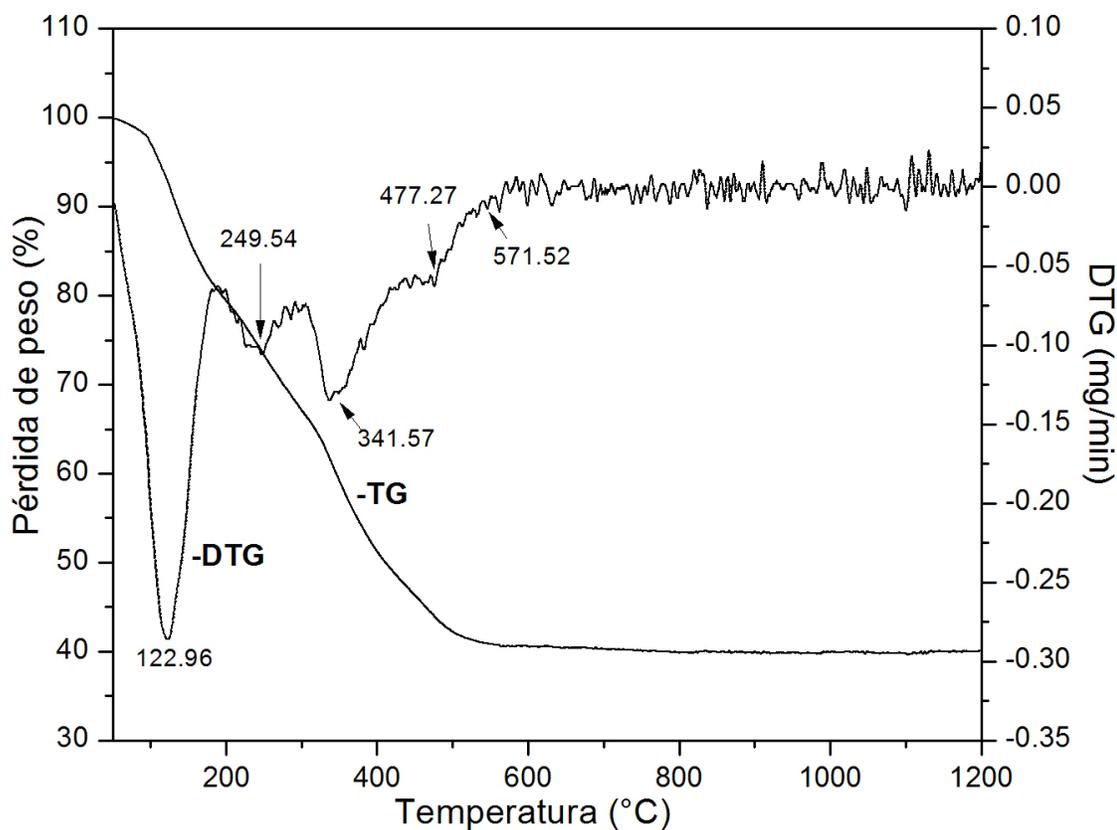


Fig. 54 Curvas TG-DTG del gel precursor de $MgAl_2O_4$ con sembrado de partículas en 0.05 % peso.



La Figura 55 muestra las curvas TG-ATD del gel de espinela con 0.05% de semillas. La curva ATD muestra picos endotermicos en el rango de 136 °C a 300 °C que corresponden a la deshidratacion del gel por el contenido de OH en el AlOOH, agua y evaporacion de los alcoholes residuales [80].

El pico que aparece a temperaturas de 360 °C puede ser atribuido al inicio de la formación de la espinela de magnesio ya que a temperaturas cercanas a los 300 °C comienza la formación de las primeras trazas de $MgAl_2O_4$ como se mostró en los resultados DRX de este experimento, en la zona II se puede observar a 486 °C un pico endotermico que probablemente se debe a la reacción de formación de la espinela de magnesio, tambien al los 758 °C y 787 °C se puede observar picos que pertenecen a los eventos termicos de el crecimiento de la fase, a estas temperaturas los polvos ya han transformado a una espinela totalmente cristalina según los resultados DRX de este experimento y a temperaturas arriba de 700 °C los eventos corresponden al crecimiento, los picos que aparecen a 1000 °C en la zona III son provocados por el crecimiento de la fase $MgAl_2O_4$ donde el aumento en la cristalinidad es promovido por el incremento de la temperatura de calcinación [42].

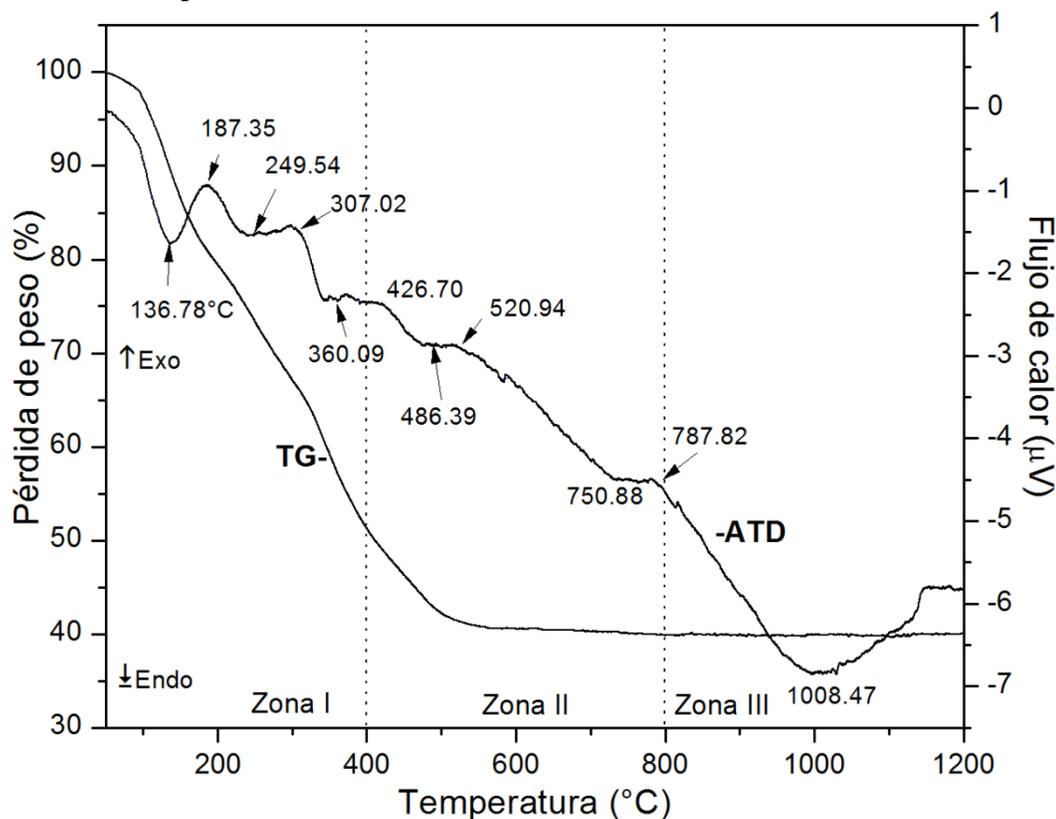


Fig. 55 Curvas TG-ATD del gel precursor de $MgAl_2O_4$ con sembrado de partículas 0.05 % peso.



3.5.4 Microestructura de los polvos con 0.05% de semillas de $MgAl_2O_4$ calcinados

En esta sección, se mostrará la microestructura de los polvos con 0.05% de semillas de espinela. Primero se presentarán los resultados de adsorción de nitrógeno, luego la evolución de la morfología y textura de los polvos observada por MEB y al final se presentarán resultados de microscopía electrónica de transmisión de alta resolución.

Las isothermas de adsorción de N_2 de los polvos con 0.05 % de semillas calcinados de 300 °C a 1300 °C se muestran en las Figuras 56 y 57. El área superficial del polvo de 300 °C es de 16.046 m^2/g , este valor es similar al de los polvos con 0.025 % de semillas. En el polvo de 400 °C aumenta el área superficial a 28.230 m^2/g . Las curvas de adsorción-desorción son del tipo IV IUPAC para materiales mesoporosos [60].

El polvo de 700 °C tienen el área superficial más alta de 64.8 m^2/g , esto concuerda con los resultados anteriores. A esta temperatura, de acuerdo a los resultados de DRX, ocurre el cambio de una espinela defectuosa de baja cristalinidad a una espinela cristalina. Usualmente, se reporta que el aumento en el área superficial se debe al crecimiento en el tamaño de cristal, lo que permite un acomodo de los átomos dejando espacios disponibles o poros [58].

Las isothermas de adsorción-desorción de los polvos de 800 °C a 1300 °C se muestran en la figura 57. La superficie específica disminuye para los polvos calcinados por arriba de 800°C. Las isothermas de adsorción-desorción muestran como, en los polvos de 1000 °C a 1300 °C la histéresis entre los procesos de adsorción y desorción se va cerrando, hasta que prácticamente desaparece en los polvos calcinados a temperaturas altas. Este cambio indica que la porosidad se está cerrando y que su morfología cambia con el incremento de temperatura. Las curvas de los polvos de 1200 °C y 1300 °C corresponden a polvos con partículas prácticamente densas o con muy poca porosidad intragranular abierta.

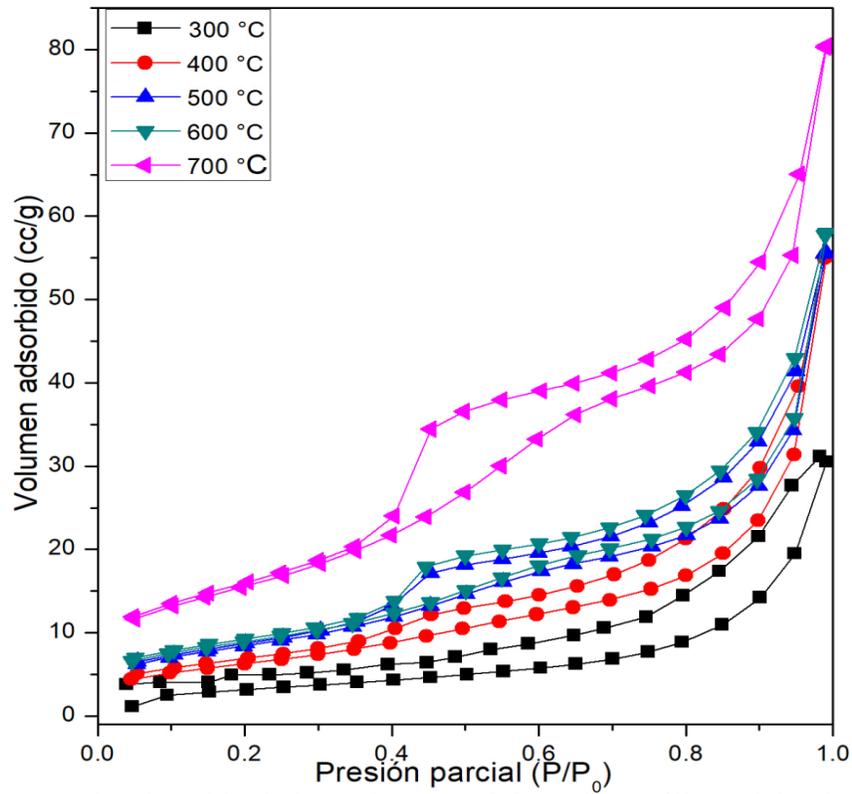


Fig. 56 Isothermas de adsorción de los polvos con 0.05% de semillas calcinados de 300 a 700 °C.

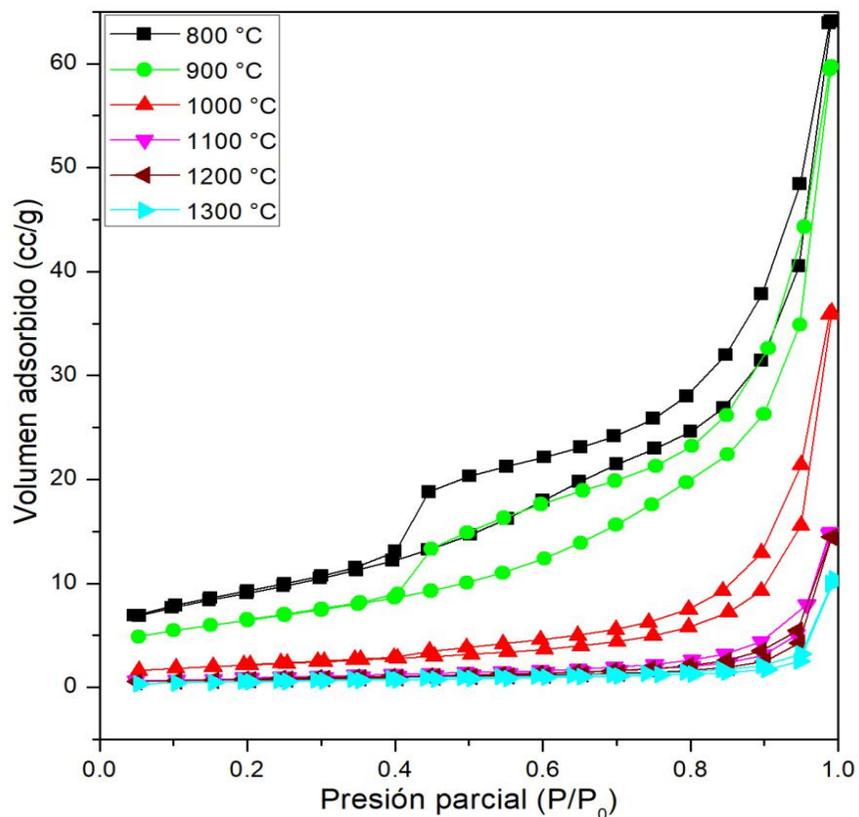


Fig. 57 Isothermas de adsorción de los polvos con 0.05% de semillas calcinados de 800 a 1300 °C.

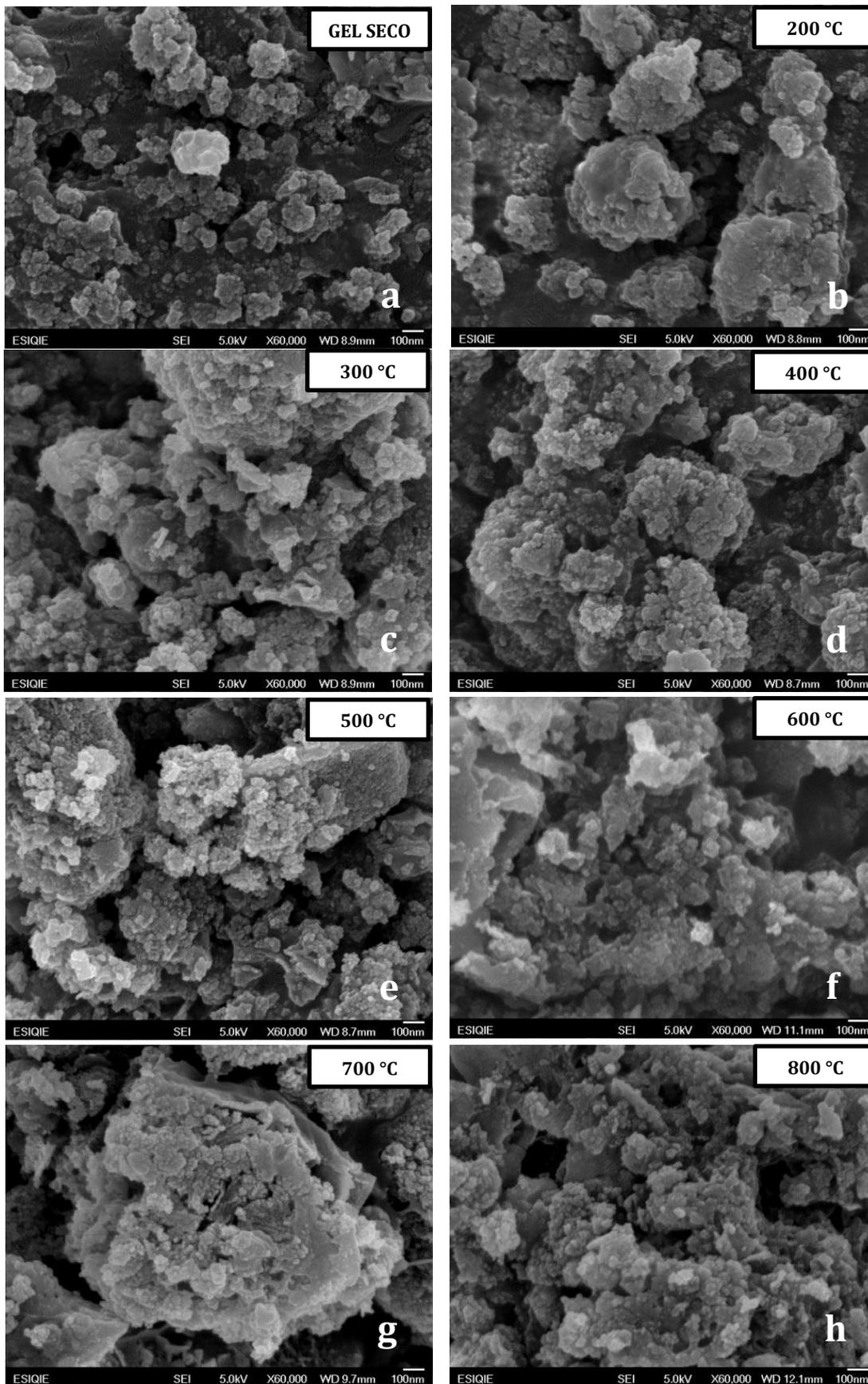


Las micrografías del gel seco y de los polvos calcinados de 200 °C a 1300 °C son mostradas en la Figura 58. El gel seco se encuentra en forma de aglomerados porosos en forma de esferoides con partículas pequeñas (Figura 58.a), la superficie de los polvos se ve porosa. La morfología de los polvos no cambia considerablemente con el aumento de la temperatura calcinación de 300 a 600 °C (Figuras 58.a a 58.f).

En el polvo de 700 °C (Figura 58.g) se observan partículas de espinela cristalina, el aumento de la temperatura de calcinación provoca que las partículas comiencen a coalescer y a crecer una a costa de otra. A 800 °C (figura 58.h) las partículas están muy juntas una de otra, y desde los 900 °C (Figura 58.i) las partículas coalescen en mayor proporción por la difusión entre cada partícula, esto provoca un aumento en la densificación. Alrededor de los 1000 °C (Figura 58.j) las partículas de espinela comienzan a sinterizarse.

Las partículas presentan un cambio de la morfología de partículas cuasi esféricas a formas esféricas bien definidas a 1100 °C y 1200 °C (Figura 58.k) y (Figura 58.l).

Es posible observar como las partículas crecieron y están sinterizadas, existe alargamiento y la porosidad es muy baja, la superficie de las partículas es homogénea, no es rugosa ni porosa, y a los 1300 °C se pueden observar partículas de $MgAl_2O_4$ totalmente cristalizadas y sinterizadas, es posible ver el límite de las partículas sinterizadas (Figura 58.m).



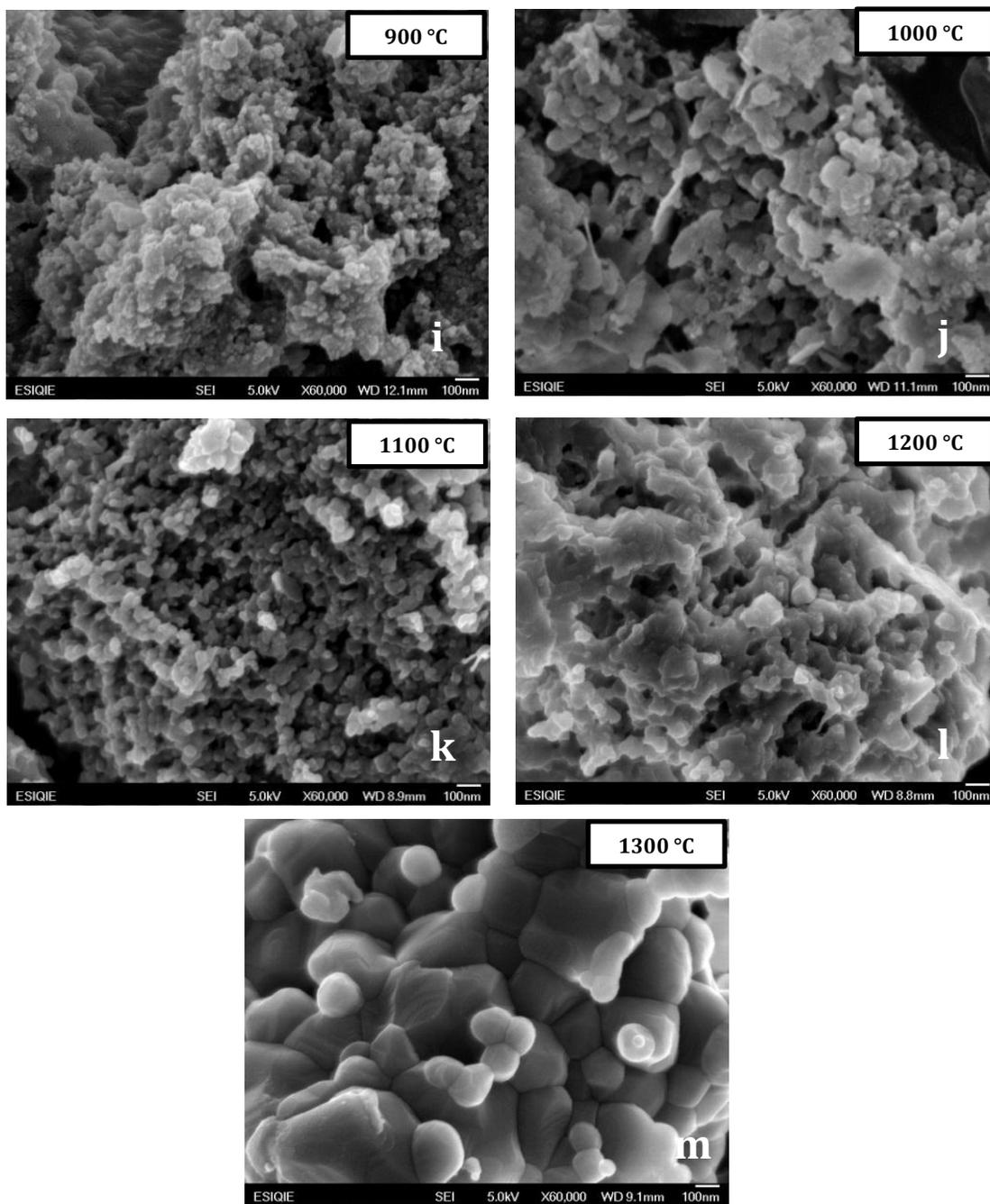


Fig. 58 Evolución micro estructural de los polvos de espinela con 0.05% de semillas a) gel seco, b) 200 °, c) 300°C, d) 400°C, e) 500 °C, e) 600 °C, f) 700 °C, h) 800 °C, i) 900 °C, j) 1000 °C, k) 1100 °C, l) 1200 °C y m) 1300 °C.



Las Figuras 59 a) y 59 b) pertenecen a las imágenes de microscopía electrónica de transmisión de los polvos con 0.05% de semillas, los polvos fueron calcinados a 700 que es la temperatura donde se observa la transformación de una espinela poco cristalina a una fase totalmente cristalina, las partículas se encuentran en forma de aglomerados de tamaño alrededor de 20 nm.

Las zona cristalina analizada corresponde a la distancia interplanar de 1.47 \AA que corresponde al plano cristalográfico (440) (JCPDS 98-003-1374) de acuerdo a los resultados DRX mostrados en el análisis de este experimento, el polvo muestra diferentes zonas cristalinas en toda la región de la imagen, esto corrobora que los polvos calcinados a temperaturas de $700 \text{ }^\circ\text{C}$ alcanzan la formación de una espinela totalmente cristalina bien desarrollada esta temperatura.

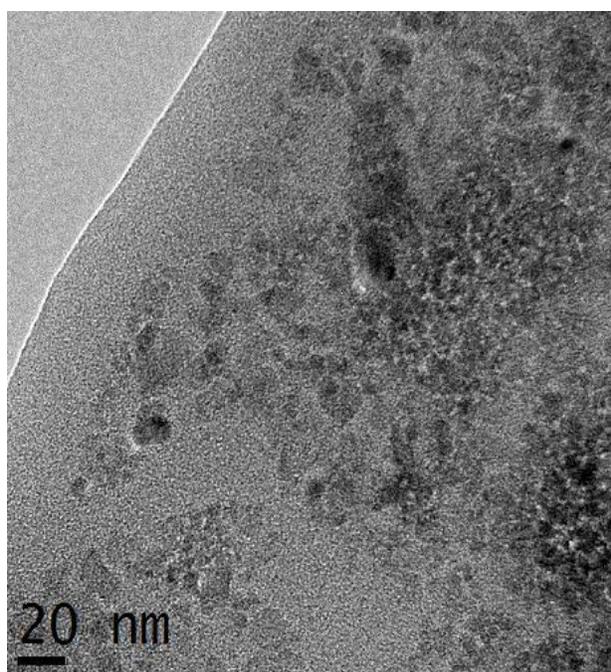


Fig. 59 Micrografías MET-AR de los polvos con 0.05% de semillas calcinados a 700°C .

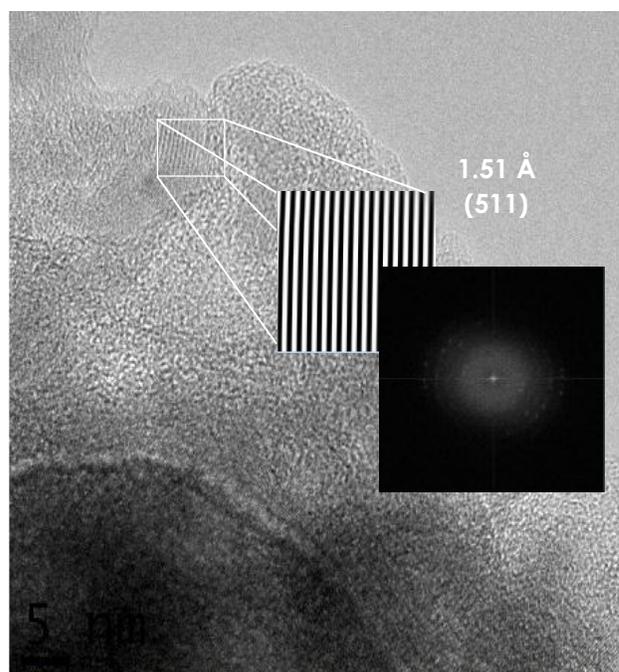


Fig. 60 Micrografías MET-AR de los polvos con 0.05% plano (440).



3.6 Obtención de espinela $MgAl_2O_4$ con 0.1 % de semillas

3.6.1 Análisis estructural por DRX de los polvos de espinela con 0.1 % de semillas

La fig. 61 muestran los patrones DRX del gel seco y de los polvos calcinados desde 200 °C hasta los 1300 °C. Como se mencionó anteriormente el gel seco en estos experimentos está compuesto de $AlOOH$ (JCPD 98-009-3730) y $Mg(NO_3)_2$ (JCPD 98-009-3730). El gel seco con sembrado de partículas en porcentaje peso de 0.1% presenta trazas de la fase espinela (JCPDS 98-003-1374) en 37.01, 44.98, 59.76 y 65.67 en 2θ que corresponden a las semillas de aluminato sembradas desde la síntesis sol-gel. A temperaturas de 200 °C es posible observar el incremento en la intensidad en la fase espinela, que corresponde al inicio de la interacción de las semillas para el inicio de la formación de las primeras trazas de espinela a partir del gel seco.

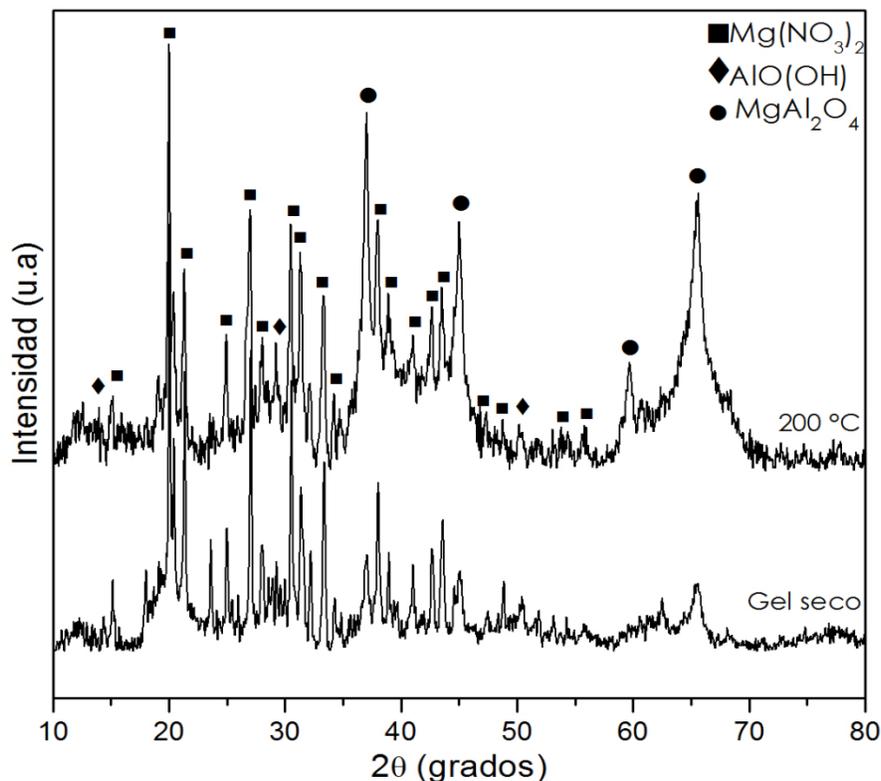


Fig. 61 Patrones DRX del gel seco y tratado a 200 °C polvos con 0.1% de semillas.

A temperaturas de 300 °C (Figura 62) se observa que la fase espinela aparece, a diferencia de los polvos sin semillas con 0.025 y 0.05% es notable que los picos en este experimento se encuentran mejor definidos que los que corresponden a sembrados con menor porcentaje de



semillas de $MgAl_2O_4$, el incremento de la temperatura de calcinación propicia el crecimiento de la fase espinela y los picos de mayor intensidad que corresponden a los planos cristalográficos (311, 400, 440) se hacen más angostos, estos picos son muy notables desde los 300 °C y 400 °C.

Como es posible observar desde temperaturas de 500 y 600 °C la espinela crece y la fase aparece cuasi cristalina con mayor definición que los polvos calcinados por debajo de esta temperatura, esto es importante ya que trabajos han reportado la formación de la fase de baja cristalinidad a temperaturas arriba de los 700 °C [81]. Las semillas promueven la formación de la fase desde temperaturas tan bajas y con el increment en la temperature de calcinación la formación de la espinela se ve favorecida, ya que las semillas influyen en la obtención de la fase.

Los resultados arrojan que a temperaturas de 700 °C aparece la fase totalmente cristalina a partir de temperaturas por arriba de 700 °C la fase $MgAl_2O_4$ estará creciendo como se observa en los polvos calcinados en 800 hasta 1200 °C y con el incremento en la temperatura de calcinación l hasta los 1300 °C (Figura 62) se encuentra una espinela totalmente cristalizada.

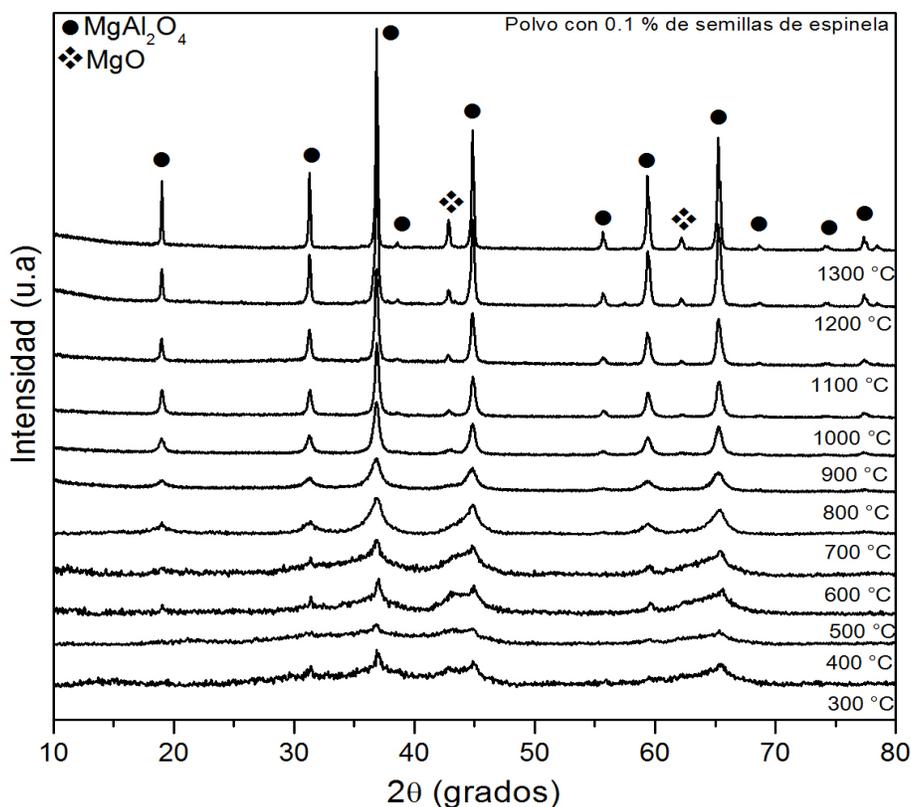


Fig. 62 Evolución estructural de los polvos con 0.1% de semillas.



La Figura 63 muestra el crecimiento del tamaño de cristalita, los datos fueron calculados con la ecuación de Scherrer, para los planos cristalográficos de mayor intensidad (311, 400, 440). La gráfica muestra que los polvos tratados térmicamente a 800 °C presentan un tamaño de cristalita alrededor de 4 nm. Conforme aumenta la temperatura estos valores crecen, y desde los 1000 °C se observa un crecimiento más acelerado que en por debajo de esta temperaturas esto puede ser debido a que a 1000 °C el polvo comienza a sinterizarse, las partículas coalescen y se hacen más grandes por la difusión. A 1300 °C se midió un tamaño de cristalita de 42 nm, que son valores muy similares a los reportados en la síntesis con sembrado de partículas en 0.025 y 0.05%. Estos valores entran en el rango de los datos reportados por Ji. G. Li [82], quien reporta valores de alrededor de 40 nm para polvos calcinados a temperaturas por arriba de los 1000 C.

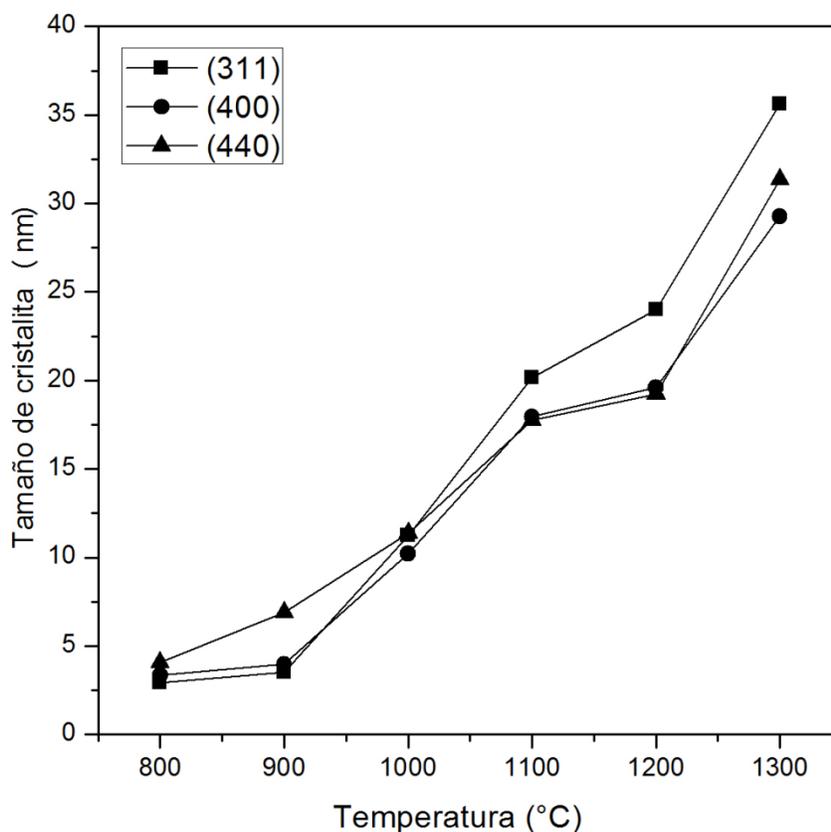


Fig. 63 Tamaño de cristalita de las principales direcciones del $MgAl_2O_4$, polvos con 0.1 % de semillas.



3.6.2 Análisis FT-IR de los polvos con 0.1% de semillas

Los espectros FT-IR del gel seco y de los polvos tratados térmicamente desde 200 °C hasta los 1300 °C en los rangos de longitud de onda de 4000 cm^{-1} hasta los 400 cm^{-1} son mostrados en las figuras 64 y 65.

Como se reportó anteriormente en los resultados de la síntesis sin semillas, con 0.025 y 0.05 % de semillas la bandas entre 3560 cm^{-1} y 2954 cm^{-1} pertenecen a las vibraciones de los grupo –OH, H₂O y alcoholes residuales que se encuentran en el gel seco, las bandas que aparecen entre 1412 cm^{-1} y 1335 cm^{-1} pertenecen a la vibración de V₃ (NO³⁻)[14] debido a la presencia de Mg(NO₃)₂ en el gel seco, estas bandas desaparecen conforme aumenta la temperatura de calcinación por la descomposición del nitrato en forma de NO_x. Posteriormente la vibraciones en el rango de 1050 cm^{-1} a 476 cm^{-1} pertenecen a los enlaces NO provenientes del nitrato de magnesio [83] estas bandas son muy marcadas en el gel seco y conforme aumenta la temperatura de calcinación se hacen mas pequeñas hasta que a 700 °C han desaparecido totalmente.

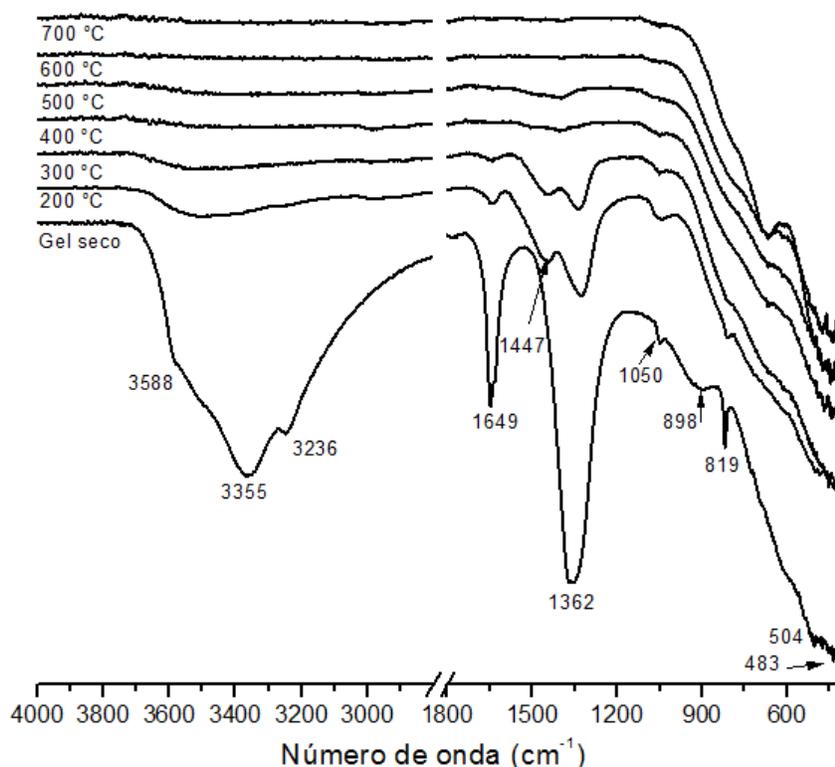


Fig. 64 Espectros FT-IR (4000-1200 cm^{-1}) del gel seco y polvos calcinados hasta 700°C, polvo con 0.1% de semillas.



Los polvos calcinados a 800 °C (fig. 65) presentan bandas entre 2983 y 2905 cm^{-1} como los geles anteriores con sembrado, estas vibraciones pertenecen a los enlaces metálicos que confirman la presencia de la estructura espinela. Las bandas ubicadas desde 1393 y 1240 cm^{-1} pertenecen a agua de adsorción por los grupos OH, con respecto a las bandas 800 a 400 cm^{-1} desde los 800 hasta los 1300 °C se observan con mayor definición, como se mencionó anteriormente estas vibraciones pertenecen a la vibración de los enlaces (M-O) enlaces metálicos que son del AlO_6 [72]. En el rango de 650 cm^{-1} a 500 cm^{-1} se observan bandas que pueden ser atribuibles a la vibración de los enlaces del Mg-O.

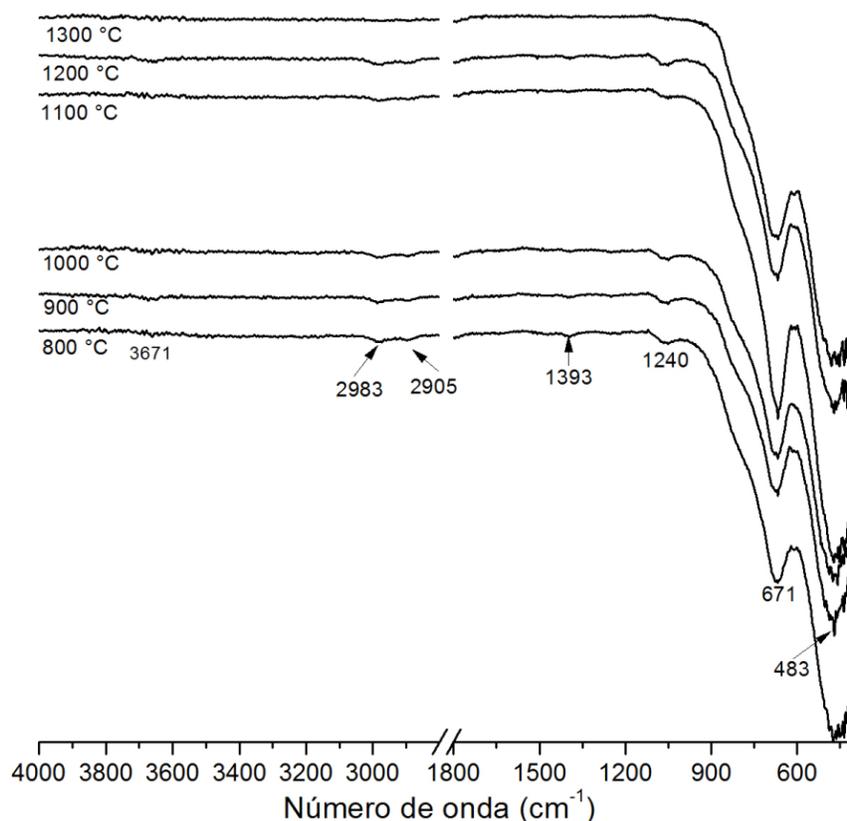


Fig. 65 Espectros FT-IR (4000-1200 cm^{-1}) de los polvos con 0.1% de semillas calcinados de 800°C hasta 1300 °C.



3.6.3 Análisis termogravimétrico y análisis térmico diferencial del polvo con 0.1% de semillas.

Las curvas TG-DTG son mostradas en la Figura 66. El análisis TG presenta una pérdida de peso desde el inicio de la prueba. Es posible observar dos eventos importantes que están localizados a temperaturas de 132 °C y 231 °C que pueden atribuirse al secado de la muestra por pérdida de agua de adsorción del gel seco y alcoholes residuales.

Posteriormente a temperaturas de 272°C comienza la descomposición del gel seco, la pérdida de masa corresponde a un 14.31 % del peso de la muestra, alrededor los 346.27 se observa un evento marcado en la curva de la derivada del TG esto puede atribuirse a la perdida de materia orgánica como son los NO_x pertenecientes al nitrato de magnesio, finalmente a temperaturas de 562 °C el polvo no pierde peso y se mantiene constante hasta los 1200 °C.

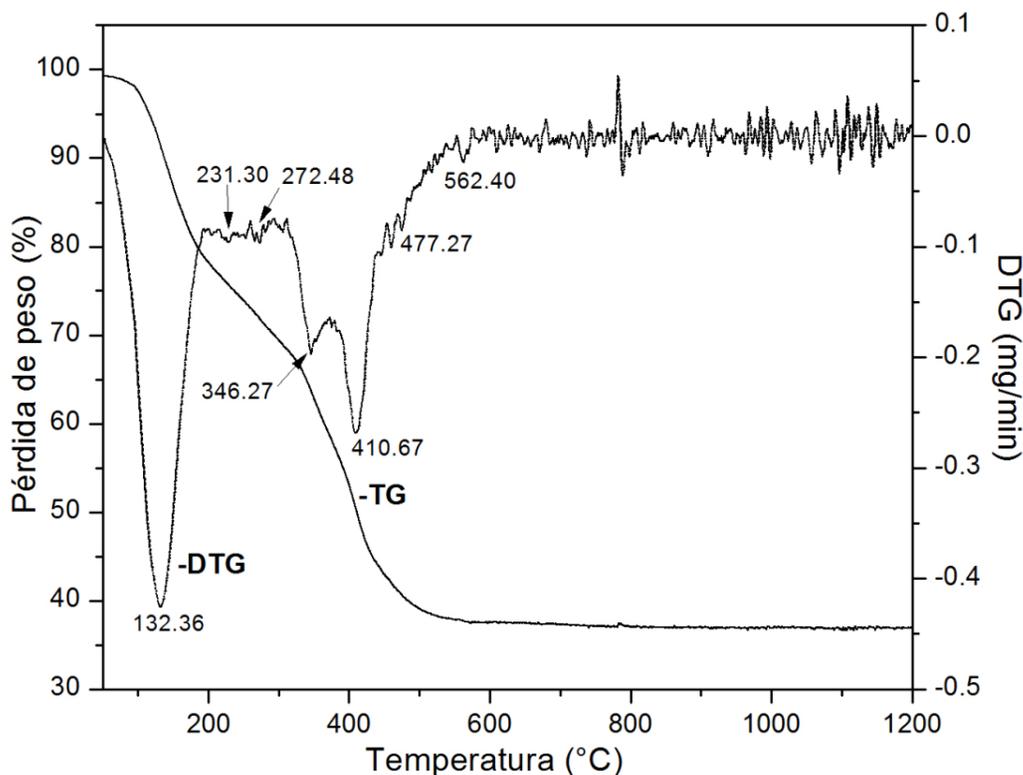


Fig. 66 Curvas TG-DTG del gel precursor de MgAl₂O₄ con sembrado de partículas 0.1 %.



La curva TG-ATD (Figura 67) presenta un pico endotérmico alrededor de los 146.08 °C y 191 °C. Esto se atribuye a la descomposición del AlOOH por la eliminación de OH pertenecientes a la boehmita [84] esto en la zona I que va del intervalo de temperatura ambiente hasta los 400 °C.

Los picos en el rango de 263.3 °C a 313.87 °C se atribuyen a la formación de la fase espinela, estos resultados son similares a los reportados por L. Zarazua [47], los picos observados en los intervalos de temperatura 411.62 °C a 523 °C en la zona II corresponden a la cristalización de la fase espinela donde la fase espinela comienza a formarse por la reacción entre los compuestos del gel seco [56].

Finalmente, a temperaturas de 1000 °C y 1157 °C en la zona III se presentan picos endotérmicos y exotérmicos respectivamente que pueden atribuirse al crecimiento de la fase totalmente cristalina del MgAl₂O₄ ya que la fase está formada desde temperaturas de 800 °C posterior a esto la fase comenzara a crecer.

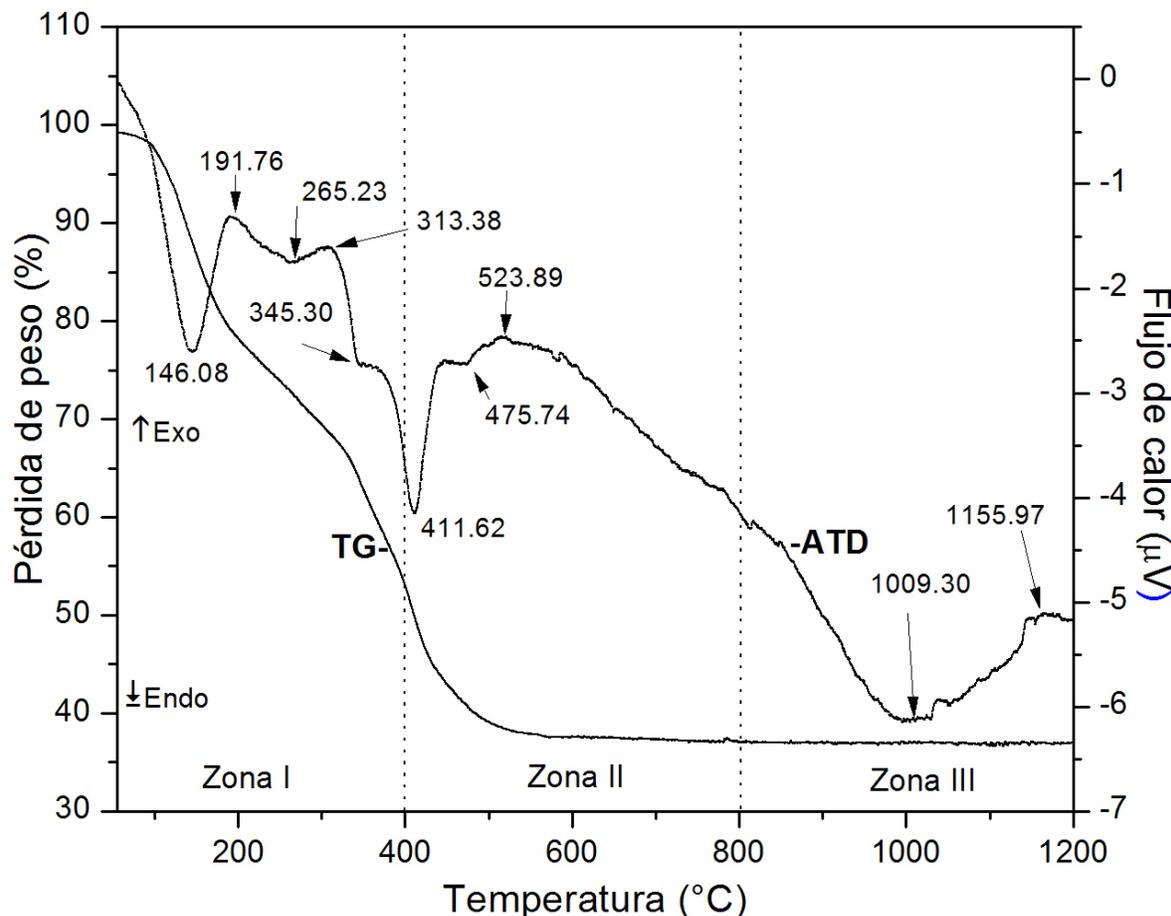


Fig. 67 Curvas TG-ATD del gel precursor de MgAl₂O₄ con sembrado de partículas en 0.1 %.



3.6.5 Análisis microestructural de los polvos con 0.1 % de semillas

La evolución microestructural con la temperatura de calcinación del polvo con 0.1 % de semillas se siguió mediante experimentos de adsorción de nitrógeno, microscopía electrónica de barrido y microscopía electrónica de transmisión de alta resolución de muestras seleccionadas.

Las isothermas de adsorción de N_2 de los polvos tratados térmicamente desde 300 °C hasta 1300 °C son mostradas en las figuras 68 y 69. El comportamiento de los polvos es muy similar a los resultados de las muestras con 0.025% y 0.05% de semillas. Las isothermas de los polvos de 300 °C a 1100 °C pueden ser clasificadas como tipo IV para materiales mesoporosos, en tanto que la isoterma del polvo de 1300 °C es del tipo II, donde el adsorbato cubre al adsorbente para formar una monocapa y el proceso continúa con adsorción en multicapas, este es un perfil frecuente para materiales con porosidad baja [60].

El área superficial presentada en los polvos calcinados a 300 °C es de 5.252 m²/g. Esta superficie específica es ligeramente menor que en experimentos anteriores. El aumento de la temperatura propicia un aumento del área superficial, los polvos de 400 °C presentan un área superficial de 12.556 m²/g, el incremento del área superficial continúa al aumentar la temperatura hasta los 700 °C, donde se alcanza la mayor área superficial con un valor de 70.021 m²/g. La curva de histéresis de los polvos calcinados es tipo H3, que generalmente es causada por poros desiguales en forma de hendidura [85].

A partir de la calcinación a 800 °C el área superficial disminuye considerablemente, mostrando un área superficial de 48.508 m²/g y, a 1300 °C el área superficial es sólo de 1.163 m²/g. Esto se debe a la sinterización de las partículas que provoca un cierre de poros y una densificación. Los valores de área superficial para este tipo de polvos indican una superficie específica alta y una estructura mesoporosa [56].

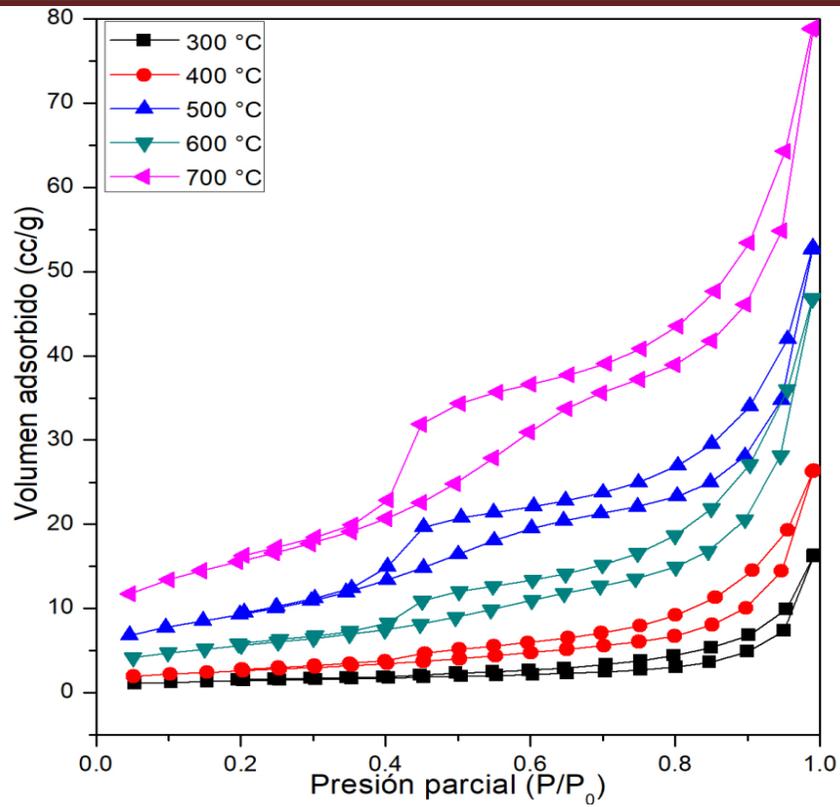


Fig. 68 Isothermas de adsorción de los polvos calcinadas de 300 a 700 °C, polvos con semillas en 0.1%.

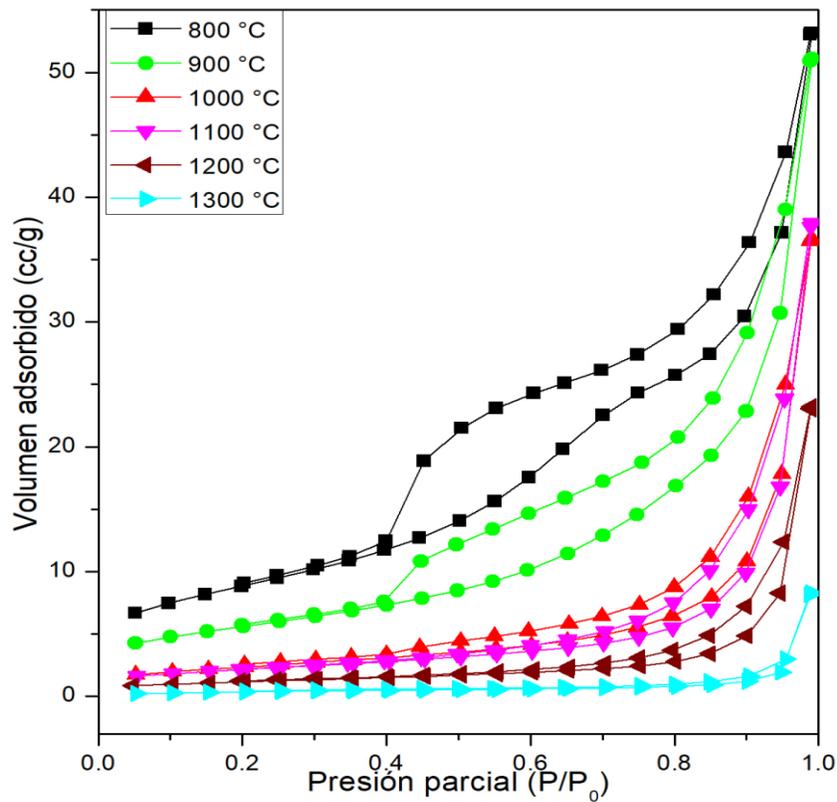


Fig. 69 Isothermas de adsorción de los polvos calcinadas de 800 a 1300 °C, polvos con semillas en 0.1%.

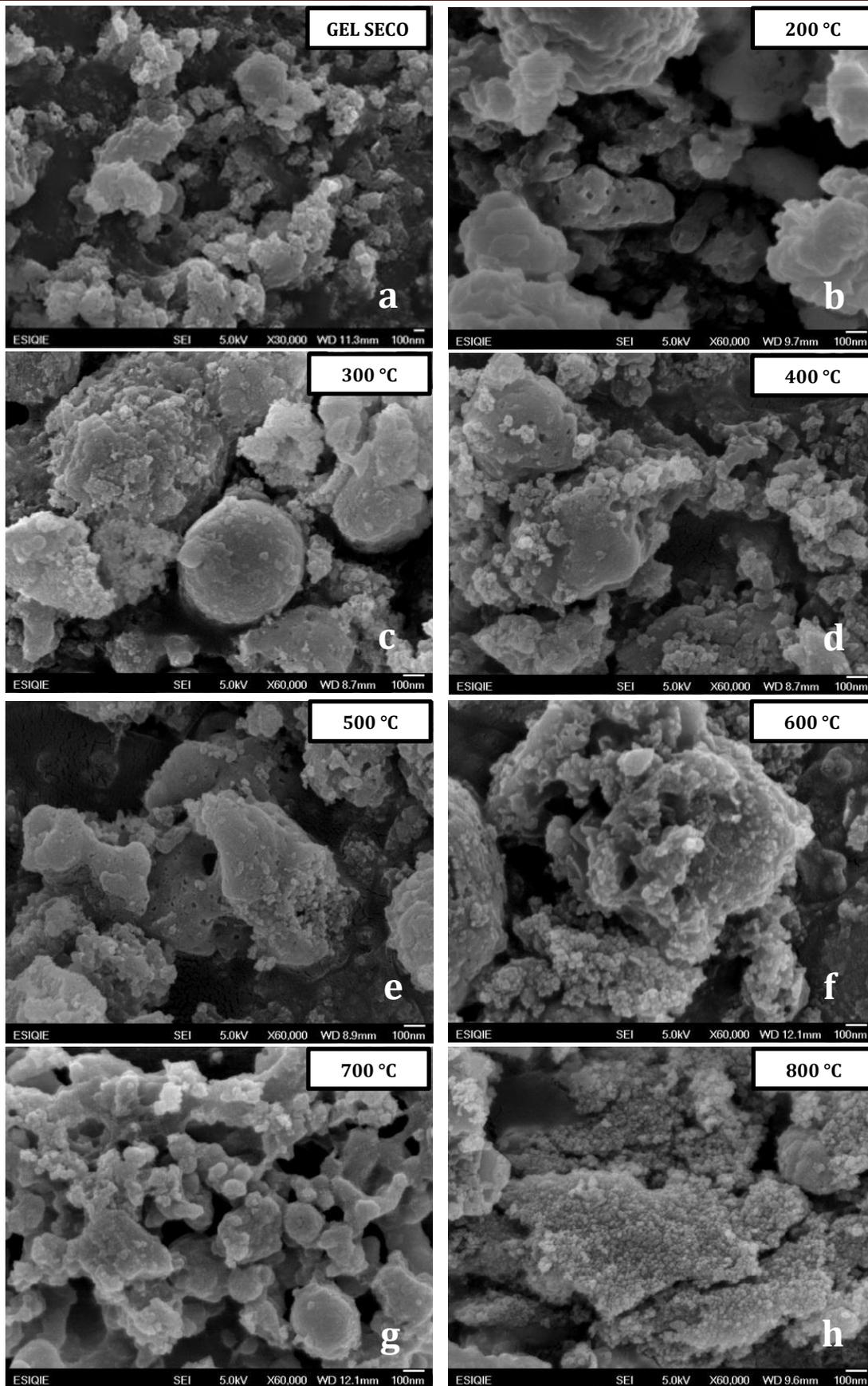


Las micrografías MEB de los polvos se muestran en la Figura 70. El gel seco se muestra en la figura 70.a, el cual está compuesto de aglomerados en forma de esferoides, las partículas que conforman los aglomerados miden alrededor de 60 nm. El polvo calcinado a 300 °C se muestra en la Figura 70.c, el que también se presenta en forma de aglomerados con una forma casi esférica, la superficie de los aglomerados es porosa. En el polvo calcinado a 500 °C (figura 70.e) presenta porosidad interna, y con el aumento de la temperatura de calcinación esta porosidad va desapareciendo.

En el polvo de 700 °C (Figura 70.g) corresponde a espinela cristalina identificada por DRX, en donde las partículas se encuentran aglomeradas. A mayor la temperatura de calcinación las partículas comienzan a unirse, como se puede apreciar en los polvos de 900 °C (figura 70.j) y de 1100 °C (Figura 70.k), también se observa que las partículas comienzan a crecer y alargarse por la coalescencia y difusión entre ellas, la porosidad disminuye y la superficie comienza a tornarse homogénea.

En los polvos de 1200 °C (figura 70.l) y 1300 °C (figura 70.m) las partículas adquieren una forma esférica bien definida, no tienen porosidad interna y el polvo se encuentra sinterizado, las superficie se torna completamente homogénea ya que el aumento de la temperatura provoca el aumento en la densificación del polvo.

También en las micrografías de alta temperatura de 1100 °C a 1300 °C (Figuras 70.k a 70.m) se observan partículas individuales que están muy densificadas y es posible observar el límite de las partículas sinterizadas.



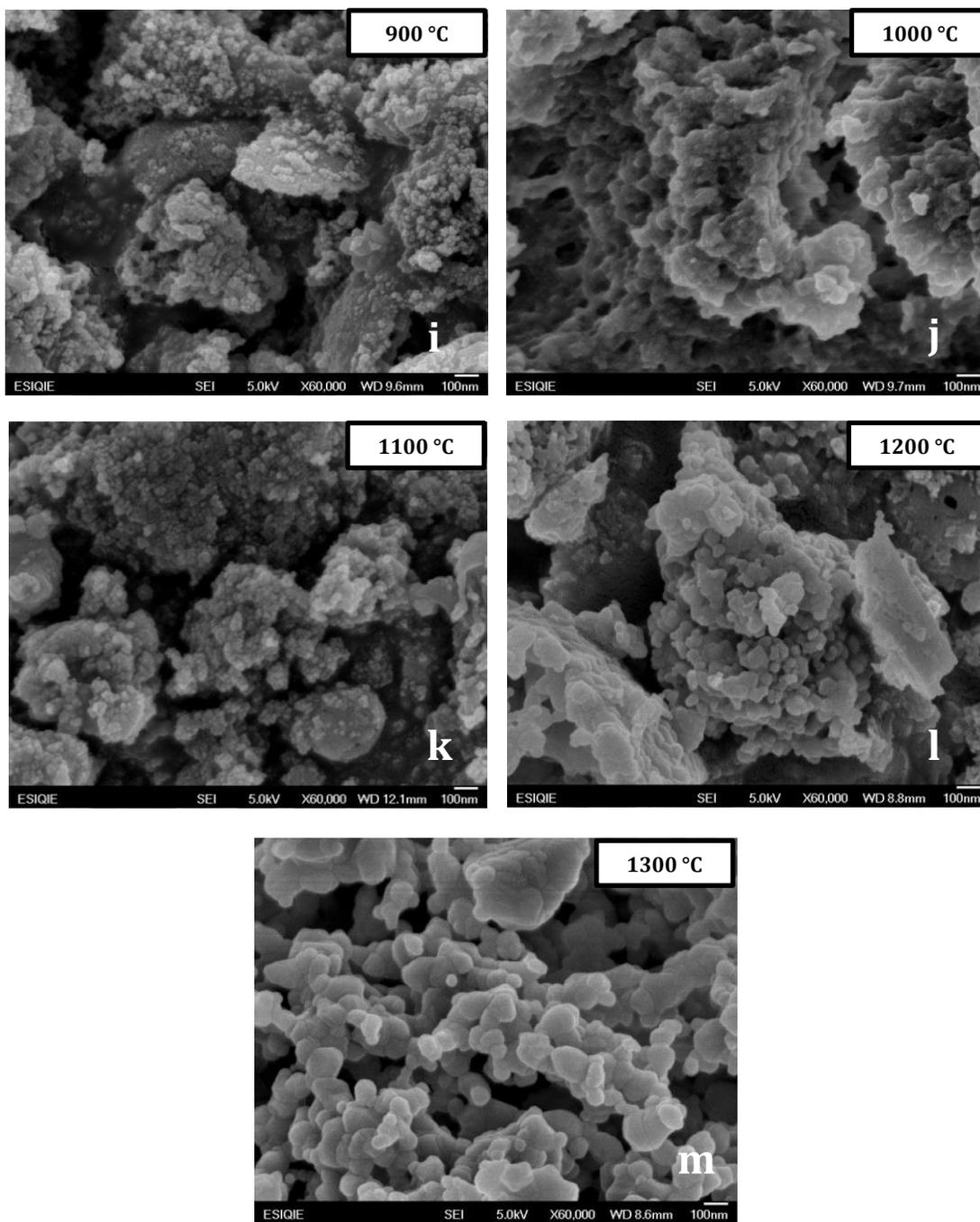


Fig. 70 Evolución micro estructural de los polvos de espinela con 0.1% de semillas a) gel seco, b) 200 °, c) 300°C, d) 400°C, e) 500 °C, e) 600 °C, f) 700 °C, h) 800 °C, i) 900 °C, j) 1000 °C, k) 1100 °C, l) 1200 °C y m) 1300 °C.

Los resultados de la microscopía electrónica de transmisión de alta temperatura del polvo calcinado a 700 °C se muestran en la Figura 71. Se puede observar que los polvos se encuentran aglomerados con partículas muy pequeñas, la imagen 71.b muestra diferentes zonas cristalinas en toda la muestra, la distancia interplanar en la región medida es de 1.16 Å la cual corresponde al plano cristalográfico (444). La cristalinidad mejora con el aumento en el porcentaje en el peso de semillas adicionadas durante la síntesis. Estas micrografías demuestran que a temperaturas de 700 °C se obtiene una espinela con un alto grado de cristalinidad, como se demuestras en los resultados de DRX para este polvo, ya que cuando se calcina a 700 °C, la espinela pasa de ser poco cristalina a una espinela totalmente cristalina.

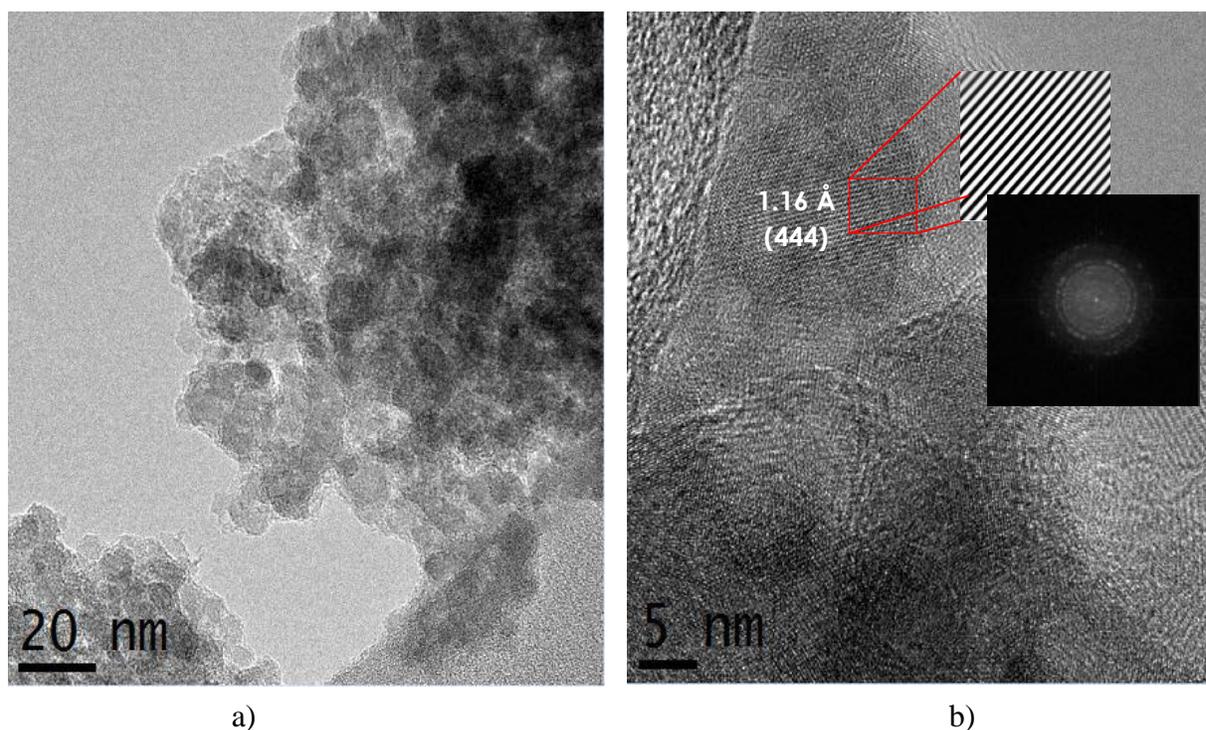


Fig. 71 Micrografías MET de los polvos con 0.1 % de semillas calcinados a 700 °C.



3.7 Análisis comparativo de experimentos sin semillas y con 0.025, 0.05 y 0.1% de semillas de espinela.

Los patrones de DRX de los polvos sin semillas, y con 0.025 %, 0.05 % y 0.1 % de semillas calcinados a 500 °C y 600 °C se comparan en la Figura 72. El polvo sin semillas calcinado a 500 °C muestra un patrón de DRX de baja cristalinidad que indica el inicio de la formación de la espinela, ya que las primeras trazas de la espinela en este polvo aparecen desde 300 °C, como se mostró en la Figura 16, y a 500 °C sólo crece un poco la fase.

El patrón de DRX del polvo de 500 °C con 0.025% de semillas muestra los primeros efectos del sembrado con partículas de $MgAl_2O_4$, ya que la fase espinela aparece con mayor definición, mostrando los planos cristalográficos (111), (311), (400) y (440) mejor definidos. Cuando el porcentaje de semillas aumenta a 0.05 % peso y 0.1 % peso, el crecimiento de la fase aumenta junto con la cristalización. Los patrones de DRX de los polvos de 600 °C muestran la aparición de dos planos cristalográficos más para los polvos con 0.05% y 0.1% de semillas, que corresponden a los planos (220) y (511).

En la figura 73 se muestran los patrones de DRX de los polvos con y sin semillas tratados a 700 °C y 800 °C. Esta figura muestra el cambio más notable derivado del efecto de las semillas, en donde se puede observar que a 700 °C los polvos de sin semillas apenas muestran el comienzo de la formación de la fase espinela, en tanto que los polvos con 0.025%. 0.05 % y 0.10 % peso de semillas ya cristalizaron y muestran la fase de espinela cristalina. El efecto de las semillas prácticamente desaparece en los polvos calcinados a 800 °C.

Los resultados muestran que las semillas aceleran la formación de la fase espinela, donde los polvos con 0.025 % peso de semillas presentan la formación de la espinela desde los 500 °C y, al aumentar el porcentaje de semillas, aparecen difracciones de más planos cristalográficos en los patrones de DRX, lo que se puede interpretar como una mejoría de la cristalización. Los resultados de los polvos con 0.025%, 0.05% y 0.1% calcinados a 700 °C muestran que el efecto de la semillas es considerable, ya que la espinela se forma a menor temperatura. Estos resultados son similares a los reportados por Y. Kobayashi [86] quien, para la síntesis de Al_2O_3 , hizo un sembrado con partículas de $\gamma-Al_2O_3$ en diferentes porcentajes, los resultados



arrojan que los polvos con mayor porcentaje de semillas presentan una cristalización más rápida que los polvos con menor porcentaje.

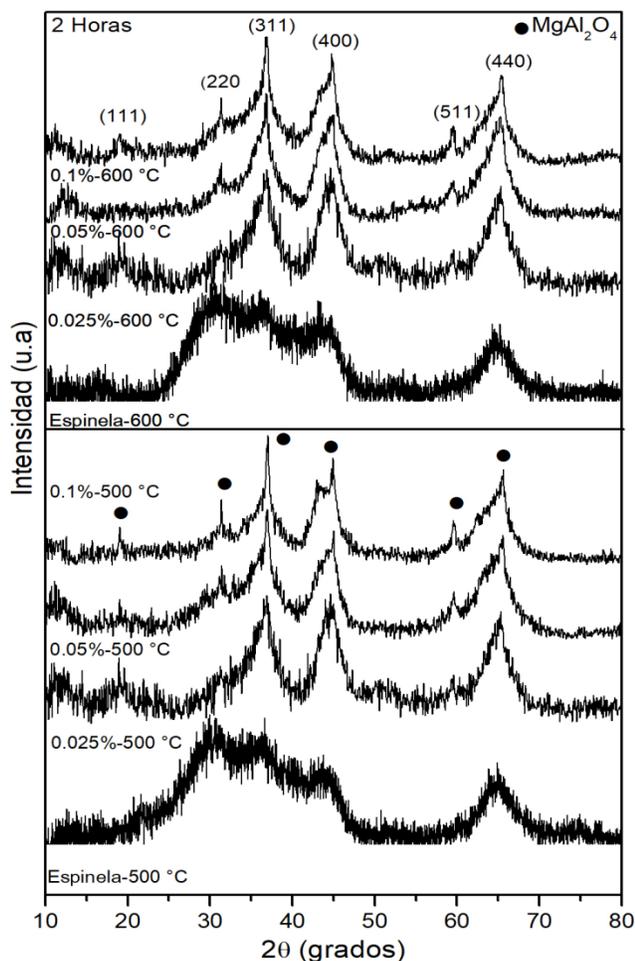


Figura 72. Comparativo de los patrones de DRX de los polvos de 500 °C y 600 °C.

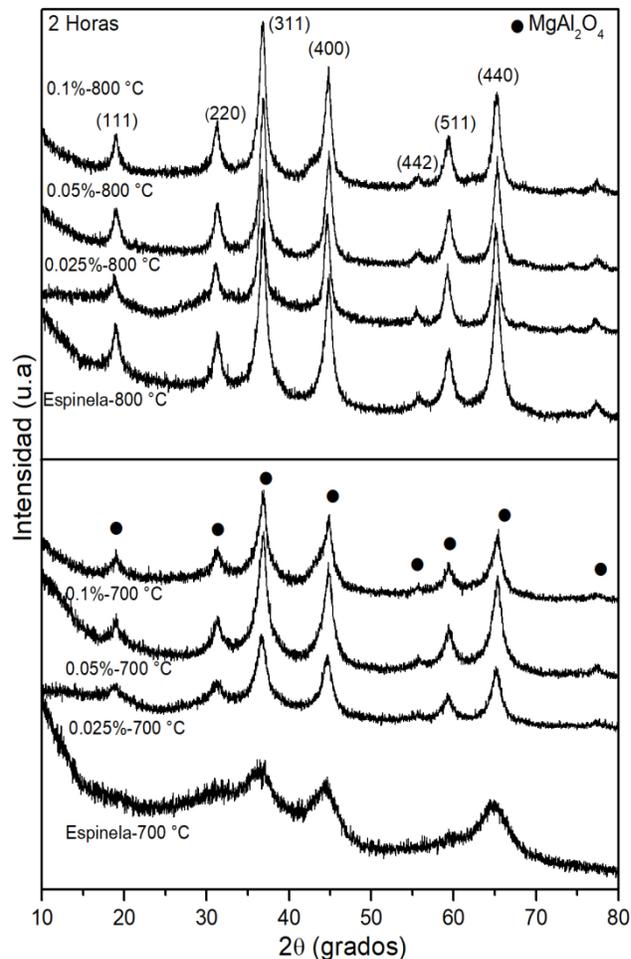


Figura 73. Comparativo de los patrones de DRX de los polvos de 700 °C y 800 °C.

Las figuras 74 y 75 muestran la comparación de los patrones de DRX de los polvos con y sin semillas calcinados a 900 °C, 1000 °C, 1100 °C y 1200 °C. Se observa que los polvos sin semillas calcinados a 900 °C y los polvos con 0.025 %, 0.05 %, y 0.1 % de semillas calcinados a 900 °C presentan una espinela totalmente cristalizada junto con la aparición de dos planos cristalográficos más que en los patrones de DRX de las muestras calcinadas a temperaturas más bajas, los cuales corresponden a los planos (533) y (444). A partir de 900 °C, temperatura



y hasta los 1300 °C la fase espinela sólo crece y se hace más cristalina en todas las muestras con y sin semillas.

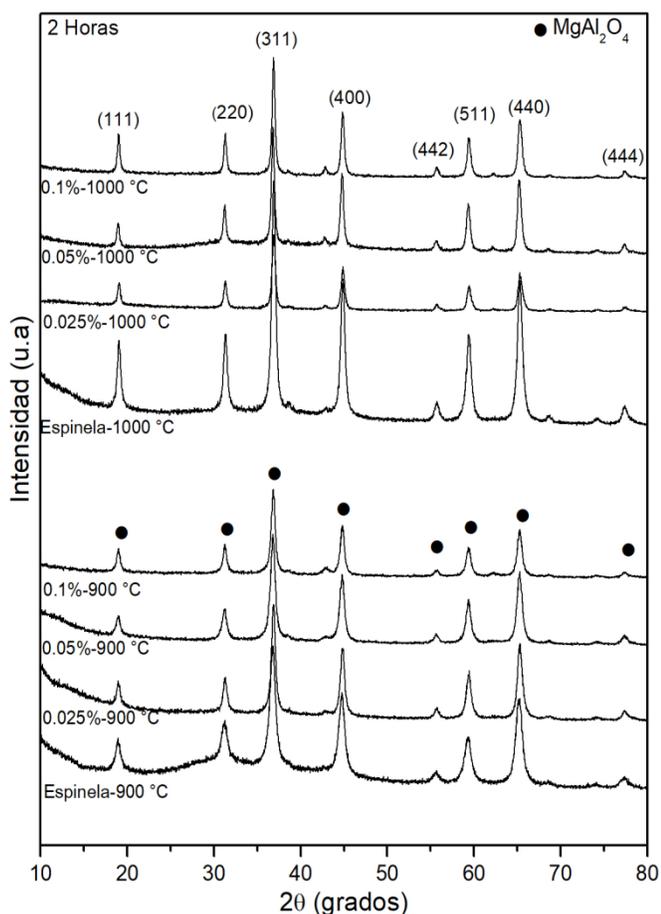


Fig. 74 Comparativo DRX de los polvos de espinela 900 °C-1000 °C.

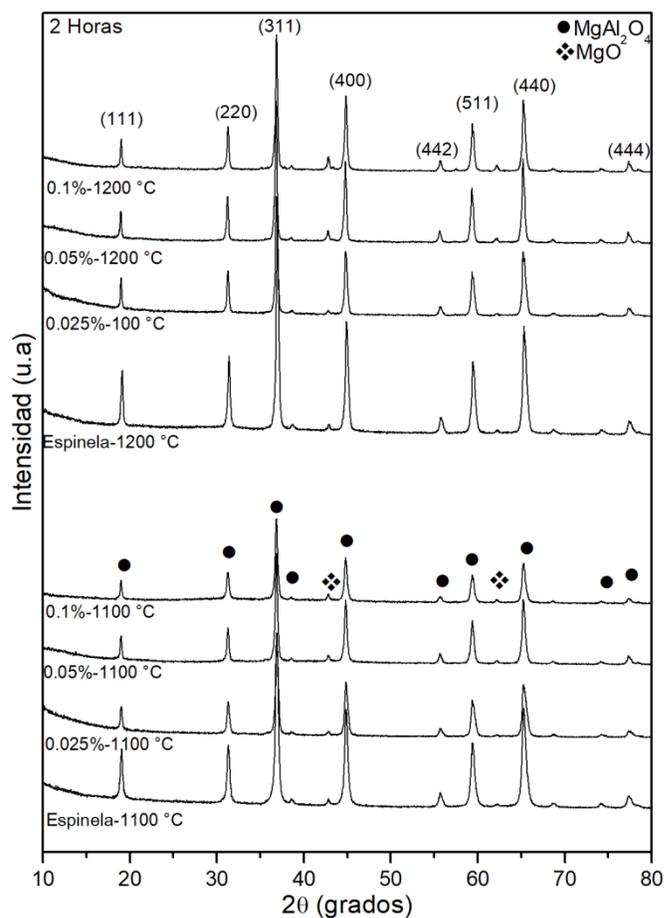


Fig. 75 Comparativo DRX de los polvos de espinela 1100 °C-1200 °C.

La tabla 12 muestra los tamaños de cristalita de los polvos con y sin semillas calcinados de 800 °C a 1200 °C. Se puede observar que el grado de cristalinidad aumenta con el incremento de la temperatura, ya que aumentan los tamaños de cristalita. Los valores del tamaño de cristalita de los polvos con semillas son mayores que para el polvo sin semillas, esto refleja la influencia de las semillas durante la evolución estructural de la espinela, como se mostró en los análisis DRX anteriores. Las semillas producen un efecto de nucleación heterogénea que



permite el crecimiento de la fase a temperaturas muy bajas y favorecen el crecimiento de los cristales.

Tabla 12 Valores del tamaño promedio de cristalita de las direcciones principales.

Temperatura °C	Tamaño de cristalita (nm)			
	ESP	SEM 1	SEM 2	SEM 3
800	3.44	5.05	4.89	4.22
900	4.79	10.71	11.04	11.53
1000	10.94	16.3	13.93	16.42
1100	18.65	21	24.71	17.29
1200	20.95	26.48	33.57	28.57

En el sistema sin semillas sólo hay una mezcla binaria de dos compuestos en este caso AlOOH y $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ que interactúan por difusión activada térmicamente para reaccionar en el estado sólido y formar la espinela de magnesio. Por otro lado, para los polvos con semillas de espinela existe un sistema ternario de partículas, donde la mezcla está compuesta por AlOOH , $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ y partículas de MgAl_2O_4 . Los resultados en los experimentos con semillas de espinela muestran una gran influencia de las mismas durante la síntesis.

En el caso de los experimentos con semillas de MgAl_2O_4 se parte de que las partículas sembradas de espinela son perfectamente cristalinas y estas influyen en su entorno. Las semillas de MgAl_2O_4 en los geles precursores reducen la energía necesaria durante la transformación, que es menor que en el caso de los geles sin semillas, los que necesitan mayor energía para formar espinela. Esto se corrobora en la temperatura a la cual se obtiene la fase totalmente cristalina, que para los polvos sin semillas es de 800 °C y para los experimentos con semillas es de 700 °C.

Otro aspecto importante es que las semillas influyen en la transformación de la espinela mediante un incremento del número de sitios de nucleación heterogénea en la mezcla. Esto implica que a mayor sitios de nucleación exista un mayor número de sitios de influencia donde puede crecer la fase espinela, los polvos con mayor porcentaje de semillas presentan una formación más rápida de la fase y a menor temperatura como se muestra en la Figura 72 y 73 donde los polvos de 500 °C con 0.05% y 0.1% de semillas, así como los polvos de 600 °C con



0.025%, 0.05% y 0.1% presentan la aparición de planos cristalográficos mejor definidos que las muestra de 500 °C con 0.025% de semillas y la muestra de espinela sin semillas.

La influencia de las semillas durante la obtención de alúmina fue estudiada por Ladislav Pach [87] en donde se reporta que las semillas de una fase perfectamente cristalina en una fase defectuosa influyen en la transformación estructural de la misma esto es similar a lo encontrado en este trabajo, ya que las semillas perfectamente cristalinas influyen en la transformación de la fase espinela para obtener la espinela a baja temperatura.

3.8 Tratamientos térmicos en tiempos de 2h, 4h, y 8h

3.8.1 Análisis estructural comparativo

Con el fin de analizar en mayor profundidad el efecto de las semillas de espinela en la formación de espinela en polvos obtenidos por el método sol-gel, se hicieron experimentos isotérmicos a 500°C, 600 °C y 700 °C por 2h, 4h y 8h para los polvos con y sin semillas, Los difractogramas de estos tratamientos son mostrados en las Figuras 76 a 78.

La figura 76.a muestra que los polvos sin semillas calcinados 2 horas a 500 °C no presentan un grado de cristalización alto a comparación con las muestras que contienen semillas de $MgAl_2O_4$, los cuales desde las 2h presentan una cristalización mejor definida.

En las Figuras 76.b y 76.c se muestran los patrones de DRX de los polvos calcinados por 6h y 8 h a 500 °C. Cuando el tiempo de calcinación aumenta, los 4 polvos no presentan una diferencia significativa.

En la Figura 77 se presentan los patrones de DRX de los polvos calcinados a 600 °C por diferentes tiempos. En la Figura 77.a se observa el patrón de difracción de los polvos calcinados a 2h a 600 °C, el patrón de difracción mostrado por la muestra sin semillas es de poca cristalinidad, en tanto que los polvos con semillas presentan el inicio de la formación de la fase cristalina, esto corrobora que las semillas de espinela tienen un papel importante para el crecimiento de la fase desde una temperatura baja. Conforme aumenta el tiempo de permanencia a 600 °C, los polvos no presentan diferencias significativas como se muestra en la Figura 76.b y 76.c.

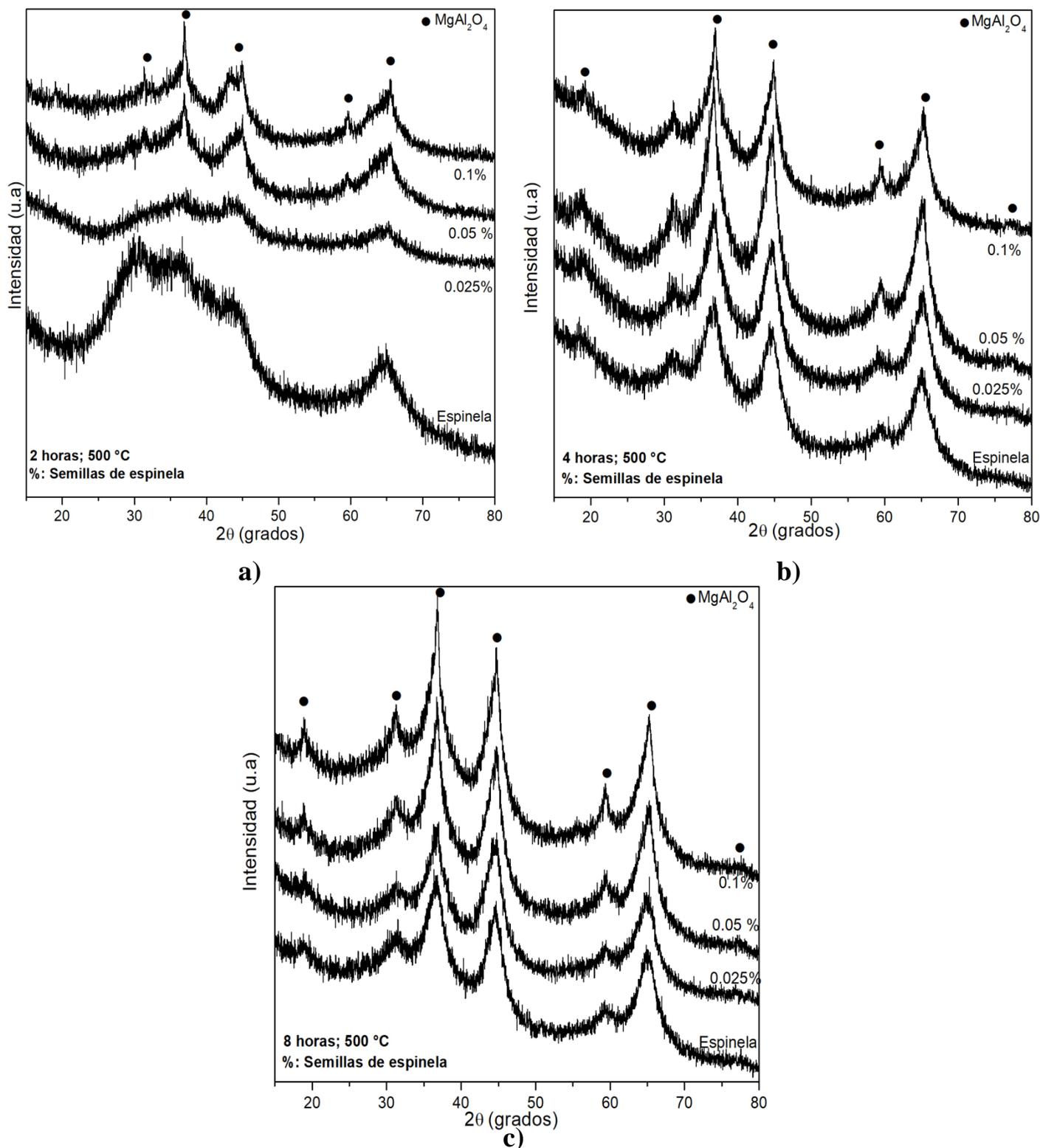


Fig. 76. Patrón DRX comparativo de los polvos de espinela calcinados a 500 °C por a) 2h b) 4h y c) 8h

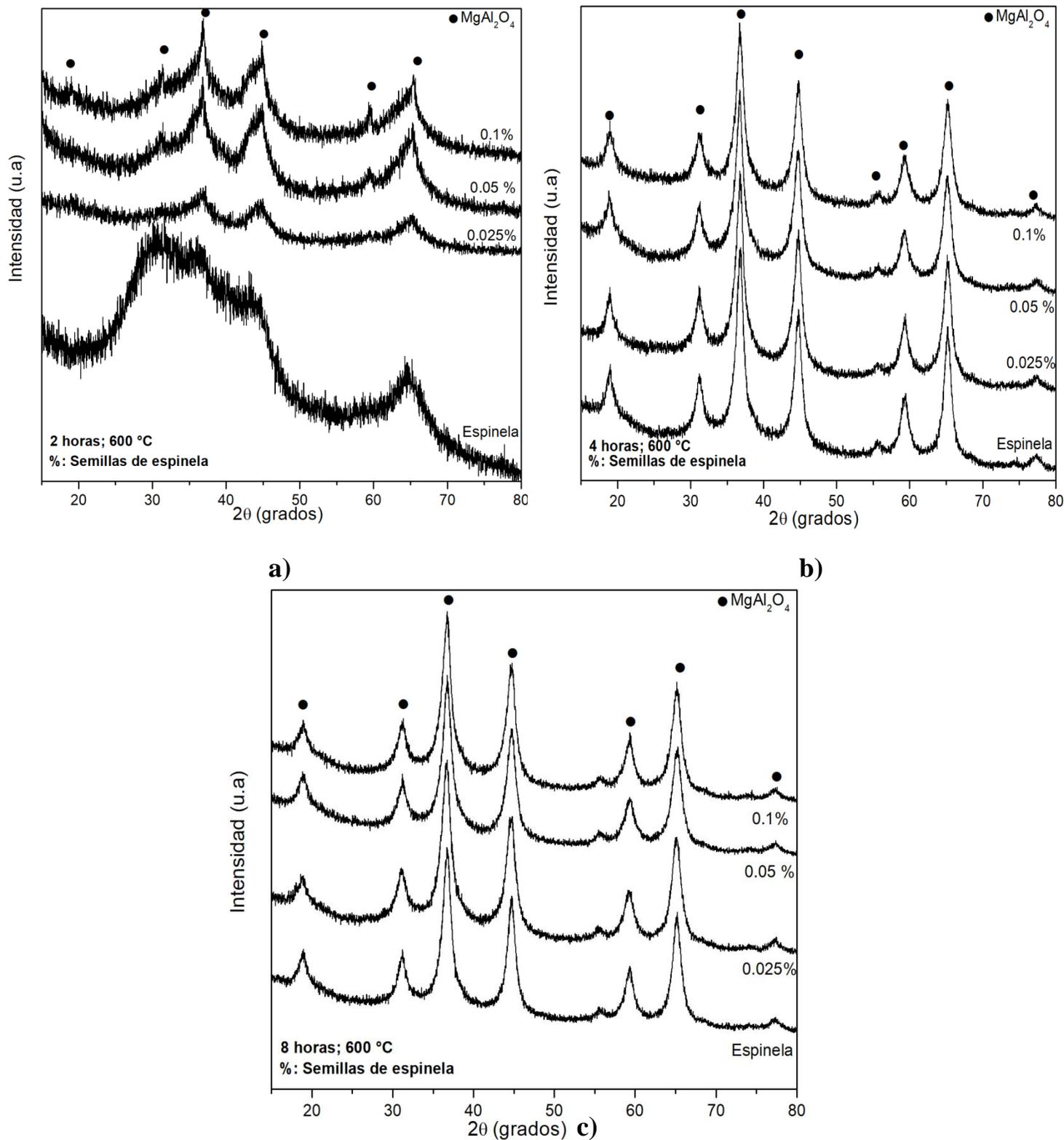


Fig. 77. Patrón DRX comparativo de los polvos de espinela calcinados a 600 °C por a) 2h b) 4h y c) 8h



La Figura 78 muestra los resultados de DRX obtenidos para los polvos calcinados a 700 °C por diferentes tiempos. Se puede apreciar que en los polvos sin semillas, a 700 °C inicia de la cristalización de la fase espinela, en tanto que los polvos con semillas a esta temperatura ya presentan una cristalización bien definida. Las semillas de espinela agregadas durante la síntesis promueven un crecimiento más rápido, lo cual quiere decir que cada semilla de $MgAl_2O_4$ promueve una cinética más rápida que la de los polvos sin semillas.

Cuando aumenta el tiempo de permanencia a 700 °C los 4 polvos cristalizan como se observa en la Figura 78.b a y 78.c, estas figuras pertenecen a los polvos calcinados por 4 h y 8 h respectivamente, los polvos no presentan diferencias significativas lo cual quiere decir que las semillas no presentan un efecto muy importante a tiempos largos de calcinación.

Los resultados presentados en las Figuras 76 a 78 muestran que la adición de semillas reduce de 800 °C a 700 °C la temperatura de inicio de formación de la espinela, pero que este efecto sólo es importante en tiempos cortos de calcinación. Estos resultados abren la posibilidad de obtener espinela de buena cristalinidad a baja temperatura en tiempos cortos, con la consecuente disminución de los problemas asociados con la formación de agregados duros y el crecimiento de las partículas.

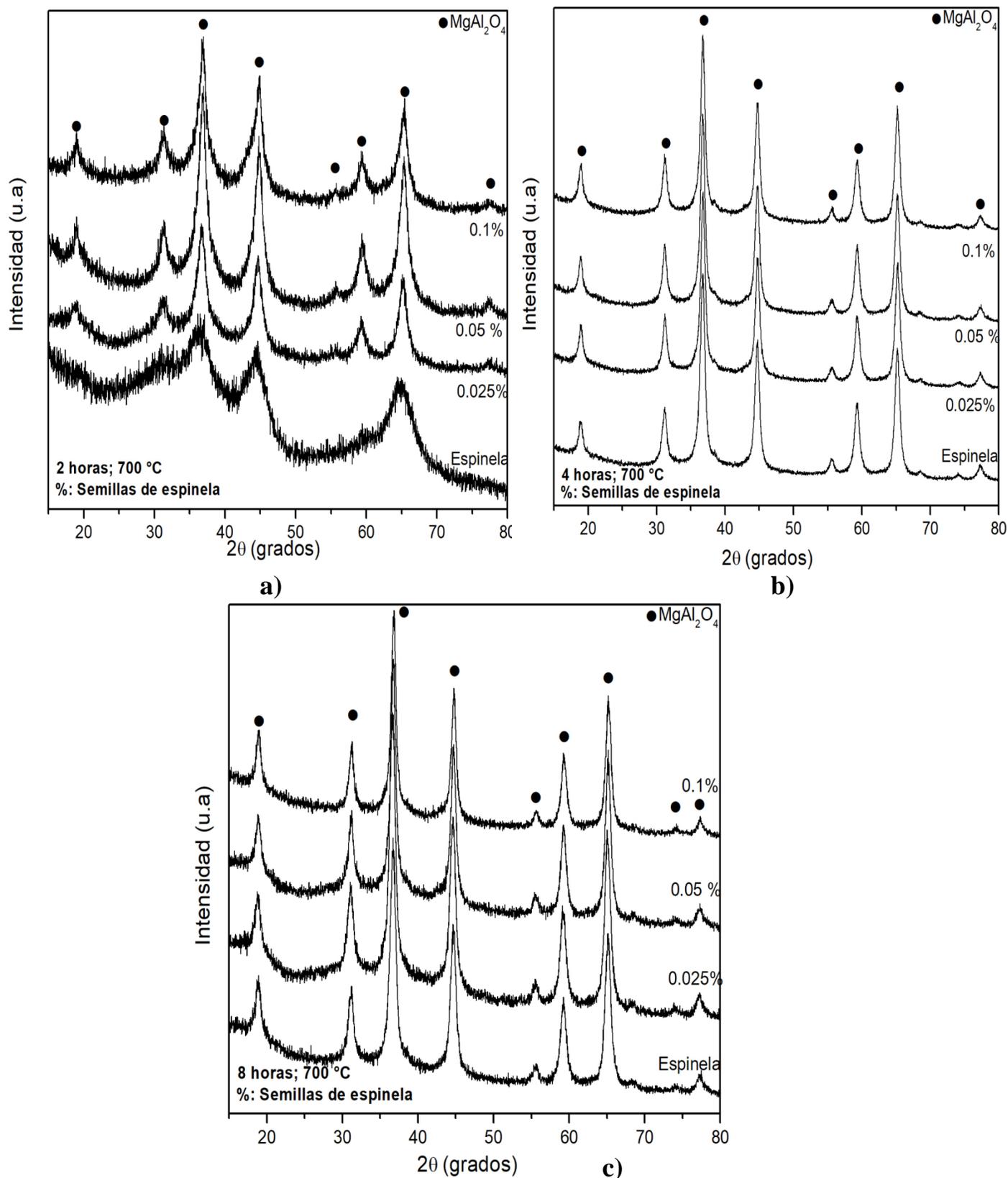


Fig. 78. Patrón DRX comparativo de los polvos de espinela calcinados a 700 °C por a) 2h b) 4h y c) 8h



3.9 Análisis comparativo de los análisis TG-ATD de los polvos sin semillas y con 0.025, 0.05 y 0.1 % de semillas.

Las gráficas de ATD de los polvos con y sin semillas se muestran en la Figura 79. Las curvas son muy similares para los cuatro polvos y los eventos aparecen a temperaturas iguales. El polvo sin semillas muestra eventos endotérmicos y exotérmicos menos intensos. La adición de semillas provoca que los eventos se marquen mejor. Cuando aumenta la cantidad de semillas los picos crecen, como se observa para los polvos con 0.05% y 0.1% de semillas. El polvo con 0.1% de semillas presenta los eventos mejor marcados y definidos.

La presencia de semillas en el polvo provoca que los eventos se marquen de una forma más clara es posible observar que el ATD del polvo con 0.025% de semillas presenta un crecimiento en los picos de los eventos térmicos. Cuando se aumenta la cantidad de semillas en el polvo los picos crecen como se observa en la gráfica TD 0.05% y 0.1%, el polvo 0.1% que corresponde al que contiene mayor número de semillas presenta los eventos mejor marcados y definidos.

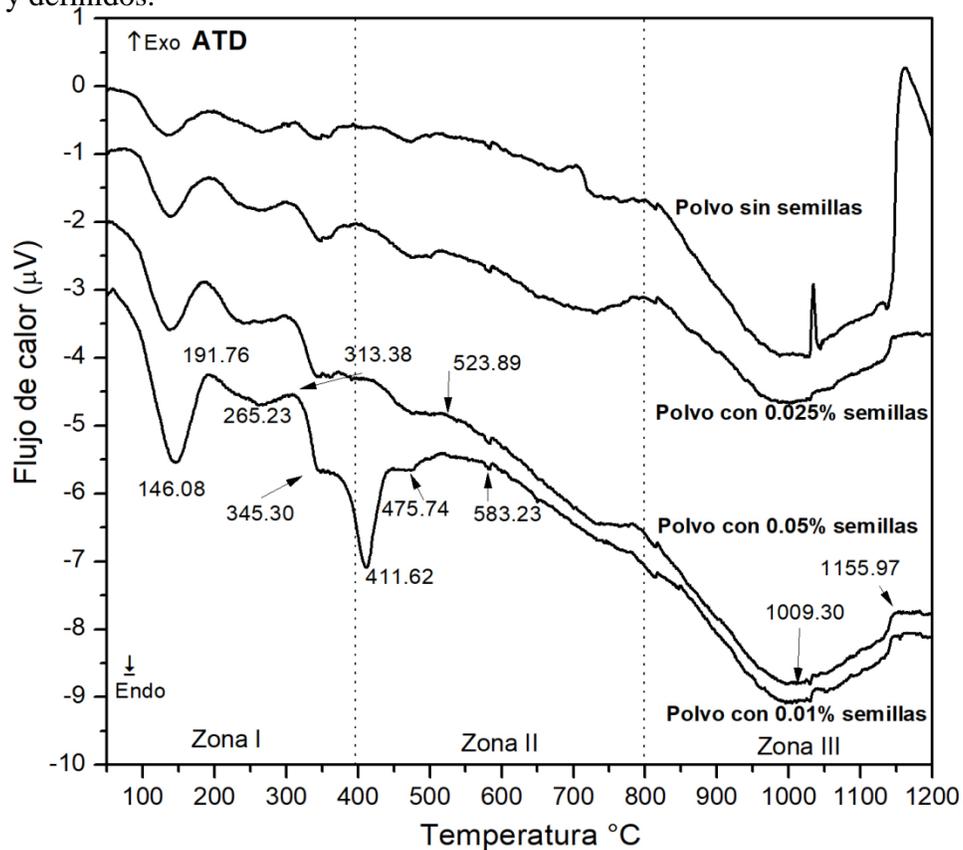


Fig. 79 ATD comparativo de los polvos de espinela sin semillas, 0.025 %, 0.05 % y 0.1 % de semillas.



La Figura 80 muestra las curvas termogravimétricas de los diferentes polvos. Las cuatro muestras presentan un comportamiento similar. La pérdida de masa termina desde los 500 °C para los cuatro polvos y el peso se mantiene constante.

La muestra sin semillas presenta menor pérdida de masa que las muestras con semillas, los termogramas de los experimentos 0.025 y 0.05% son muy similares entre sí, y la muestra 0.1% presenta una pérdida de alrededor de 40 % con respecto al peso inicial.

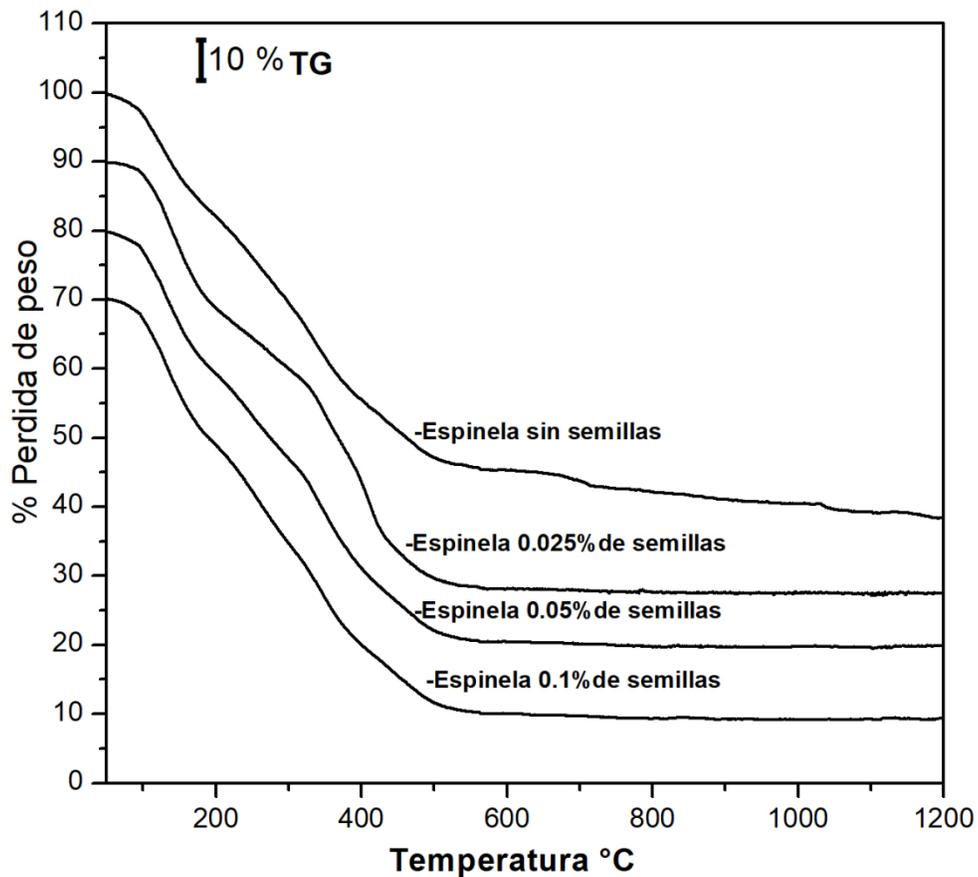


Fig. 80 ATG comparativo de los polvos de espinela sin semillas, 0.025 %, 0.05 % y 0.1 % de semillas.



3.10 Comparación de los resultados de adsorción de nitrógeno de los polvos sin semillas y con 0.025, 0.05 y 0.1 % de semillas.

La Tabla 3.3 muestra los valores del área superficial y volumen de poro de los polvos con y sin semillas calcinados por 2 h a temperaturas de 300 °C 1300 °C. Los polvos sin semillas de $MgAl_2O_4$ calcinados a 300 °C presentan un área superficial de 26.205 $m^2 g^{-1}$, y conforme aumenta la temperatura de calcinación la superficie específica aumenta. Los valores más altos de área superficial medidos para estos polvos son de 94.1 $m^2 g^{-1}$ a 700 °C y 107.7 $m^2 g^{-1}$ a 800 °C, como se mencionó anteriormente a 800 °C los polvos sin semillas presentan el cambio de una espinela poco cristalina a una espinela totalmente cristalizada.

Tabla 13 Valores de área superficial y volumen de poro de los diferentes polvos de espinela sintetizados.

Temperatura °C	ESPINELA SIN SEMILLAS		ESPINELA 0.025 % $MgAl_2O_4$		ESPINELA 0.05 % $MgAl_2O_4$		ESPINELA 0.1 % $MgAl_2O_4$	
	Área Superficial ($m^2 g^{-1}$)	Volumen de poro ($cm^3 g^{-1}$)	Área Superficial ($m^2 g^{-1}$)	Volumen de poro ($cm^3 g^{-1}$)	Área Superficial ($m^2 g^{-1}$)	Volumen de poro ($cm^3 g^{-1}$)	Área Superficial ($m^2 g^{-1}$)	Volumen de poro ($cm^3 g^{-1}$)
300	26	0.096	16	0.072	16	0.047	5	0.025
400	38	0.126	9	0.058	28	0.085	12	0.042
500	49	0.133	9	0.054	38	0.086	42	0.082
600	52	0.146	12	0.062	40	0.09	28	0.075
700	94	0.182	60	0.113	64	0.119	70	0.124
800	107	0.188	45	0.098	42	0.100	48	0.087
900	74	0.156	22	0.072	39	0.098	33	0.084
1000	30	0.103	6	0.052	11	0.057	12	0.058
1100	12	0.075	5	0.047	3	0.022	10	0.06
1200	7	0.06	2	0.031	2	0.008	4	0.036
1300	5	0.041	2	0.023	1	0.015	1	0.013

%= Porcentaje peso de semillas de $MgAl_2O_4$ adicionadas durante la síntesis

Los polvos con 0.025 %, 0.05 % y 0.1 % de semillas presentan valores de superficie específica muy similares. Los valores de su área superficial son menores que para los polvos sin semillas. El mayor valor de área superficial para los polvos con semillas se encuentra para los polvos



calcinados a 700 °C, donde a esta temperatura se presenta el cambio de una espinela poco cristalina a una fase totalmente cristalizada. Cabe resaltar que el máximo valor de la superficie específica de los polvos con semillas es casi 40 % menor que para el polvo sin semillas.

La Figura 81 muestra el cambio de la superficie específica con respecto a la temperatura de calcinación de los cuatro polvos. Los polvos sin semillas muestran el área específica más grande que los demás polvos a temperaturas de 800 °C, donde el valor de área específica está por arriba de los 100 m²/g, conforme aumenta la temperatura el área específica comienza a disminuir. Con respecto a los polvos con semillas, sus valores de superficie específica son muy similares, a los 700 °C estos polvos presentan el área específica más grande y los valores están entre los 60 y 70 m²/g, por arriba de los 700 °C el área específica disminuye debido al cierre de poros y densificación del material.

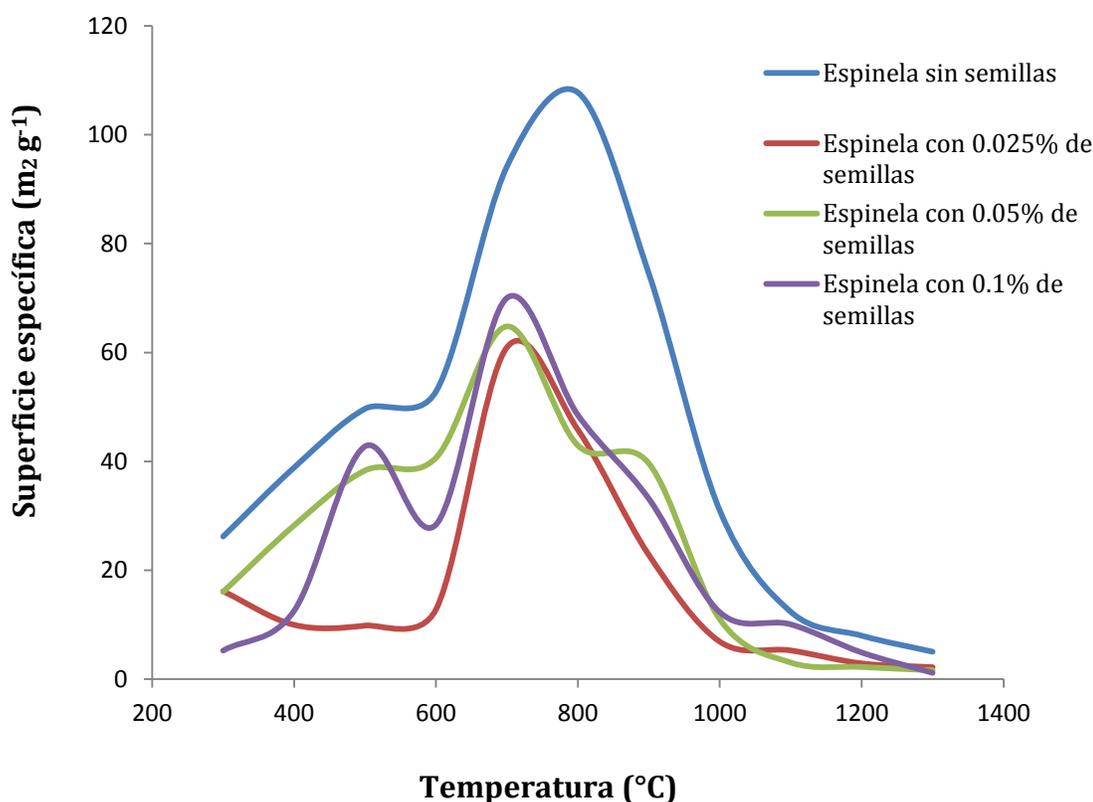


Fig.81 Grafica superficie específica contra temperaturas de los polvos de espinela y 0.025%, 0.05% y 0.1% de semillas.



CONCLUSIONES

- Se sintetizó aluminato de magnesio por el método sol-gel utilizando tri-secbutoxido de aluminio y nitrato de magnesio como fuentes de loa cationes y agregando partículas nanométricas de espinela (semillas) en cantidades de 0.025 %, 0.050 % y 0.100 % en peso. Los resultados de DRX muestran que, en los polvos sin semillas, la fase espinela se empieza a formar desde temperaturas de calcinación tan bajas como 300 °C, y a partir de 800 °C se obtiene una espinela cristalina.
- Se sintetizaron polvos de alúmina por el método sol-gel. Los resultados demuestran que la fase obtenida por este método es bohemita (AlOOH). La descomposición de la bohemita por calentamiento sigue la ruta típica de las alúminas de transición para convertirse a 300 °C en alúmina gama, y a 1300 °C en alúmina alfa totalmente cristalizada.
- Los resultados muestran que en los polvos sol-gel, existe la interacción de $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ con boehmita y que estos dos compuestos interactúan, lo que conduce a la formación de espinela desde los 300°C.
- Los polvos con sembrado de partículas de MgAl_2O_4 demuestran que las semillas tienen una influencia en la formación y cristalización de la fase espinela. Los polvos con 0.025 % de semillas de espinela mostraron la formación de espinela totalmente cristalina a 700°C. Los polvos con 0.05 y 0.1% de semillas presentaron un crecimiento de la espinela más rápido que los polvos sin semillas y con 0.025 % de semillas, ya que desde los 300 °C presentan la formación de una espinela que presenta patrones de DRX con una mayor cantidad de más planos cristalográficos.
- La adición de semillas de espinela durante la síntesis promueve la aparición de la fase MgAl_2O_4 a menor temperatura y promueven el crecimiento más rápido acelerando la cinética, a tiempos de permanencia de 4 horas y 8 horas no se nota la influencia de las semillas.

REFERENCIAS BIBLIOGRAFICAS

- [1] D. C. Harris, (1999), "Materials for Infrared Windows and Domes: Properties and Performance," SPIE Optical Engineering Press, USA, pp 170.
- [2] Ewais, E. M. M., Besisa, D. H. A., El-Amir, A. A. M., El-Sheikh, S. M., and Rayan, D. E. (2015). Optical properties of nanocrystalline magnesium aluminate spinel synthesized from industrial wastes. *Journal of Alloys and Compounds*, 649, 159–166.
- [3] Gruzjicic, M., Bell, W. C., and Pandurangan, B. (2012). Design and material selection guidelines and strategies for transparent armor systems. *Materials and Design*, 34, 808–819.
- [4] J. E. Shelby, (2005), "Introduction to Glass Science and Technology, 2nd Edition,". Royal Society of Chemistry, United Kingdom.
- [5] Jung, I.-H., Deckerov, S. A., and Pelton, A. D. (2005). Critical Thermodynamic Evaluation and Optimization of the MgO-Al₂O₃, CaO-MgO-Al₂O₃, and MgO-Al₂O₃-SiO₂ Systems. *Chemistry Inform*, 36(4).
- [6] Wang, X. H., Lu, S. B., Wang, C. M., and Yu, H. B. (2009). Low Temperature Synthesis of Magnesium Aluminate Spinel from AlOOH and MgO Powder. *Advanced Materials Research*, 79-82, 1811–1814
- [7] Tripathi, H. S., Singla, S., and Ghosh, A. (2009). Synthesis and densification behaviour of magnesium aluminate spinel: Effect of Dy₂O₃. *Ceramics International*, 35(6), 2541–2544.

-
- [8] Sutorik, A. C., Gilde, G., Swab, J. J., Cooper, C., Gamble, R., and Shanholtz, E. (2011). Transparent Solid Solution Magnesium Aluminate Spinel Polycrystalline Ceramic with the Alumina-Rich Composition MgO-Al₂O₃. *Journal of the American Ceramic Society*, 95(2), 636–643.
- [9] Saberi, A., Golestani-Fard, F., Sarpoolaky, H., Willert-Porada, M., Gerdes, T., and Simon, R. (2008). Chemical synthesis of nanocrystalline magnesium aluminate spinel via nitrate–citrate combustion route. *Journal of Alloys and Compounds*, 462(1-2), 142–146.
- [10] Li, H., Liu, Y. Q., Liu, H., and Yang, Z. J. (2015). Synthesis of magnesium aluminate spinel nano-powders by co-precipitation method. *Materials Research Innovations*, 19(sup9), S9–20–S9–23.
- [11] Mathur, S., Veith, M., Haas, M., Shen, H., Lecerf, N., Huch, V. Jilavi, M. (2004). Single-Source Sol-Gel Synthesis of Nanocrystalline ZnAl₂O₄: Structural and Optical Properties. *Journal of the American Ceramic Society*, 84(9), 1921–1928.
- [12] Cui, H., Zayat, M., and Levy, D. (2005). Sol-Gel Synthesis of Nanoscaled Spinel Using Propylene Oxide as a Gelation Agent. *Journal of Sol-Gel Science and Technology*, 35(3), 175–181.
- [13] Chandradass, J., Bae, D. S., and Balasubramanian, M. (2008). Synthesis and Characterization of Sol–Gel Alumina Fiber by Seeding α -Alumina Through Extended Ball Milling. *Materials and Manufacturing Processes*, 23(8), 786–790.
- [14] Mitchell, T. E. (2004). Dislocations and Mechanical Properties of MgO-Al₂O₃ Spinel Single Crystals. *Journal of the American Ceramic Society*, 82(12), 3305–3316.
- [15] Ganesh, I. (2013). A review on magnesium aluminate (MgAl₂O₄) spinel: synthesis, processing and applications. *International Materials Reviews*, 58(2), 63–112.

-
- [16] Bragg, W. H. (1915). The structure of the spinel group of crystals. The London, Edinburgh, and Dublin Philosophical Magazine and Journal of Science, 30(176), 305–315.
- [17] Kashii, N., Maekawa, H., and Hinatsu, Y. (1999). Dynamics of the Cation Mixing of MgAl_2O_4 and ZnAl_2O_4 Spinel. Journal of the American Ceramic Society, 82(7), 1844–1848.
- [18] Esposito, L., Piancastelli, A., and Martelli, S. (2013). Production and characterization of transparent MgAl_2O_4 prepared by hot pressing. Journal of the European Ceramic Society, 33(4), 737–747.
- [19] Sickafus, K. E., Wills, J. M., and Grimes, N. W. (2004). Structure of Spinel. Journal of the American Ceramic Society, 82(12), 3279–3292.
- [20] Seko, A., Oba, F., and Tanaka, I. (2010). Classification of spinel structures based on first-principles cluster expansion analysis. Physical Review B, 81(5).
- [21] Ulrich Muller, (2006), Inorganic Structural Chemistry, Second Edition, Marburg Germany, Ed. John Wiley and Sons, pp 190.
- [22] C. Barry Carter, M. Grant Norton, Ceramic Materials: Science and Engineering, Springer, USA, pp 127.
- [23] Alper, A. M., McNally, R. N., Ribbe, P. H., and Doman, R. C. (1962). The System $\text{MgO-MgAl}_2\text{O}_4$. Journal of the American Ceramic Society, 45(6), 263–268.
- [24] M. N. Rahaman, (2003). "Ceramic Processing and Sintering," 2nd edition CRC Press: New York USA, pp. 875.

-
- [25] Beltran, A., Igualada, J. A., Llusar, R., and Andres, J. (1995). MgAl₂O₄ spinel crystal structure. An ab initio perturbed ion study. *International Journal of Quantum Chemistry*, 56(S29), 685–694.
- [26] Stewart, R. L., and Bradt, R. C. (1980). Fracture of Polycrystalline MgAl₂O₄. *Journal of the American Ceramic Society*, 63(11-12), 619–623.
- [27] Ghosh, A., White, K. W., Jenkins, M. G., Kobayashi, A. S., and Brad, R. C. (1991). Fracture Resistance of a Transparent Magnesium Aluminate Spinel. *Journal of the American Ceramic Society*, 74(7), 1624–1630.
- [28] Rodriguez-Suarez, T., Lopez-Esteban, S., Bartolomé, J. F., and Moya, J. S. (2007). Mechanical properties of alumina-rich magnesium aluminate spinel/tungsten composites. *Journal of the European Ceramic Society*, 27(11), 3339–3344.
- [29] Bhaduri, S., Bhaduri, S. B., & Prisbrey, K. A. (1999). Auto ignition synthesis of nanocrystalline MgAl₂O₄ and related nanocomposites. *Journal of Materials Research*, 14(09), 3571–3580.
- [30] Plešingerová, B., Številová, N., Luxová, M., and Boldižárová, E. (2000). Mechanochemical Synthesis of Magnesium Aluminate Spinel in Oxide-Hydroxide Systems *Journal of Materials Synthesis and Processing*, 8(5/6), 287–293.
- [31] Talimian, A., Pouchly, V., El-Maghraby, H. F., Maca, K., & Galusek, D. (2019). Impact of high energy ball milling on densification behaviour of magnesium aluminate spinel evaluated by master sintering curve and constant rate of heating approach. *Ceramics International*, 45(17) 23467-23474.
- [32] Rani, G. N., and Ayachit, N. H. (2015). Low temperature synthesis of MgAl₂O₄ Spinel through sol-gel technique and its characterization. *Canadian Journal of Physics*, 93(5), 561–564.

-
- [33] Sarkar, R., Das, S. and Banerjee, G. (2003). Effect of additives on the densification of reaction sintered and pre synthesized spinels. *Ceramics International*, 29(1), 55–59.
- [34] Wang, C. C. (1969). Growth and Characterization of Spinel Single Crystals for Substrate Use in Integrated Electronics. *Journal of Applied Physics*, 40(9), 3433–3444.
- [35] Ewais, E. M. M., Besisa, D. H. A., El-Amir, A. A. M., El-Sheikh, S. M., and Rayan, D. E. (2015). Optical properties of nanocrystalline magnesium aluminate spinel synthesized from industrial wastes. *Journal of Alloys and Compounds*, 649, 159–166.
- [36] Alvar, E. N., Rezaei, M., and Alvar, H. N. (2010). Synthesis of mesoporous nanocrystalline MgAl_2O_4 spinel via surfactant assisted precipitation route. *Powder Technology*, 198(2), 275–278.
- [37] Shiono, T., Shiono, K., Miyamoto, K., and Pezzotti, G. (2000). Synthesis and Characterization of MgAl_2O_4 Spinel Precursor from a Heterogeneous Alkoxide Solution Containing Fine MgO Powder. *Journal of the American Ceramic Society*, 83(1), 235–37.
- [38] Park, K. Y., Choi, J. G., Sung, K., and Kim, Y. (2006). Solid-precursor vaporizer for aerosol reactors: Synthesis of magnesium aluminate nanoparticles by thermal decomposition of magnesium aluminum tert-butoxide. *Journal of Nanoparticle Research*, 8(6), 1075–1081.
- [39] Duan, J., Lu, S., Wang, X., Yin, J., Gao, H., Su, Z., and Yang, J. (2017). Synthesis and characterization of porous magnesium aluminate spinel by hydrothermal process. *IOP Conference Series: Earth and Environmental Science*, 81, 012028.
- [40] Bickmore, C. R., Waldner, K. F., Treadwell, D. R., and Laine, R. M. (1996). Ultrafine Spinel Powders by Flame Spray Pyrolysis of a Magnesium Aluminum Double Alkoxide. *Journal of the American Ceramic Society*, 79(5), 1419–1423.
-

-
- [41] Nuernberg, G. D. B., Foletto, E. L., Probst, L. F. D., Campos, C. E. M., Carreño, N. L. V., and Moreira, M. A. (2012). A novel synthetic route for magnesium aluminate (MgAl_2O_4) particles using metal–chitosan complexation method. *Chemical Engineering Journal*, 193-194, 211–214.
- [42] Ye, G., Oprea, G., and Troczynski, T. (2005). Synthesis of MgAl_2O_4 Spinel Powder by Combination of Sol-Gel and Precipitation Processes. *Journal of the American Ceramic Society*, 88(11), 3241–3244.
- [43] C. Brinker, George Scherer, (1990), 1st. Edition,. *The Physics and Chemistry of Sol-Gel Processing*, United Kingdom, Academic Press Inc. pp 22-25.
- [44] C. Vilchis Pacheco, A. de Ita de la Torre, R. Espinosa Rojas, M. A. Barrón Meza, (2005) Estudio numérico de la difusividad del aluminio durante la producción de MgAl_2O_4 a partir de MgO y Al_2O_3 , *Revista Cubana de Química* , XVII(2).
- [45] Wagner, C. (1936). On the mechanism of formation of higher order ionic compounds (double salts, spinels, silicates). *Journal of Physical Chemistry*, 34B (1).1936, 309-316.
- [46] David. W. Richerson, “Modern Ceramic Engineering”, Second edition, 1992, USA, pp 512.
- [47] Zarazúa Villalobos, L., Téllez-Jurado, L., Vargas-Becerril, N., Fantozzi, G., and H. Balmori Ramírez, (2017). Synthesis of magnesium aluminate spinel nanopowder by sol–gel and low temperature processing. *Journal of Sol-Gel Science and Technology*, 85(1), 110–120.

-
- [48] Pei, L.Z., Yin, W.-Y., Wang, J.-F., Chen, J., Fan, C.-G., and Zhang, Q.F. (2010). Low temperature synthesis of magnesium oxide and spinel powders by a sol-gel process. *Materials Research*, 13(3), 339–343.
- [49] Păcurariu, C., Lazău, I., Ecsedi, Z., Lazău, R., Barvinschi, P., and Mărginean, G. (2007). New synthesis methods of MgAl_2O_4 spinel. *Journal of the European Ceramic Society*, 27(2-3), 707–710.
- [50] Cheng, L.-T., Tsai, M.-Y., Tseng, W. J., Hsiang, H.-I., & Yen, F.-S. (2008), Boehmite coating on $\theta\text{-Al}_2\text{O}_3$ particles via a sol-gel route. *Ceramics International*, 34(2), 337–343.
- [51] Su, X., Du, X., Li, S., & Li, J. (2009). Synthesis of MgAl_2O_4 spinel nanoparticles using a mixture of bayerite and magnesium sulfate, *Journal of Nanoparticle Research*, 12(5), 1813–1819.
- [52] Mohapatra, D., and Sarkar, D. (2007). Effect of in situ spinel seeding on synthesis of MgO-rich MgAl_2O_4 composite. *Journal of Materials Science*, 42(17), 7286–7293.
- [53] Carlos J. Serna, Joe L. White (1977). Hydrolysis of aluminium tri-sec-butoxide in ionic and no ionic media. *Clays and Clay Minerals*, 25, 384-391.
- [54] Ganesh, I., Srinivas, B., Johnson, R., Saha, B. P., and Mahajan, Y. R. (2004). Microwave assisted solid state reaction synthesis of MgAl_2O_4 spinel powders, *Journal of the European Ceramic Society*, 24(2), 201–207.
- [55] Chang T-CG, Irish DE (1973) Raman and infrared studies of Hexa-, Tetra-, and dihydrates of crystalline magnesium nitrate. *Can Journal Chemistry*, 51:118–125.

-
- [56] Li, H., Wei, H.Y., Cui, Y., Sang, R.L., Bu, J.L., Wei, Y.N. Zhao, J. H. (2017). Synthesis and characterization of MgAl_2O_4 spinel nanopowders via non hydrolytic sol–gel route. *Journal of the Ceramic Society of Japan*, 125(3), 100–104.
- [57] Guo, J.J., Lou, H., Zhao, H., Wang, X.G., and Zheng, X.M. (2004). Novel synthesis of high surface area MgAl_2O_4 spinel as catalyst support. *Mater. Lett.*, 58(12-13):1920-1923.
- [58] Li, D., Lu, M., Cai, Y., Cao, Y., Zhan, Y., & Jiang, L. (2016). Synthesis of high surface area MgAl_2O_4 spinel as catalyst support via layered double hydroxides-containing precursor. *Applied Clay Science*, 132-133, 243–250.
- [59] Bocanegra, S. A., Ballarini, A. D., Scelza, O. A., and Miguel, S. R. (2008). The influence of the synthesis routes of MgAl_2O_4 on its properties and behavior as support of dehydrogenation catalysts. *Materials Chemistry and Physics*, 111(2-3), 534–541.
- [60] K. S. W. Sing, (1982), *Pure and Appl. Chem.* Provisional international union of pure and applied chemistry Vol.54, No.11, pp.2201-2218, printed in Great Britain.
- [61] Park, H. C., Lee, Y. B., Oh, K. D., and Riley, F. L. Grain growth in sintered MgAl_2O_4 spinel (1997). *Journal of Materials Science Letters*, 16(22), 1841–1844.
- [62] Lamouri, S., Hamidouche, M., Bouaouadja, N., Belhouchet, H., Garnier, V., Fantozzi, G., & Trelkat, J. F. (2017). Control of the γ -alumina to α -alumina phase transformation for an optimized alumina densification. *Boletín de La Sociedad Española de Cerámica y Vidrio*, 56(2), 47–54.
- [63] Wefers, K., Misra, C. (1987), “Oxides and Hydroxides of Aluminum”, Technical Paper 19, Aluminum Company of America (ALCOA), Pittsburgh.

-
- [64] Tabesh, S., Davar, F., and Loghman Estarki, M. R. (2017). The effects of chelating agent type on the morphology and phase evolutions of alumina nanostructures. *Ceramics International*, 43(13), 10247–10252.
- [65] Wu, L., and Yin, Z. (2013). Sulfonic acid functionalized nano γ - Al_2O_3 catalyzed per-O-acetylated of carbohydrates, *Carbohydrate Research*, 365, 14–19.
- [66] Nguefack, M., Popa, A. F., Rossignol, S., and Kappenstein, C. (2003). Preparation of alumina through a sol–gel process. Synthesis, characterization, thermal evolution and model of intermediate boehmite. *Chem. Phys.*, 5(19), 4279–4289
- [67] Zhou, R. S., and Snyder, R. L. (1991). Structures and transformation mechanisms of the η , γ and θ transition aluminas. *Acta Crystallographica Section B Structural Science*, 47(5), 617–630.
- [68] Khaleel, A. A., and Klabunde, K. J. (2002). Characterization of Aerogel Prepared High-Surface-Area Alumina: In Situ FTIR Study of Dehydroxylation and Pyridine Adsorption. *Chemistry - A European Journal*, 8(17), 3991–3998
- [69] Inoue, K., Hama, M., Kobayashi, Y., Yasuda, Y., and Morita, T. (2013). Low Temperature Synthesis of α -Alumina with a Seeding Technique. *ISRN Ceramics*, 1–5.
- [70] Bafrooei, H. B., and Ebadzadeh, T. (2013). MgAl_2O_4 nanopowder synthesis by microwave assisted high energy ball-milling. *Ceramics International*, 39(8), 8933–8940.
- [71] Kutty, P. V. M., and Dasgupta, S. (2013). Low temperature synthesis of nanocrystalline magnesium aluminate spinel by a soft chemical method. *Ceramics International*, 39(7), 7891–7894.

[72] Wang, W., Zhang, K., Yang, Y., Liu, H., Qiao, Z., and Luo, H. (2014). Synthesis of mesoporous Al₂O₃ with large surface area and large pore diameter by improved precipitation method, *Microporous and Mesoporous Materials*, 193, 47–53.

[73] Jayarambabu, N.; Kumari, B.S.; Rao, K.V.; Prabhu, Y.T. (2016), Enhancement of Growth in Maize by Biogenic-Synthesized Mgo Nanoparticles, *International Journal of Pure and Applied Zoology* 4(3): 262-270.

[74] Sathiyakumar, M., and Gnanam, F. D. (1999). Synthesis of sol–gel derived alumina powder: effect of milling and calcination temperatures on sintering behaviour. *British Ceramic Transactions*, 98(2), 87–92.

[75] Mizraei, H. and Davoodnia, A. (2012). Microwave Assisted Sol-Gel Synthesis of MgO Nanoparticles and Their Catalytic Activity in the Synthesis of Hantzsch 1,4-Dihydropyridines. *Chinese Journal of Catalysis*, 33(9-10), 1502–1507.

[76] Wu, Y. S., Ma, J., Hu, F., and Li, M. C. (2012). Synthesis and Characterization of Mesoporous Alumina via a Reverse Precipitation Method. *Journal of Materials Science and Technology*, 28(6), 572–576.

[77] Sharma, P. K., Jilavi, M. H., Burgard, D., Nass, R., and Schmidt, H. (2005). Hydrothermal Synthesis of Nanosize alpha-Al₂O₃ from Seeded Aluminum Hydroxide. *Journal of the American Ceramic Society*, 81(10), 2732–2734

[78] Puriwat, J., Chaitree, W., Suriye, K., Dokjampa, S., Praserttham, P., and Panpranot, J. (2010). Elucidation of the basicity dependence of 1-butene isomerization on MgO/Mg(OH)₂ catalysts. *Catalysis Communications*, 12(2), 80–85.

[79] A. Krell, K. Waetzig, and J. Klimke, “Influence of the structure of MgO·nAl₂O₃ spinel lattices on transparent ceramics processing and properties,” *Journal European Ceramic*. 11, 2887–2898, 2012.

-
- [80] Kim, W., and Saito, F. (2000). Effect of grinding on synthesis of $MgAl_2O_4$ spinel from a powder mixture of $Mg(OH)_2$ and $Al(OH)_3$. *Powder Technology*, 113(1-2), 109–113.
- [81] Du, X., Liu, Y., Li, L., Chen, W., and Cui, Y. (2014). Synthesis of $MgAl_2O_4$ spinel nanoparticles via polymer-gel and isolation-medium-assisted calcination. *Journal of Materials Research*, 29(24), 2921–2927.
- [82] Li, J.-G., Ikegami, T., Lee, J.-H., Mori, T., and Yajima, Y. (2001). Synthesis of Mg–Al spinel powder via precipitation using ammonium bicarbonate as the precipitant. *Journal of the European Ceramic Society*, 21(2), 139–148.
- [83] Chang, T. G., and Irish, D. E. (1973). Raman and infrared spectra study of magnesium nitrate-water systems. *The Journal of Physical Chemistry*, 77(1), 52–57.
- [84] Hudson, M. J., Carlino, S., and Apperley, D. C. (1995). Thermal conversion of a layered (Mg/Al) double hydroxide to the oxide. *Journal of Materials Chemistry*, 5(2), 323.
- [85] Sanjabi, S., and Obeydavi, A. (2015). Synthesis and characterization of nanocrystalline $MgAl_2O_4$ spinel via modified sol–gel method. *Journal of Alloys and Compounds*, 645, 535–540.
- [86] Kobayashi, Y., Mabuchi, Y., Hama, M., Inoue, K., Yasuda, Y., and Morita, T. (2015). Seeding technique for lowering temperature during synthesis of α -alumina. *Journal of Asian Ceramic Societies*, 3(1), 139–143.
- [87] Pach, L., Roy, R., and Komarneni, S. (1990). Nucleation of alpha alumina in boehmite gel. *Journal of Materials Research*, 5(02), 278–285.