



**ESCUELA SUPERIOR DE TECNOLOGÍA Y CIENCIAS  
EXPERIMENTALES**

**UNIVERSITAT JAUME I, CASTELLÓN**

**ESTUDIO Y CARACTERIZACIÓN DE  
COMPUESTOS TIPO ESPINELA  $M^{II}Al_2O_4$ ,  
MEDIANTE RUTAS DE SÍNTESIS NO  
CONVENCIONALES.  
APLICACIÓN A LA INDUSTRIA CERÁMICA**

Memoria para optar al grado de Doctor en Químicas presentada por  
Isaac Nebot Díaz

Castellón Enero 2001



JUAN BAUTISTA CARDA CASTELLÓ, PROFESOR TITULAR DE QUÍMICA INORGÁNICA DE LA UNIVERSITAT JAUME I DE CASTELLÓN.

CERTIFICA: Que D. Isaac Nebot Díaz, licenciado en Químicas por esta Universidad, ha realizado bajo mi dirección el trabajo "Estudio y caracterización de compuestos tipo espinela  $M^{II}Al_2O_4$  mediante rutas de síntesis no convencionales. Aplicación a la industria cerámica".

Esta investigación se ha realizado en los laboratorios del Área de Química Inorgánica de la Unidad Predepartamental de Química Inorgánica y Orgánica de la Universitat Jaume I.

Lo que se certifica a efectos oportunos, en Castellón a 15 de diciembre de 2000

Fdo. Juan Bta. Carda Castelló

# AGRADECIMIENTOS

En primer lugar quiero agradecer a mi director de tesis, Dr. Juan Bta. Carda Castelló, la dedicación y los ánimos con los que me ha ayudado a realizar este trabajo. También quiero agradecerle la oportunidad que me brindó, hace ya casi seis años, de descubrir el mundo de la cerámica, y que desde entonces, y a pesar de los múltiples quebraderos de cabeza que me ha originado, se ha convertido en mi gran maestro y al que le debo prácticamente todo lo que sé dentro de este fascinante mundo.

También quiero expresar mi más sincero agradecimiento a las Dras. Purificación Escribano y Eloisa Cordoncillo, por la ayuda prestada durante mis años de aprendizaje en el departamento, por descubrirme nuevos puntos de vista sobre la ciencia, y por la amistad que me han brindado.

A Dña. Mónica Marchal Serrano, gracias por los ánimos y por la paciencia que ha tenido conmigo, ya que sin su apoyo, el resto de páginas que hay escritas así como el trabajo descrito en ellas, no se hubiese podido realizar.

A D. Manuel Irún Molina, por la amistad y la comprensión en los momentos más difíciles, así como la cantidad de tiempo que le he hecho perder con esta tesis, y a D. José Luís Movilla Rosell, por la ayuda prestada en la preparación de muestras.

También quiero expresar mi agradecimiento a todos mis compañeros del grupo de investigación, por ayudarme en la elaboración de esta tesis.

No quiero olvidarme de la ayuda prestada por todo el personal del Servei Central d'Instrumentació Científica de la Universitat Jaume I a la hora de caracterización de las muestras.

Al Dr. Vicente Rives Arnau, por la inestimable ayuda prestada, para poder entender un poco mejor las hidrotalcitas.

También agradezco al Dr. Antoni Roig, del Departamento de Ciencias Experimentales de la Universitat Jaume I la realización de los diferentes ensayos analíticos.

Por último, quiero agradecer la ayuda de D. Luís Rodríguez en la elaboración de figuras y diseño gráfico de la tesis.

En fin, seguro que me olvido de alguien, pero no lo hago de forma intencionada. Si es así, pido perdón y de nuevo expresar mi máximo agradecimiento.

A todos muchas gracias.

A mis padres y hermana

A Mónica

# ÍNDICE

	Página
<b>PRÓLOGO</b> .....	5
<b>RESUMEN</b> .....	9
<b>I. INTRODUCCIÓN</b> .....	13
<i>I.1. Esmaltes y pigmentos cerámicos</i> .....	14
I.1.1. Esmaltes y Fritas Cerámicas .....	14
I.1.2. Pigmentos Cerámicos .....	18
<i>I.2. La estructura espinela</i> .....	21
I.2.1. Breve Reseña Histórica .....	21
I.2.2. Estructura Cristalina de la Espinela .....	22
I.2.3. Propiedades de las Espinelas.....	33
I.2.4. Métodos de Síntesis de las Espinelas .....	40
<i>I.3. Hidrotalcitas y compuestos tipo hidrotalcita</i> .....	44
I.3.1. Revisión Histórica .....	44
I.3.2. Estructura de los Compuestos Tipo Hidrotalcita .....	46
I.3.3. Evolución Térmica de los Compuestos Tipo Hidrotalcita .....	50

I.3.4. Aplicaciones de las Hidrotalcitas .....	52
I.3.5. Síntesis de Compuestos Tipo Hidrotalcita .....	54
I.4. Bibliografía .....	55
<b>II. OBJETIVOS</b> .....	63
II.1. <i>Objetivos generales</i> .....	63
II.2. <i>Objetivos concretos</i> .....	64
<b>III. DESARROLLO EXPERIMENTAL</b> .....	69
III.1. <i>Síntesis de espinela mediante la ruta cerámica</i> .....	70
III.2. <i>Síntesis de espinela empleando compuestos tipo hidrotalcita como precursores</i> .....	72
III.3. <i>Desarrollo de esmaltes vitrocerámicos de espinela</i> .....	76
III.4. <i>Descripción de las técnicas instrumentales empleadas</i>	
III.4.1. Difracción de Rayos X .....	79
III.4.2. Análisis Térmico Diferencial y Termogravimétrico	79
III.4.3. Espectrofotometría UV-Visible .....	80
III.4.4. Microscopía Electrónica de Barrido. Análisis por Energías Dispersivas de Rayos X .....	80
III.4.5. Espectrometría de Llama .....	81
III.4.6. Microscopía de Calefacción y Dilatometría ....	82
III.5. <i>Bibliografía</i> .....	82
<b>IV. RESULTADOS</b> .....	85
IV.1. <i>Síntesis de espinela mediante la ruta cerámica</i> .....	86

IV.1.1. Sistema MgO-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> .....	86
IV.1.2. Sistema CoO-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> .....	90
IV.1.3. Sistema NiO-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> .....	94
IV.1.4. Sistema ZnO-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> .....	96
<i>IV.2. Síntesis de espinela empleando compuestos tipo hidrotalcita como precursores</i> .....	100
IV.2.1. Sistema Mg <sub>x</sub> Al <sub>1-x</sub> (CO <sub>3</sub> ) <sub>0.17</sub> (OH) <sub>2</sub> .....	100
IV.2.2. Sistema Co <sub>x</sub> Al <sub>1-x</sub> (CO <sub>3</sub> ) <sub>0.17</sub> (OH) <sub>2</sub> .....	114
IV.2.3. Sistema Ni <sub>x</sub> Al <sub>1-x</sub> (CO <sub>3</sub> ) <sub>0.17</sub> (OH) <sub>2</sub> .....	123
IV.2.4. Sistema Zn <sub>x</sub> Al <sub>1-x</sub> (CO <sub>3</sub> ) <sub>0.17</sub> (OH) <sub>2</sub> .....	130
<i>IV.3. Desarrollo de esmaltes vitrocerámicos de espinela</i> .....	138
IV.3.1. Estudio de la composición para generar el esmalte vitrocerámico de espinela .....	138
IV.3.2. Estudio del proceso de desvitrificación .....	141
IV.3.3. Propiedades del producto final .....	147
<i>IV.4. Bibliografía</i> .....	148
<b>V. CONCLUSIONES</b> .....	151
<i>V.1. Conclusiones concretas</i> .....	152
<i>V.2. Conclusiones generales</i> .....	155

# PRÓLOGO

El desarrollo económico que ha experimentado la provincia de Castellón en estas últimas décadas, ha permitido situarla entre las provincias con una mayor renta per cápita de todo el estado español. Este crecimiento se ha fundamentado en la integración de una economía tradicional como es la agricultura, con la implantación de una moderna industria cerámica, siendo el sector cerámico de esta provincia el más importante de España, y junto con la zona de Bolonia (Italia) en el principal productor europeo y el tercero más importante del mundo.

Según datos de la patronal ASCER, en 1999 se produjeron 602 millones de m<sup>2</sup> de pavimento y revestimiento cerámico suponiendo un incremento del 6.7% respecto a 1998, alcanzando una cuota mundial de producción del 15.2%. Este sector proporciona empleo directo a 23.200 personas, y más de 4.000 empleos indirectos. También el nivel de exportaciones se ha visto incrementado con respecto al año anterior (un 5.7%), exportándose productos por un valor superior a los 262.000 millones de pesetas (1.500 millones de euros), alcanzando una cuota sobre el comercio mundial de pavimentos y revestimientos cerámicos del 27.7%.

Un sector de extrema importancia dentro de esta "región cerámica" es el de fritas, esmaltes y pigmentos cerámicos, gracias a la preocupación y

necesidad de desarrollo de materiales cada vez más competitivos y que permitan situar sus productos en los mercados más exigentes.

Este "subsector" cerámico ha basado su éxito en la incorporación de departamentos de I+D (o tal y como se describe en el 4º Plan Nacional de Fomento a la Investigación, departamentos de I+D+I, es decir Investigación, Desarrollo e Innovación) dentro de la estructura de la empresa, con lo que se fomenta el transvase entre científicos con formación universitaria y el mundo empresarial. Estos científicos, poseen una serie de inquietudes e ideas que se plasman en el desarrollo de estos nuevos materiales.

El papel de la Universitat Jaume I dentro de todo este entramado de desarrollo de investigación, es el de aunar criterios y prestar todos sus conocimientos y medios para la mejora de estos proyectos de investigación, tanto desde los diferentes grupos de investigación, como por la formación del "Servei Central d'Instrumentació Científica". Mediante este servicio, la Universitat Jaume I brinda a las empresas de su entorno una serie de instalaciones y equipos, que éstas no pueden rentabilizar, pero que sin embargo son necesarios para el desarrollo de una investigación con un marcado carácter científico.

Gracias al incremento de la firma de contratos de I+D por parte de las empresas productoras y gracias también al proceso continuado de internacionalización de sus productos, las empresas dedicadas a la fabricación de fritas, esmaltes y pigmentos cerámicos constituyen en la actualidad un modelo de desarrollo nacional, siendo una industria puntera en el ámbito internacional gracias a la calidad de sus productos.

El desarrollo de estos nuevos proyectos de I+D por parte de las empresas de fritas, esmaltes y pigmentos cerámicos se fundamenta en la investigación de nuevos materiales que hagan más competitivos los productos de una empresa y así poder introducirse en nuevos mercados.

La nueva concepción de arquitectura "ecológica" o sostenible, hace necesario el desarrollo de los denominados materiales eco-eficientes. Es

decir, la necesidad de producir materiales con costes más reducidos pero sin por ello mermar su calidad, desarrollar nuevos productos, convertir los actuales residuos en nuevas ventas, simplificar sus procesos y procedimientos, reducir sus riesgos medioambientales y de incumplimiento con la legislación y por tanto, mejorar su relación con los clientes, su imagen de empresa y su cuota de mercado en las nuevas concepciones de construcción. En este sentido, la sensibilidad medioambiental se manifiesta por medio de lo que se conoce como arquitectura sostenible. Una de las normas básicas de esta arquitectura sostenible, es el empleo de materiales biocompatibles y la optimización de los recursos naturales, siendo la calidad y el impacto ecológico de los mismos, factores vitales.

Las piezas cerámicas forman parte de la tradición constructiva, y al tiempo, tienen la capacidad de aportar altas prestaciones técnicas, lo que las convierte en materiales ecoeficientes. Los materiales cerámicos naturales son los menos agresivos con el medio ambiente. Destaca que se trata de un material reciclable, de una larga vida y con un consumo de energía en su fabricación optimizable.

Las líneas de I+D actuales ya toman estos nuevos rumbos; baldosas solares, esmaltes bactericidas, baldosas con reducción de peso en su base.... son ejemplos que ya empiezan a aparecer en el mercado, y que no son más que los primeros resultados de la eco-eficiencia aplicada en el sector cerámico en el marco de las nuevas líneas actuales y futuras de la I+D+I cerámica.

En la presente Tesis Doctoral, el trabajo realizado se fundamenta en la búsqueda de materiales que cumplan los requisitos de la eco-eficiencia, es decir, el desarrollo de los mismos mediante una optimización de los procesos energéticos, minimización de emisiones contaminantes y mejora de las propiedades finales del producto cerámico.

# RESUMEN

La estructura espinela  $M^{II}Al_2O_4$  presenta una serie de propiedades que hacen idónea su utilización dentro del sector industrial cerámico, y en concreto como aditivos a los esmaltes vítreos, tradicionalmente empleados en este sector, proporcionándoles unas propiedades ópticas y mecánicas que por sí mismos no poseen, mediante la generación de materiales de naturaleza vitrocristalina y vitrocerámica.

La síntesis de espinela mediante la ruta cerámica tradicional empleada en la industria, presenta una serie de inconvenientes, tales como la necesidad de recurrir a altas temperaturas de síntesis con largos tiempos de retención, y la introducción de agentes mineralizadores para disminuir esta temperatura, con la consiguiente problemática medioambiental que lleva asociada el empleo de estos compuestos.

La ruta cerámica sigue siendo la única vía de síntesis de compuestos que se realiza en la industria cerámica, si bien cada día se están realizando más trabajos encaminados a la minimización de recursos energéticos necesarios así como a obtener unas nuevas rutas de síntesis acordes con las nuevas legislaciones medioambientales, cada vez más estrictas con los niveles de emisión permitidos.

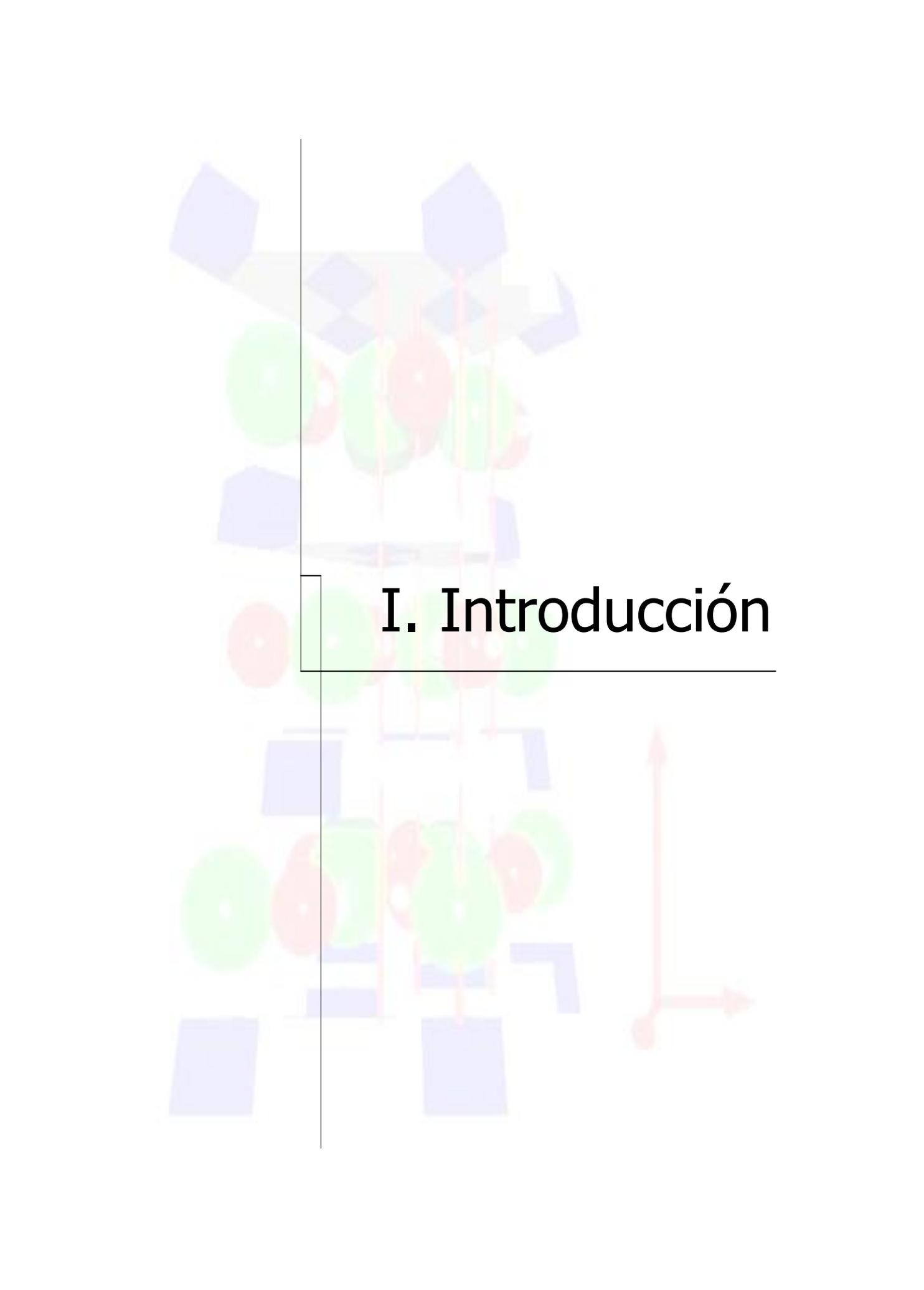
En la presente Tesis Doctoral, se plantea una ruta de síntesis alternativa a la ruta tradicional para la espinela, basada en la descomposición térmica de compuestos con estructura tipo hidrotalcita.

Los compuestos tipo hidrotalcita, son hidróxidos dobles laminares, constituidos por capas de hidróxidos de cationes divalentes, en los que cierta cantidad de catión divalente, se ha sustituido por un catión trivalente, generando una descompensación de cargas. Este exceso de carga positiva, se compensa con la introducción de aniones en la intercapa que ejercen de puente entre las dos capas de hidróxidos. De esta forma, un tratamiento térmico de estos compuestos, provocará una reordenación catiónica, así como la eliminación de los aniones de la intercapa, favoreciendo la formación de otros compuestos cristalinos a baja temperatura.

En el caso que nos ocupa, los cationes divalentes estudiados, han sido el Mg, Co, Ni y Zn, mientras que el catión trivalente, ha sido el Al. Se han introducido una serie de variables en el estudio, como el pH de síntesis, relación inicial  $M^{II}:Al$  en los compuestos tipo hidrotalcita, introducción de un segundo catión trivalente, como es el caso del Cr, etc.

Se ha conseguido rebajar la temperatura de síntesis de las espinelas correspondientes a temperaturas inferiores a  $1000^{\circ}C$ , sin tiempo de retención a la temperatura máxima de calcinación, y lo que es más importante, sin la introducción de ningún tipo de agentes mineralizadores, con el consiguiente beneficio económico y medioambiental que ello conlleva.

La última parte de la Tesis Doctoral, ha sido el desarrollo de esmaltes de naturaleza vitrocerámica en la que la fase cristalina principal es la espinela  $MgAl_2O_4$ , obteniendo de esta forma esmaltes de elevadas propiedades mecánicas de superficie, adaptados a las nuevas tecnologías de gres porcelánico. En este desarrollo se ha estudiado la composición idónea de las fritas de partida, para producir el proceso de desvitrificación de la espinela durante los ciclos de cocción industriales actualmente en uso.



# I. Introducción

# I. INTRODUCCIÓN

La química del estado sólido siempre ha estado íntimamente relacionada con los grandes avances científico-técnicos de la humanidad, tanto a nivel de desarrollo de nuevos materiales, así como en la adecuación de otros ya existentes para desempeñar una determinada función, y así ampliar su campo de posibles aplicaciones.

En este sentido, los productos que presentan una estructura cristalina perteneciente a la familia de la espinela ( $AB_2O_4$ ) han sido ampliamente estudiados gracias a la gran versatilidad que presentan para incorporar diferentes elementos en su estructura y conseguir de esta forma materiales que poseen un amplio abanico de aplicaciones tecnológicas.

Dentro de este capítulo se pretende dar una visión global sobre la estructura cristalina de la espinela, las vías de síntesis que actualmente se emplean, la aplicación de este tipo de estructura dentro del campo de los pigmentos cerámicos y por último una alternativa de síntesis empleando un compuesto tipo hidrotalcita como precursor, con el fin de adecuar la síntesis de pigmentos con estructura espinela dentro del sector cerámico

## I.1. ESMALTES Y PIGMENTOS CERÁMICOS.

En este primer apartado, no se pretende hacer una revisión exhaustiva sobre los esmaltes y pigmentos cerámicos, ya que existen multitud de trabajos y artículos que están desarrollados con este fin. Sólo se va a intentar que el lector adquiera los conocimientos necesarios para poder asimilar los diferentes vocablos técnicos y procesos que se van a describir a lo largo de la memoria.

### *I.1.1. ESMALTES Y FRITAS CERÁMICAS.*

- *Fritas cerámicas.*

Las fritas son compuestos vítreos, insolubles en agua, que se obtienen por fusión y posterior enfriamiento rápido de mezclas controladas de materias primas. También se puede definir una frita, como la conversión de los compuestos solubles en agua de una determinada composición, en un vidrio insoluble mediante la fusión con otros componentes[1].

Todos los esmaltes utilizados en la fabricación de pavimentos y revestimientos cerámicos tiene una parte de frita, en mayor o menor proporción, dentro de su composición. La proporción de la parte fritada en el esmalte depende del tipo de producto y del ciclo de cocción al que, posteriormente, dicho producto será sometido.

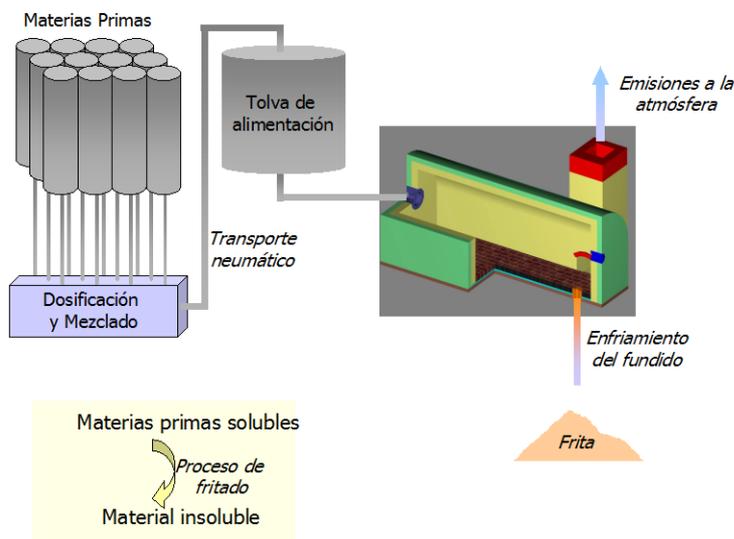
La razón fundamental de la utilización de fritas es, como ya se ha comentado anteriormente, la de convertir los componentes solubles en agua presentes en las materias primas, en un vidrio insoluble. A parte de esta gran ventaja, las fritas presentan una serie de razones que hacen que su utilización dentro de las composiciones de los esmaltes sea necesaria[2]:

- Permite el empleo de materias primas tóxicas, como el PbO, ya que se disminuye su solubilidad, y por lo tanto su toxicidad.

- La utilización de materias primas fritadas reduce la temperatura y tiempo de cocción de los esmaltes.
- Se reduce la tendencia a la sedimentación que presentan las suspensiones de materias primas usadas para obtener esmaltes, las cuales contienen materiales de tamaños de partícula y densidades muy diferentes.
- Reducen la aparición de defectos superficiales.

Al igual que ocurre con los esmaltes, existen multitud de criterios para la clasificación de fritas, y prácticamente cada empresa fabricante adopta uno a la hora de clasificar sus productos (temperatura de maduración, soporte sobre el que se aplica, efecto del esmalte fundido, contenido en óxidos, etc.)

El proceso de obtención de una frita, es el que se muestra en la figura I.1.



**Figura I.1.-** Esquema de producción industrial de una frita cerámica.

- *Esmaltes cerámicos.*

El término esmalte se aplica a la delgada capa de vidrio sobre un cuerpo cerámico que resulta del proceso de aplicación y posterior fusión a alta temperatura de una masa especial de materiales, con la finalidad de protección o decoración del producto cerámico final[3].

Esencialmente, un esmalte es un vidrio con composición mayoritaria de silicatos revistiendo un cuerpo cerámico. La principal diferencia entre un esmalte cerámico y un vidrio industrial, es que el esmalte funde para formar una delgada capa con una unión muy fuerte al soporte cerámico, lo que le influirá en el desarrollo de sus propiedades, mientras que la fusión del vidrio no está unida a ningún soporte[4].

Las principales características que debe reunir un esmalte, son[5-6]:

- › Insoluble en agua y en aquellos ácidos y bases con los que se pueden poner en contacto con el uso corriente.
- › Difícil de ser rayados o desgastados por el uso.
- › Impermeables.
- › De resistencia mecánica adecuada al uso.
- › Que pueda fundir dentro de los límites de temperatura establecidos.
- › Adecuado para producir ciertos efectos decorativos, tales como variedad de colores, aplicación serigráfica, etc.
- › La aplicación al soporte debe ser la correcta.
- › La ausencia de defectos cuando son aplicados sobre soportes cerámicos.

La producción de esmaltes cerámicos es un proceso bastante sencillo, ya que se trata del acondicionamiento reológico de una serie de materias primas (frita, arcillas, materias primas cristalinas, pigmentos, aditivos, etc) dispersadas en un medio de aplicación, que generalmente es agua.

En cuanto al tipo de esmaltes que existen, no existe una clasificación sistemática en cuanto a una estructura concreta del esmalte. Se han propuesto diferentes clasificaciones[7], como en función del soporte sobre el que se aplican, el efecto producido sobre el artículo acabado, o según la temperatura de maduración del esmalte (clasificación más extendida en el sector cerámico).

- *Esmaltes vitrocrystalinos y vitrocerámicos.*

Hoy en día se requiere que los pavimentos cerámicos posean unas propiedades mecánicas de superficie lo suficientemente aptas como para adecuar este tipo de material alto tráfico (aeropuertos, estaciones, grandes superficies, etc.). Los esmaltes convencionales (constituidos por una fase vítrea) no poseen estas características, por lo que el empleo de este tipo de materiales cerámicos en zonas de tránsito elevado, ha sido muy escaso.

La mayoría de propiedades que puede presentar un esmalte, son debidas principalmente a la presencia de fases cristalinas en su interior. Así, en el caso de las propiedades mecánicas, el desarrollo de determinadas fases cristalinas (tipo circón, mullita, corindón, espinela, etc.), es el que proporciona a un esmalte una elevada resistencia a la abrasión, gran resistencia al rayado y que no se vea atacado por ácidos o bases.

Así, se han desarrollado esmaltes de naturaleza vitrocrystalina y vitrocerámica, adaptados a los ciclos de producción industriales de pavimentos cerámicos. La diferencia existente entre los esmaltes vitrocrystalinos y vitrocerámicos radica en el origen de la fase cristalina que contienen. En el primer caso, se adiciona una fase cristalina (p.ej. circón o mullita)[8] ya formada en el proceso de elaboración del esmalte; mientras que en el segundo caso, la cristalización de esta fase ocurre durante el proceso de maduración del esmalte en el interior del horno (proceso de desvitrificación). Este segundo caso es un tanto más complejo, ya que hay que diseñar composiciones compatibles con el proceso de fritado, y que a su vez puedan nuclear y desarrollar estas fases cristalinas en un ciclo de cocción industrial.

Los esmaltes vitrocrystalinos y vitrocerámicos, no se emplean únicamente para incrementar las propiedades mecánicas de superficie de las piezas cerámicas, sino que también se emplean para conseguir otros efectos en la superficie, tales como la opacificación, propiedades

eléctricas[9], propiedades ópticas[10] o propiedades bactericidas[11], entre otras.

### *I.1.2. PIGMENTOS CERÁMICOS.*

Un pigmento cerámico se puede definir como un compuesto cristalino que aporta las propiedades ópticas que la cerámica por sí sola no posee.

Estos pigmentos, sirven tanto para colorear el cuerpo cerámico (lo que se denomina técnicamente coloración en masa), o para colorear un esmalte cerámico (esmalte vitrocristalino con propiedades ópticas).

Una primera clasificación que podemos hacer de los pigmentos es dependiendo de la temperatura de aplicación del esmalte que colorean, así se pueden clasificar en:

- Pigmentos de alta temperatura ( $T > 1250^{\circ}\text{C}$ ). Aplicados en la decoración de porcelanas.
- Pigmentos de temperaturas intermedias ( $1000^{\circ}\text{C} < T < 1250^{\circ}\text{C}$ ). Son los aplicados en la industria de pavimentos y revestimientos cerámicos.
- Pigmentos de baja temperatura o de tercer fuego ( $T < 1000^{\circ}\text{C}$ ). Empleados para decoraciones especiales en superficies cerámicas, y que pueden cocerse en diferentes tipos de atmósfera.

Si bien, existen numerosas clasificaciones de pigmentos, al igual que ocurría en el caso de los esmaltes y fritas cerámicas.

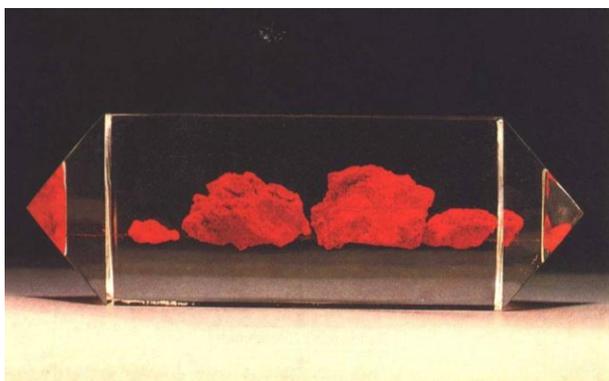
Los requisitos que debe presentar un material para ser considerado pigmento cerámico, son:

- *Propiedades físicas.* Deben poseer una temperatura de fusión más elevada que la temperatura de maduración del esmalte, y no debe presentar ningún tipo de transformación hasta dicha temperatura.
- *Propiedades cristalográficas:* Deben presentar una estructura cristalina bien definida.

- *Propiedades químicas:* Deben ser inertes a procesos redox que se puedan producir durante la cocción del esmalte.
- *Propiedades ópticas:* Las diferencias energéticas entre las bandas GAP deben estar dentro del rango visible, para poder apreciar el color.

Los tipos de pigmentos cerámicos, se pueden clasificar en diferentes grupos:

- Pigmento estructural. El agente cromóforo (responsable de aportar el color al pigmento) forma parte de una estructura cristalina bien definida. Un ejemplo puede ser el azul de cobalto (espinela de cobalto  $\text{CoAl}_2\text{O}_4$ ).
- Disolución sólida. El ion cromóforo se encuentra formando una disolución sólida con la red cristalina huésped. Un ejemplo lo encontramos en el azul de vanadio y circón, donde el V(IV), sustituye al Zr(IV) en la red  $\text{ZrSiO}_4$ , y es el responsable del color azul.
- Pigmento encapsulado. El agente cromóforo se ocluye en el interior de una partícula cristalina protectora. El ejemplo más típico es el rojo de sulfoseleniuro de cadmio, dentro de la estructura circón (Figura I.2)



**Figura I.2.** Modelo idealizado del pigmento encapsulado de sulfoseleniuro de Cd en circón

El problema de los dos últimos tipos de pigmentos, disolución sólida y encapsulados, es el rendimiento del proceso de síntesis, es decir grado de

alcance de la disolución sólida y de encapsulamiento del cromóforo. Si este rendimiento no es lo suficientemente alto y homogéneo, el color que desarrolle el pigmento durante el proceso de calcinación con el esmalte no será adecuado. Para que estos rendimientos sean aceptables a escala industrial es necesario recurrir a la introducción de agentes mineralizadores (tipo fluoruros o cloruros) muy perjudiciales para el medio ambiente.

Si bien los pigmentos estructurales no presentan el inconveniente de rendimiento de color, también es necesario introducir agentes mineralizadores en el proceso de síntesis para conseguir rebajar las temperaturas de formación de las fases cristalinas hasta temperaturas propias de la industria. Es importante reseñar que este grupo es donde menos pigmentos existen, siendo la mayoría pertenecientes a los grupos de disolución sólida y ocluidos.

---

## I.2. LA ESTRUCTURA ESPINELA.

---

### *I.2.1 BREVE RESEÑA HISTÓRICA.*

El término espinela data de la antigüedad, y originalmente se refería a las gemas rojas empleadas en joyería (espinela  $MgAl_2O_4$ ). El origen del nombre puede derivar del latín *spina*, que significa "pequeña lanza", en referencia a las formas agudas de los cristales. Ya existen referencias bibliográficas sobre la espinela en el siglo XVI [12].

Pero el conocimiento de la espinela es más remoto. Marco Polo, en su libro de viajes hace referencia a un mineral precioso rojo denominado "rubi balas" que es la espinela  $MgAl_2O_4$ . Situaba su principal yacimiento en la actual Afganistán, en la provincia de Badakhshan, donde se podían encontrar enormes minas de gemas preciosas y que ha sido uno de los principales núcleos de extracción de espinela hasta finales del siglo XIX.

Otras espinelas ya eran conocidas en la antigüedad. En concreto la magnetita ( $Fe_3O_4$ ), conocida como *lodysshestone* (S.XV) que significa "piedra de guía", y era empleada por los marinos para magnetizar los instrumentos de navegación.

A pesar que la estructura espinela, como se ha visto, es conocida y empleada desde hace más de nueve siglos, todavía en la actualidad se continúa investigando en este tipo de compuestos. La lista de espinelas es muy amplia y presentan multitud de aplicaciones, que abarcan desde materiales refractarios hasta superconductores.

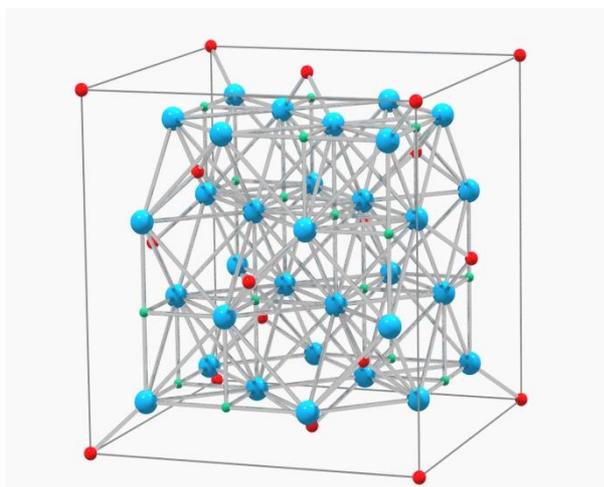
### *I.2.2 ESTRUCTURA CRISTALINA DE LA ESPINELA.*

Las espinelas forman un amplio grupo de cristales inorgánicos cuya estructura está relacionada con la del propio mineral  $MgAl_2O_4$ . La fórmula general de las espinelas es  $AB_2X_4$  [13].

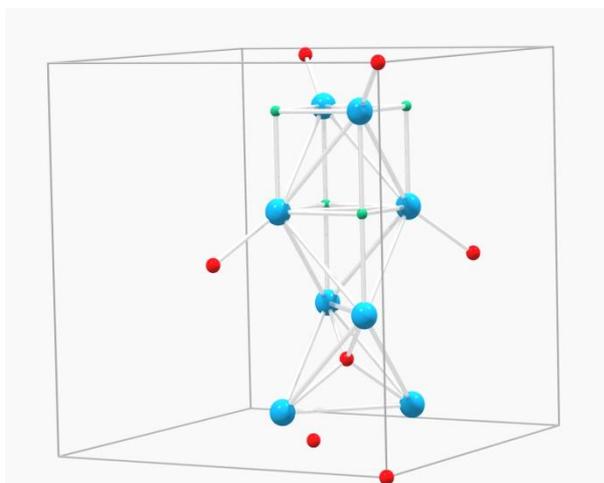
La estructura cristalina de la espinela fue determinada por Bragg y Nishikawa en 1915. La mayoría de los compuestos tipo espinela pertenecen al grupo espacial  $Fd\bar{3}m$ . Esta estructura de espinela se basa en un empaquetamiento cúbico compacto centrado en las caras de oxígenos, donde los huecos octaédricos y tetraédricos están parcialmente ocupados.

Las figuras I.3 y I.4 representan la celda unidad de la espinela.

**Figura I.3.** Celda unidad de la espinela.



**Figura I.4.** Subunidades que componen la celda unidad de la espinela.

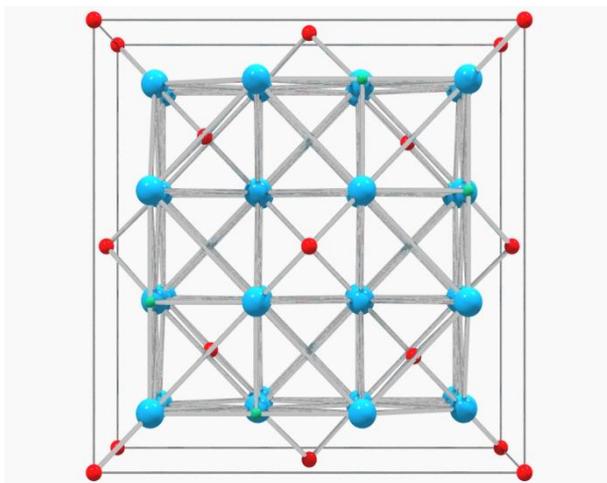


En esta figura se puede observar como la celda unidad está formada por ocho subunidades moleculares tipo  $AB_2X_4$  con diferente estructura: NaCl y ZnS cúbico. Así pues, la celdilla unidad contiene 32 aniones en empaquetamiento compacto casi perfecto de fórmula  $A_8B_{16}X_{32}$ . Existen 96 huecos entre los aniones en la celda unidad cúbica de la espinela; sin embargo, en los compuestos  $AB_2X_4$ , únicamente 24 están ocupados por cationes. De estos 96 huecos disponibles 64 son tetraédricos (de los cuales sólo 8 están ocupados por cationes) y 32 octaédricos (que son ocupados por los 16 cationes restantes) [14].

La periodicidad de repetición entre los dos tipos de subunidades estructurales (cationes con coordinación tetraédrica y con coordinación octaédrica) define el parámetro de red de la espinela  $a$ . Este parámetro de

red adopta valores comprendidos entre  $8\text{\AA}$  y  $9\text{\AA}$ , dependiendo del tipo de iones que formen la espinela.

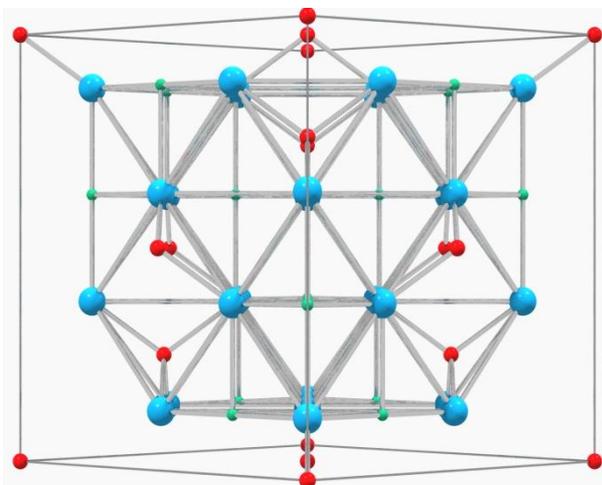
Las figuras I.5 y I.6 muestran vistas desde diferentes planos cristalográficos de las espinelas.



**Figura I.5.** Celda unidad de la espinela, vista desde el plano (001)



**Figura I.6.** Celda unidad de la espinela, vista desde el plano (011)



Para una red ideal de aniones, cúbica centrada en las caras, las posiciones vienen definidas por el denominado parámetro aniónico  $u$ , y que en este caso es  $u=0.375$ , es decir  $3/8$ . El parámetro aniónico está íntimamente relacionado con el parámetro de red  $a$ . Así, al igual que  $a$

varía en las espinelas, también lo hace el parámetro  $u$ , y adopta valores entre 0.37 y 0.40 dependiendo del tipo de cationes que se encuentren dentro de la estructura [15].

Los dos factores que determinan la posibilidad de combinación entre átomos para formar una estructura tipo espinela, son la carga catiónica y los tamaños relativos de los cationes. Para compuestos tipo  $AB_2O_4$  existen ocho cargas negativas para neutralizar. Esta neutralización se puede conseguir con tres posibles combinaciones entre cationes:

$A^{2+} + 2B^{3+}$ ;  $A^{4+} + 2B^{2+}$ ;  $A^{6+} + 2B^{+}$ , referenciándose como espinelas 2-3; 4-2; y 6-1 respectivamente.

Las espinelas 2-3 son las más abundantes constituyendo aproximadamente un 80% de los casos conocidos. La constitución de este tipo de espinelas puede ser la siguiente:

*Anión:*  $O^{2-}$ ,  $S^{2-}$ ,  $Se^{2-}$ ,  $Te^{2-}$

$A^{2+}$ : Mg, Ca, Sr, Ba, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Cd, Hg ó Sn

$B^{3+}$ : Al, Ga, In, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni ó Rh

Atendiendo a los radios catiónicos, los cationes divalentes tienen unos radios comprendidos entre 0.65 y 1.0Å. De hecho los cationes más grandes, como son el  $Ca^{2+}$ (0.99Å),  $Sr^{2+}$ (1.12Å),  $Ba^{2+}$ (1.35Å),  $Hg^{2+}$ (1.10Å) y  $Sn^{2+}$  (1.12Å) no presentan la estructura espinela, o bien la presentan muy distorsionada con unos parámetros de red y aniónicos muy elevados. En cuanto a los cationes trivalentes, los radios están comprendidos en el intervalo 0.5-0.8Å.

El grupo de espinelas 4-2 es menos abundante, y sólo el 15% de las espinelas conocidas presentan este tipo de estructura. La constitución iónica de las espinelas 4-2 puede ser:

*Anión:*  $O^{2-}$  ó  $S^{2-}$

$A^{4+}$ : Ti, V, Mo, Si, Ge, Sn ó Pb

$B^{2+}$ : Mg, Mn, Fe, Co, Ni, Cu ó Zn

Finalmente, la combinación de cargas 6-1 es mucho menos frecuente. Únicamente se conocen sistemas de óxidos, debido a la gran polarización que producen los cationes con carga 6+ e incluso con los óxidos existe probablemente una gran tendencia a la covalencia.

También es importante reseñar que no es necesario que el anión sea divalente. Existen espinelas con anión monovalente, si bien son las menos frecuentes. En este caso, se hace necesaria una carga catiónica +4, limitando la combinación de cargas a la forma  $A^{2+}B^+X_4$ .

Hasta ahora se ha supuesto que en las espinelas, los cationes A ocupan las posiciones tetraédricas y los cationes B las octaédricas. En 1947, Verwey y Heilmann [78], introdujeron la terminología "*espinela normal*" y "*espinela inversa*", al constatar en sus experimentos la presencia de cationes A ocupando parcialmente posiciones octaédricas y cationes B en posiciones tetraédricas, en la mayoría de las ocasiones. Podemos definir entonces una espinela normal, aquella en la que todos los cationes A están ocupando posiciones tetraédricas y los B en posiciones octaédricas, es decir  $(A)_t[B_2]_oO_4$ ; mientras, en la espinela inversa encontramos la mitad de cationes B ocupando posiciones tetraédricas y la otra mitad en posiciones octaédricas, y los cationes A ocupando posiciones únicamente octaédricas, esto es  $(B)_t[AB]_oO_4$  [16].

Los tipos de espinela normal y espinela inversa son casos extremos y generalmente se pueden observar diferentes grados intermedios de "inversión". La fórmula estructura para una espinela con estructura  $AB_2O_4$ , se puede escribir como:

$$[B_i^{q+} A_{1-i}^{p+}]^t \left[ A_{\frac{i}{2}}^{p+} B_{\frac{2-i}{2}}^{q+} \right]_2^o X_4 \quad (\text{ec.1})$$

A y B son los cationes minoritario y mayoritario respectivamente. El primer término entre corchetes es el correspondiente a los cationes ocupando posiciones tetraédricas, y el segundo corchete es el

correspondiente a la ocupación octaédrica. Por último el factor  $i$  es el denominado parámetro de inversión, y hace referencia al grado de ocupación de los iones mayoritarios en posiciones tetraédricas. Para una espinela normal  $i=0$ , y para una espinela inversa  $i=1$ , si bien en la mayoría de los casos adopta valores comprendidos en este intervalo.

El grado de inversión, se puede determinar mediante diferentes técnicas instrumentales, como son la Absorción Infrarroja, Resonancia Magnética Nuclear, Resonancia Magnética Nuclear con rotación en Ángulo Mágico, Resonancia Paramagnética, Difracción de Neutrones, Conductividad Eléctrica, Difracción de Rayos-X o Espectroscopia Mössbauer, entre otras.

La tabla I.1, muestra una amplia clasificación de compuestos con estructura espinela en función de las cargas catiónicas, el parámetro aniónico ( $u$ ) y el parámetro de inversión ( $i$ ).

**Tabla I.1.- Estructura de algunas espinelas.**

<i>Tipo</i>	<i>Compuesto</i>	$a_0$ (Å)	$u$	<i>Tipo</i>	<i>Compuesto</i>	$a_0$ (Å)	$u$
<i>Normal (i=0)</i>				<i>Normal (i=0)</i>			
2-3	MgAl <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	8.086	0.387	2-1	ZnK <sub>2</sub> (CN) <sub>4</sub>	12.540	0.370
	MgTi <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	8.474			CdK <sub>2</sub> (CN) <sub>4</sub>	12.840	0.370
	MgV <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	8.413	0.385		HgK <sub>2</sub> (CN) <sub>4</sub>	12.760	0.370
	MgCr <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	8.333	0.385	6-1	MoNa <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	8.990	
	MgMn <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	8.07(c9.28)			Wna <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	8.990	
	MgRh <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	8.530		4-2	GeMg <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	8.255	
	MnTi <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	8.600			GeFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	8.411	0.375
	MnV <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	8.522	0.388		GeCo <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	8.317	0.375
	MnCr <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	8.437			GeNi <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	8.221	0.375
	Mn <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	8.130		<i>Inversa (i=1)</i>			
	MnRh <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	8.613		2-3	MgIn <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	8.810	0.372
	FeCr <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	8.377			Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	8.394	0.379
	CoAl <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	8.105	0.390		FeCo <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	8.254	
	CoV <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	8.407			FeGa <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	8.360	
	CoCr <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	8.332			CoFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	8.390	
	CoMn <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	8.1(c9.3)			NiMn <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	8.390	0.383
	Co <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	8.083			NiFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	8.325	0.381
	CoRh <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	8.495			NiCo <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	8.121	
	NiCr <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	8.248(c8.454)			NiGa <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	8.258	0.387
	NiRh <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	8.36(c8.67)			CuFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	8.445	0.380
	CuCr <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	8.532(c7.788)			MgIn <sub>2</sub> S <sub>4</sub>	10.687	<0.387
	CuMn <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	8.33	0.390		CrAl <sub>2</sub> S <sub>4</sub>	9.914	0.384
	CuRh <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	8.702(c7.914)			CrIn <sub>2</sub> S <sub>4</sub>	10.590	0.386
	ZnAl <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	8.086			FeIn <sub>2</sub> S <sub>4</sub>	10.598	<0.387
	ZnV <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	8.414			CoIn <sub>2</sub> S <sub>4</sub>	10.559	0.384
	ZnCr <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	8.327			NiIn <sub>2</sub> S <sub>4</sub>	10.464	0.384
	ZnMn <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	8.087(c9.254)		2-1	NiLi <sub>2</sub> F <sub>4</sub>	8.310	0.381
	ZnFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	8.416	0.380	4-2	TiMg <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	8.445	0.390
	ZnCo <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	8.047			VMg <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	8.390	0.386
	ZnGa <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	8.370			SnMg <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	8.600	

ZnRh <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	8.540			TiMn <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	8.670	
CdCr <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	8.567	0.385		SnMn <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	8.865	
CdMn <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	8.22(c9.87)			TiFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	8.500	0.390
CdFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	8.690			TiCo <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	8.465	
CdGe <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	8.390			VCo <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	8.379	
CdRh <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	8.781			SnCo <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	8.644	0.375
CaIn <sub>2</sub> S <sub>4</sub>	10.774	<0.393		TiZn <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	8.445	0.380
MnCr <sub>2</sub> S <sub>4</sub>	10.129			VZn <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	8.380	
FeCr <sub>2</sub> S <sub>4</sub>	9.998			SnZn <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	8.665	0.390
CoCr <sub>2</sub> S <sub>4</sub>	9.934			<i>Parcialmente invertida (0&lt;i&lt;1)</i>		
CoRh <sub>2</sub> S <sub>4</sub>	9.710			2-3	MgFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub> (i=0.9)	8.389 0.382
CuTi <sub>2</sub> S <sub>4</sub>	9.880	0.382			MgGa <sub>2</sub> O <sub>4</sub> (i=0.66)	8.280 0.379
CuV <sub>2</sub> S <sub>4</sub>	9.824	0.384			MnAl <sub>2</sub> O <sub>4</sub> (i=0.3)	8.242
CuCr <sub>2</sub> S <sub>4</sub>	9.629	0.381			MnFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub> (i=0.2)	8.507 0.385
CuRh <sub>2</sub> S <sub>4</sub>	9.720				MnGa <sub>2</sub> O <sub>4</sub> (i=0.2)	8.435
ZnAl <sub>2</sub> S <sub>4</sub>	9.988				FeMn <sub>2</sub> O <sub>4</sub> (i=0.66)	8.31(c8.85)
ZnCr <sub>2</sub> S <sub>4</sub>	9.983				CoGa <sub>2</sub> O <sub>4</sub> (i=0.9)	8.307
CdCr <sub>2</sub> S <sub>4</sub>	10.207	0.375			NiAl <sub>2</sub> O <sub>4</sub> (i=0.75)	8.046 0.381
CdIn <sub>2</sub> S <sub>4</sub>	10.797	0.386			CuAl <sub>2</sub> O <sub>4</sub> (i=0.4)	8.086
HgCr <sub>2</sub> S <sub>4</sub>	10.206	0.392			MnIn <sub>2</sub> S <sub>4</sub> (i=0.66)	10.694 <0.390
HgIn <sub>2</sub> S <sub>4</sub>	10.812	<0.403		4-2	VMn <sub>2</sub> O <sub>4</sub> (i=0.8)	8.575 0.382
CuCr <sub>2</sub> Se <sub>4</sub>	10.365	0.380				
ZnCr <sub>2</sub> Se <sub>4</sub>	10.443	~0.378				
CdCr <sub>2</sub> Se <sub>4</sub>	10.721	0.383				
CuCr <sub>2</sub> Te <sub>4</sub>	11.049	0.379				

Así pues, con todo lo visto hasta el momento se puede concluir que la ordenación catiónica no es igual en todas las espinelas. Cada compuesto con estructura espinela tiene como mínimo tres grados de libertad, empleados en alcanzar el máximo equilibrio en la estructura: **u**, **a** e **i**.

El parámetro **u** varía según la relación entre los radios catiónicos  $r(A)/r(B)$ . El parámetro **a**, varía de acuerdo con los radios de los huecos catiónicos, y por lo tanto la red de la celda unidad se expande o se contrae para acomodar el distinto tamaño de los cationes. En cuanto al parámetro de inversión, **i**, existen una mayor cantidad de factores que hacen patente su mayor grado de variación.

Algunos de estos factores, son: i) temperatura, ii) contribución electrostática a la energía de estabilización de la red, iii) radios catiónicos, iv) carga de los cationes formadores de la estructura, y v) efectos del campo cristalino.

- Factor temperatura.

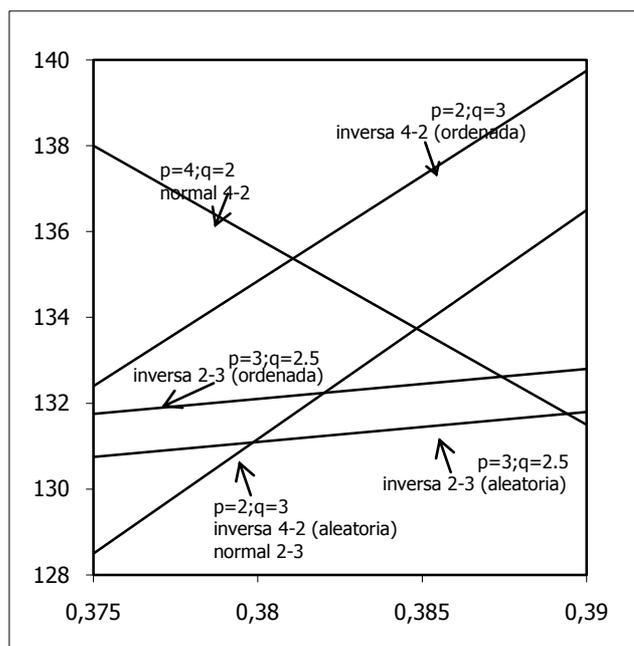
El parámetro de inversión depende de la temperatura según la expresión:

$$\frac{(2-i)(1-i)}{i^2} = e^{-E/RT} \quad (\text{ec.2})$$

donde E, es la energía resultante de intercambiar los cationes de posición. Existen numerosos trabajos en los que se estudia el grado de inversión de la estructura en función de la temperatura [16,17].

- *Contribución electrostática*

Los efectos electrostáticos se pueden entender teniendo en cuenta la variación de la constante de Madelung ( $A_M$ ) en diferentes ordenamientos dentro de una misma estructura. La constante de Madelung para un ordenamiento con configuración de espinela normal, será diferente a la correspondiente a uno con configuración de espinela inversa. Siendo el resto de factores iguales, la configuración con una constante de Madelung más elevada será la más estable, ya que esto corresponde a una mayor energía reticular. El problema que surge es, que en las posiciones de los iones de oxígeno deben producirse distorsiones para poder acomodar las dos clases de cationes con diferente radio, y por lo tanto afectará de una forma directa a la energía reticular. Las variaciones en la constante de Madelung para espinelas se muestra en la figura I.5, según cálculos de Verwey et al [18].



**Figura I.5.** Variación de la constante de Madelung (eje Y) en función del parámetro aniónico,  $u$  (eje X)

Para las espinelas 2-3 y 4-2 inversas, los cálculos se han efectuado de dos formas: i) asumiendo una distribución aleatoria de los cationes en las posiciones B, y ii) asumiendo una distribución ordenada de los cationes en las posiciones B. La figura I.5 muestra que para  $u > 0.379$  (en el caso de las posiciones B aleatorias) o  $u > 0.381$  (para posiciones B ordenadas) las espinelas normales tienen un mayor potencial electrostático, y por lo tanto son más estables que las espinelas inversas. Esta relación es una de las razones principales por las cuales todas las espinelas 2-3 con  $u > 0.381$  son espinelas normales. En el caso de espinelas 4-2, para  $u > 0.381$  (posiciones B ordenadas) o  $u > 0.385$  (posiciones B aleatorias), la estructura inversa es más estable que la estructura de espinela normal. Estos cálculos muestran una notable diferencia entre las espinelas 2-3 y 4-2, ya que con valores de  $u$  similares tienen un ordenamiento de los cationes totalmente diferentes, es decir, mientras una posee la estructura de espinela normal, la otra presenta una estructura de espinela inversa.

- *Radios y cargas de los cationes.*

Los radios catiónicos y los defectos de carga catiónica tienen la tendencia de compensarse entre sí. Por ejemplo, en una espinela normal 2-3, la ocupación catiónica satisface el principio de Verwey-Heilmann [13] de máxima neutralización de carga, mientras que en una espinela inversa 2-3 este principio no se cumple. El principio de Verwey-Heilmann dice: "si la neutralización de la cara está claramente localizada en torno a los cationes, entonces los cationes con una valencia mayor tendrán un elevado número de coordinación, es decir, serán neutralizados de una manera eficiente por numerosos aniones en la primera capa de coordinación". De todos modos, los cationes con valencia elevada suelen tener un radio iónico pequeño, y de acuerdo con la primera regla de Pauling, son lo suficientemente pequeños como para "chocar" entre los huecos confinados por los aniones [19]. La regla de Pauling establece: "a medida que la valencia del catión aumenta, tanto los huecos pequeños como los números de coordinación menores se vuelven preferentes". La tendencia al desordenamiento catiónico que se observa en las espinelas es, en parte, una consecuencia de la competencia entre estos dos factores anteriormente comentados.

La espinela  $MgAl_2O_4$  es uno de los mejores ejemplos de competencia por las posiciones catiónicas dentro de los compuestos tipo espinela. El hecho de que la espinela natural sea una espinela normal, implica que los cationes  $Al^{3+}$ , más pequeños, tengan una preferencia termodinámica por los huecos octaédricos (posiciones B). Sin embargo, los cálculos de la energía de formación de defectos puntuales en  $MgAl_2O_4$ , indican que la energía empleada en la reacción de transposición catiónica (i.e.  $Mg_A + Al_B \rightarrow Mg'_B + Al'_A$ ) es menor que la energía necesaria para la formación de otros defectos puntuales. Los defectos por desorden realmente son contrastables en la formación de  $MgAl_2O_4$ ; por consiguiente, no es ninguna sorpresa que todos los intentos desarrollados para obtener cristales de la espinela de magnesio totalmente ordenados, hayan fracasado.

- *Efectos del campo cristalino.*

El último factor que influye en la distribución de cationes (o lo que es lo mismo, en el parámetro de inversión) en las espinelas es la posibilidad de una diferencia en las energías de estabilización del campo cristalino de un ion metálico de transición en posiciones octaédricas y tetraédricas [15]. La fuerza del campo cristalino de los oxígenos es tal que la mayoría de los elementos de transición que aparecen en las espinelas están en el estado de "alto spin" en las dos coordinaciones, tetraédrica y octaédrica, y la magnitud del campo para la posición tetraédrica es  $-\frac{4}{7}$  de la octaédrica. Para iones  $d^5$  ( $Mn^{2+}$ ,  $Fe^{3+}$ ) y  $d^{10}$  ( $Zn^{2+}$ ,  $Ga^{3+}$ ) no hay estabilización en ninguna de las configuraciones. Para muchos otros iones trivalentes, como pueden ser  $Ti^{3+}$  ( $d^1$ ),  $V^{3+}$  ( $d^2$ ),  $Cr^{3+}$  ( $d^3$ ) y  $Mn^{3+}$  ( $d^4$ ) el campo cristalino muestra una preferencia por la coordinación octaédrica y esto refuerza la tendencia de la constante de Madelung de las espinelas 2-3 (conteniendo estos iones) a ser normales, **(A)<sub>t</sub>[B<sub>2</sub>]<sub>o</sub>O<sub>4</sub>**. Sin embargo, con iones divalentes tales como  $Fe^{2+}$  ( $d^6$ ),  $Co^{2+}$  ( $d^7$ ),  $Ni^{2+}$  ( $d^8$ ) y  $Cu^{2+}$  ( $d^9$ ), sobre todo cuando están asociados a cationes trivalentes de simetría esférica, la energía adicional de estabilización del campo octaédrico de  $A^{2+}$  a veces supera el factor de Madelung y da como resultado que el ion divalente ocupe las posiciones octaédricas, resultando la estructura inversa, **(B)<sub>t</sub>[AB]<sub>o</sub>O<sub>4</sub>**. Con espinelas 4-2 que, tal y como se ha visto anteriormente, tienden a ser inversas, la preferencia de los anteriores cationes divalentes por las posiciones octaédricas puede invertir esta tendencia y dar estructuras normales; así, las únicas espinelas 4-2 normales conocidas son  $GeFe_2O_4$ ,  $GeCo_2O_4$  y  $GeNi_2O_4$  en las que la energía de estabilización del campo cristalino y el pequeño tamaño del  $Ge^{4+}$  contrarrestan la preferencia de la constante de Madelung por la inversión.

Por último, y a modo de resumen, es importante destacar que la configuración que adopta una espinela es el resultado de la acción de una serie de factores tales como: tamaño, carga, parámetro de distorsión, constante de Madelung, posibilidad de ordenar estructuras inversas y la influencia de los efectos de estabilización del campo cristalino. En todos los

casos, la diferencia de energía entre las estructuras normal e inversa, debido a estos factores, es sólo una pequeña fracción de la energía reticular del sistema, y pueden ser suficientes pequeñas variaciones para favorecer una estructura frente a la otra. Un claro ejemplo, lo encontramos con la estructura de  $\text{NiAl}_2\text{O}_4$ . Cálculos detallados de la energía reticular de esta espinela 2-3 muestran que la configuración normal  $(\text{Ni}^{2+})_t[\text{Al}^{3+}_2]_o\text{O}_4$  es 25 kcal/mol más estable que la configuración inversa  $(\text{Al}^{3+})_t[\text{Ni}^{2+}\text{Al}^{3+}]_o\text{O}_4$  si las posiciones B están ocupadas al azar, y menos de 25 kcal/mol si las posiciones octaédricas están ocupadas de forma ordenada por  $\text{Ni}^{2+}$  y  $\text{Al}^{3+}$ . Sin embargo, la energía de estabilización del campo cristalino del  $\text{Ni}^{2+}$  en coordinación octaédrica es 21 kcal/mol más elevada que en un campo cristalino tetraédrico, y esto compensa el balance haciendo que las energías de la forma normal e inversa sean casi iguales. El resultado es, que la estructura no es ni normal ni inversa, y lo que existe es una distribución casi al azar de todos los cationes en todas las posiciones catiónicas disponibles.

### *1.2.3 PROPIEDADES DE LAS ESPINELAS.*

En el apartado anterior, se han presentado multitud de compuestos con estructura cristalina tipo espinela. También ha quedado patente, que si bien se pueden englobar todos estos compuestos dentro de una misma familia cristalina, existen diferencias entre ellos debido al denominado grado de inversión, a los parámetros de red, etc. Estas diferencias entre los diferentes compuestos vienen gobernadas por una serie de factores, también descritos en el apartado anterior.

Por lo tanto, de igual forma que existen diferentes tipos de espinelas, éstas tendrán diferentes comportamientos y propiedades. Así, las espinelas

pueden presentar propiedades térmicas, eléctricas, magnéticas, ópticas, mecánicas, etc. dependiendo de la naturaleza de los cationes que las componen.

A continuación, y de una forma resumida se van a comentar cuales han sido las aplicaciones tradicionales de la espinela, y los nuevos campos de aplicación donde este tipo de compuestos puede emplearse.

- *Usos tradicionales de la espinela.*

Además de la utilización de la magnetita ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ) por parte de los antiguos marineros, una de las primeras aplicaciones de los materiales tipo espinela fue con finalidades decorativas. Muchos de los óxidos tipo espinela, especialmente el  $\text{MgAl}_2\text{O}_4$  y  $\text{ZnAl}_2\text{O}_4$ , en su estado natural son transparentes con un elevado índice de refracción (entorno a 1.7, mientras que el índice de refracción de un vidrio de  $\text{SiO}_2$  es de 1.5), y con una dureza que es sólo superada por el diamante o el corindón (dureza Mohs 8). De hecho son y se han empleado como gemas.

En la actualidad, los aluminatos sintéticos son empleados en joyería, utilizando cristales transparentes de  $\text{MgAl}_2\text{O}_4$  y  $\text{ZnAl}_2\text{O}_4$ . Como alternativa, se pueden obtener gemas coloreadas adicionando pequeñas cantidades de elementos de transición, tales como el cromo, manganeso o vanadio a las composiciones iniciales [20].

Otra de las aplicaciones tradicionales de los óxidos tipo espinela ha sido la de materiales refractarios [21]. Tres fueron los aspectos que permitieron la gran expansión de las espinelas en la revolución industrial, su bajo precio, su estructura cúbica (expansión térmica uniforme) y altos puntos de fusión. Los bloques de cromo-magnesita, por ejemplo, preparados a partir de una mezcla de mineral de cromo y  $\text{MgO}$ , han constituido el material de revestimiento por excelencia de muchos hornos industriales, gracias a la alta resistencia a altas temperaturas y resistencia a la corrosión por parte de los productos fundidos. También otra propiedad importante es la baja solubilidad de las espinelas de Cr en líquidos ricos en silicatos (vidrios fundidos).

En la tabla I.II, se resumen algunas de las propiedades físicas de la espinela  $MgAl_2O_4$ , que la han convertido en un material tan versátil.

**Tabla I.II.-** *Propiedades físicas de la espinela  $MgAl_2O_4$*

Punto de Fusión	2105°C
Densidad	3.58 g/cm <sup>3</sup>
Índice de refracción	1.7
Conductividad térmica (25°C)	20 W/m°C
Capacidad calorífica molar (25°C)	116 J/°C
Dureza (Escala Mohs)	8
Coefficiente de expansión térmica	$8.8 \cdot 10^{-6}$ 1/°C

Muchas de las espinelas con elementos de transición son importantes catalizadores de reacciones químicas, como puede ser la espinela  $NiAl_2O_4$  empleada como catalizador en la producción de gas a principios de siglo.

- *Aplicaciones modernas.*

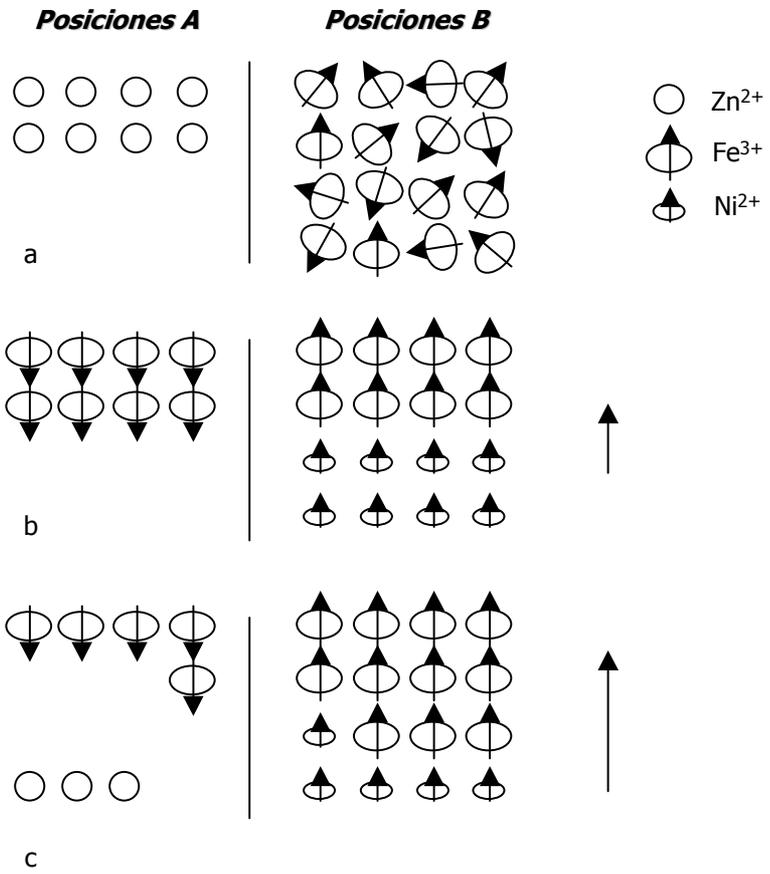
El crecimiento más importante en la explotación comercial de materiales con estructura espinela desde la segunda guerra mundial, fue en el campo de la electrónica. En este tipo de industria, la importancia creciente de las pérdidas de corriente en los transformadores y bobinas magnéticas de los equipos de telecomunicaciones a medida que se empleaban frecuencias más altas, ha generado la necesidad de obtener materiales que fueran a la vez ferromagnética y eléctricamente aislantes. La importancia de las ferritas en este contexto fue rápidamente asimilada y se dispusieron de materiales con alta resistividad. Pero estos primeros materiales no eran lo ideales que se pretendía, ya que perdían parte de la respuesta magnética debido a los fenómenos de desacomodación, así como pérdidas dieléctricas. Pero sin embargo, se alcanzaron mejores resultados al

emplear estas ferritas en componentes de radio y TV, mientras que la magnetita y  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  se convirtieron en los principales materiales para la fabricación de cintas de registro magnéticas.

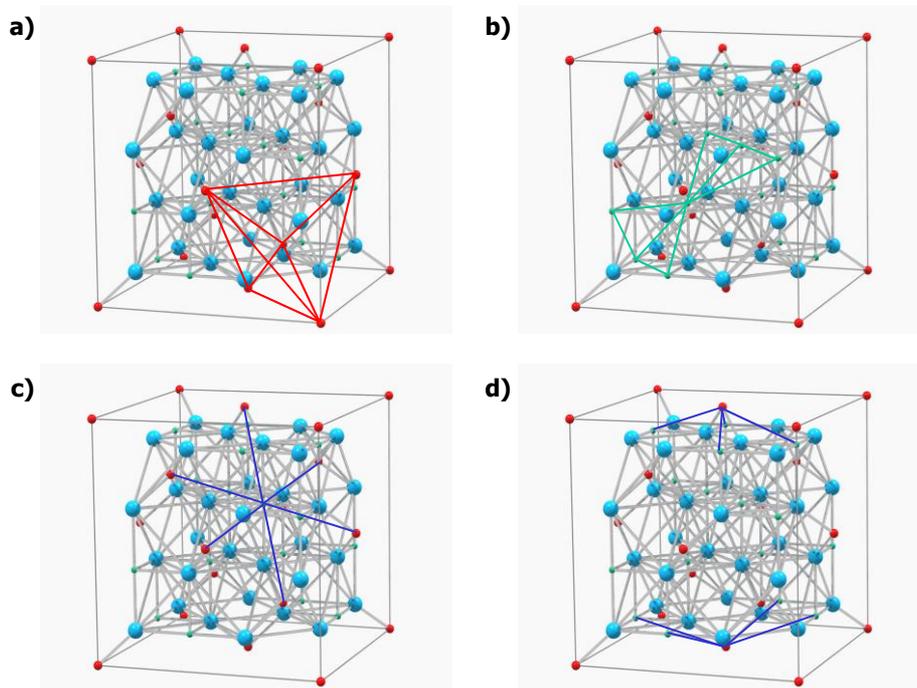
Dentro de este tipo de materiales, la importancia de la distribución catiónica en la estructura tipo espinela es de suma importancia. Por ejemplo, en el caso de la espinela normal  $\text{ZnFe}_2\text{O}_4$ , los iones de  $\text{Zn}^{2+}$  no magnéticos están ocupando las posiciones A (tetraédricas), mientras que todos los iones  $\text{Fe}^{3+}$  están en las posiciones B (octaédricas). Las únicas interacciones magnéticas que pueden tener lugar es entre cationes ocupando posiciones B, y son muy débiles, por lo que el  $\text{ZnFe}_2\text{O}_4$  es paramagnético a temperatura ambiente. En el caso del  $\text{NiFe}_2\text{O}_4$ , se trata de una espinela con una estructura parcialmente invertida, donde los cationes  $\text{Ni}^{2+}$  están ocupando las posiciones B, y los cationes  $\text{Fe}^{3+}$  están ocupando igualmente las posiciones A y B. Debido a la mayor importancia de las interacciones A-B, sobre las A-A y las B-B, donde los espines se alinean de una forma paralela, permiten que este compuesto sea ferromagnético a temperatura ambiente (ver figura I.7).

En el caso de que una pequeña fracción de Ni, en la espinela  $\text{NiFe}_2\text{O}_4$  se sustituya por Zn, es decir, tres átomos por celda unidad, se prevé una modificación en la distribución de los cationes debido a la preferencia del  $\text{Zn}^{2+}$  por las posiciones tetraédricas. Cuando esto ocurre, tres iones  $\text{Fe}^{3+}$  se desplazan a las posiciones B y por lo tanto invierten sus alineaciones de spin. El resultado es un incremento del momento magnético neto, por lo que la ferrita de níquel-cinc es un material "más magnético" que la ferrita de nickel.

Todos estos efectos se pueden apreciar en la figura I.6



**Figura I.6.-** Distribución de los iones metálicos entre las posiciones A y B en las ferritas



**Figura 1.7.-** Estructura de la espinela, indicando: a) interacciones A-A; b) interacciones B-B; c) interacciones B-A; y d) interacciones A-B [14]

Un desarrollo paralelo (año 1952) a la obtención de materiales magnéticos, fue el diseño de materiales para la obtención de elementos constituyentes de generadores de microondas (en concreto los encargados de ajustar las frecuencias de las microondas). En este sentido, fue muy importante el desarrollo de la denominada "ingeniería molecular". Si consideramos el ejemplo anterior de la espinela de  $\text{NiFe}_2\text{O}_4$  dopada con Zn, se consiguió el incremento de las propiedades magnéticas de la ferrita, dopando con un catión diamagnético. Existen otros muchos iones empleados en el dopaje de espinelas para mejorar sus propiedades como pueden ser el  $\text{Cd}^{2+}$  o el  $\text{Cr}^{3+}$  (este proceso de dopaje con los iones necesarios es la denominada ingeniería molecular).

Muchas de las espinelas con propiedades magnéticas incluyen en su composición iones capaces de adoptar diferentes estados de valencia, y esto es lo que permite diseñar las propiedades de conductividad eléctrica.

Así en las ferritas, la buena conductividad eléctrica está asociada a la presencia simultánea de iones ferrosos y férricos en sus posiciones correspondientes (generalmente en las posiciones B). El electrón extra de la posición B del ion ferroso puede migrar fácilmente a la posición adyacente ocupado por un ion férrico (intercambiando los estados de valencia). Bajo la presencia de un campo eléctrico, un gran número de estos intercambios son los que constituyen la conductividad eléctrica.

Esta conductividad eléctrica se puede mejorar simplemente por el favorecimiento de presencia de iones  $\text{Fe}^{2+}$ . En el caso de la ferrita de níquel-cinc, por ejemplo, la conductividad eléctrica se puede mejorar introduciendo un pequeño exceso de hierro. Otras técnicas empleadas incluyen el llamado método de valencia controlada, en el que se adicionan pequeñas impurezas de un compuesto monovalente, como el  $\text{Li}^+$ , al material estequiométrico.

Otro compuesto sintetizado empleando la "ingeniería molecular" es el siguiente:  $\text{Ni}_{0.86}\text{Cu}_{0.1}\text{Mn}_{0.02}\text{Co}_{0.02}\text{Al}_{0.3}\text{Fe}_{1.7}\text{O}_4$ , compuesto diseñado para la aplicación al control de frecuencias de microondas. Aquí el material de partida es la ferrita de níquel-aluminio, la cual combina una alta temperatura de Curie con unas propiedades magnéticas moderadas. Las pequeñas cantidades adicionadas de cobre y manganeso sirven para asegurar la alta resistividad eléctrica. El cobre permite sinterizar el material a temperaturas bajas, mientras que el manganeso inhibe la formación de iones  $\text{Fe}^{2+}$ . El cobalto sirve para reducir la anchura de la línea de resonancia magnética.

Para finalizar este apartado de conductividad eléctrica, se han conseguido desarrollar compuestos con estructura espinela, que presentan propiedades de superconductividad [22]. En concreto el  $\text{LiTi}_2\text{O}_4$  presenta la propiedad de superconductividad a una temperatura de 11.2K, y esta propiedad se fundamenta en la presencia de defectos en la estructura de la espinela.

Siguiendo con las aplicaciones tecnológicas de las espinelas, en 1953 se descubrió que algunas ferritas policristalinas exhibían ciclos de histéresis rectangulares[23]. Esta propiedad supuso que se emplearan este tipo de compuestos en la fabricación de elementos de memoria para computación.

También dentro del campo de la óptica, las espinelas juegan un papel importante. Así, en el caso del láser, la espinela  $MgAl_2O_4$  dopada con Cr parece presentar ventajas sobre los rubís tradicionalmente empleados, ya que la estructura cúbica cristalina proporciona una isotropía óptica, si bien todavía queda bastante camino por recorrer en este aspecto.

Las propiedades luminiscentes de las espinelas [24-25], sin embargo son la base para la investigación de nuevas fuentes de láser. En particular el  $MgGa_2O_4$  cuando se dopa con Mn, proporciona un material luminiscente con una emisión en la zona verde del espectro visible, y que se emplea en la actualidad en las lámparas de las máquinas fotocopiadoras.

En este apartado, se ha pretendido proporcionar una visión global de las diferentes aplicaciones que pueden tener las espinelas, desde el punto de vista más tradicional, hasta las aplicaciones de mayor nivel tecnológico. No se han mencionado todas las posibles aplicaciones que presentan este tipo de materiales, pero sí las más importantes. Otras posibles aplicaciones donde se pueden emplear las espinelas, son por ejemplo en materiales transparentes conductores que sirven para recubrimientos de materiales electrónicos [26], en electrodos de baterías recargables de litio [27], o como pigmentos cerámicos [31].

#### *I.2.4 MÉTODOS DE SÍNTESIS DE LAS ESPINELAS.*

Ha quedado patente la inmensa aplicabilidad que presentan las espinelas y la multitud de campos donde esta estructura juega un papel importante. Por lo tanto es fundamental el desarrollar una metodología de síntesis que permita la obtención de este tipo de materiales de la forma más pura, rápida y económica posible. Estos dos últimos requisitos no son tan importantes en el caso de obtención de materiales para aplicaciones tecnológicas de alto valor añadido, pero si que son de vital importancia en el caso de aplicaciones industriales para la obtención, por ejemplo, de materiales refractarios o pigmentos cerámicos.

A continuación se hará un pequeño resumen de las diferentes rutas de síntesis empleadas en la obtención de espinelas, desde la ruta más sencilla y clásica como es la ruta cerámica, hasta métodos químicos de síntesis como son la ruta sol-gel o deposición química de vapor.

- *Ruta cerámica.*

Esta es la ruta clásica de síntesis por la cual se han obtenido espinelas desde el descubrimiento de esta estructura. Todavía en la actualidad se emplea este método de síntesis en la industria de materiales refractarios o de pigmentos cerámicos[31]. El inconveniente que presenta esta metodología de síntesis, es la necesidad de recurrir a altas temperaturas de síntesis (1500°C o superiores) y largos tiempos de retención a estas temperaturas (superiores a 6 horas). Una de las alternativas empleadas en esta metodología es el empleo de agentes mineralizadores tales como ácido bórico, fluoruros, carbonato de litio, bórax, etc. [28], con los grandes inconvenientes que presenta como son la alta reactividad con los hornos y el problema medioambiental, debido a las emisiones gaseosas de los agentes mineralizadores, altamente contaminantes [29].

- *Ruta sol-gel.*

Dentro de la denominada ruta sol-gel, se han empleado multitud de rutas diferentes para la obtención de espinelas con el fin de rebajar la temperatura de síntesis de la ruta cerámica e incrementar la pureza de los

productos obtenidos. Estas diferentes rutas, se basan en la naturaleza de los precursores empleados en la síntesis, así como la forma de desestabilización de las disoluciones de partida (bien desestabilizaciones químicas, como puede ser la variación del pH de la disolución inicial, o bien desestabilizaciones físicas, como es el caso de la evaporación de parte del disolvente) para obtener el gel.

Han sido multitud de autores los que han estudiado esta metodología de síntesis en sus diferentes variantes para la obtención de espinelas. A continuación se describen algunas de estas síntesis.

En 1969, R.J.Bratton[30], fue de los primeros investigadores en emplear una técnica de coprecipitación para la obtención de la espinela  $MgAl_2O_4$ , donde partía de una disolución mixta de cloruro de magnesio y aluminio en la proporción estequiométrica ( $Mg^{2+}/Al^{3+}=1:2$ ) y lo desestabilizaba con  $NH_4Cl$  a pH comprendido entre 9,5 y 10. El precipitado obtenido, lo secaba y después de una calcinación a  $800^\circ C$  durante 4 horas obtenía la cristalización de la espinela.

J.C.Debskidar[32], propuso en 1985 otra ruta de síntesis para la espinela de  $MgAl_2O_4$  donde la temperatura se consigue rebajar a  $1000^\circ C$  durante 1 hora de calcinación. Se emplean disoluciones de sec-butóxido de aluminio en i-butanol y acetilacetato, junto con otra disolución de acetato de magnesio en i-butanol y etanol anhidro. Una vez mezcladas las dos disoluciones, el pH se ajusta a 6.8 y se produce la desestabilización de la suspensión para formar el gel, que después se somete al ciclo de calcinación correspondiente.

O.Yamaguchi[33] y colaboradores, en 1987 publicaron la síntesis de espinela empleando compuestos organometalicos, del tipo acetilacetato de magnesio e isopropóxido de aluminio, empleando un catalizador de  $HgCl_2$ . La formación del gel, se consigue después de adicionar a la disolución inicial  $NH_4OH$ . La temperatura de formación de la espinela se consigue rebajar a  $1000^\circ C$ .

J.F.Pasquier y colaboradores [34], propusieron la síntesis de  $MgAl_2O_4$  empleando como precursores de la síntesis los nitratos de aluminio y

magnesio y pequeños cristales de espinela como gérmenes de cristalización (1,69% en peso), consiguiendo de esta forma disminuir la temperatura de síntesis hasta los 600°C con un periodo de retención de 2 horas a esa temperatura.

En el mismo año, 1991, Lepkova y colaboradores [35], consiguieron sintetizar espinela de magnesio a 1000°C, empleando  $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$  y  $\text{Al}(\text{OC}_4\text{H}_9)_3$ . La novedad de esta síntesis se encuentra en la inclusión de aditivos tipo  $\text{B}_2\text{O}_3$  y  $\text{TiO}_2$  durante la etapa de hidrólisis del compuesto de aluminio para favorecer el proceso de cristalización de la espinela.

En 1994, Varnier y colaboradores [36] consiguieron disminuir la temperatura de síntesis de la espinela a 700°C, mediante una reacción de hidrólisis y condensación de un n-butóxido heterobimetálico de aluminio y magnesio, modificado por polietilenglicol. De esta forma consiguieron obtener espinela como fase única sin impurezas de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  ni  $\text{MgO}$ . El material obtenido puede ser densificado en piezas transparentes mediante un proceso de prensado a temperaturas moderadas.

Rezgui y Gates [37], relatan la síntesis de la espinela en ausencia de agua, es decir medio no hidrolítico, empleando sec-butóxido de aluminio y etóxido de magnesio. El medio de reacción fue ácido acético, consiguiendo estabilizar la temperatura de síntesis en 900°C durante 1 hora.

Singh y Sinha [38] describen la síntesis de espinela en 1000°C durante 1 hora empleando un proceso combinado de gelificación-precipitación utilizando como precursores de la reacción sulfatos de aluminio y magnesio. Se obtienen tamaños de partícula con un tamaño uniforme de 200nm, presentando una buena sinterización incluso a temperaturas bajas empleando prensado isostático.

Parmentier y colaboradores [39] describen en su trabajo la influencia del método de síntesis sol-gel en la formación de la espinela. Emplean dos rutas diferentes, tales como el empleo de un alcóxido doble en un caso, y nitrato de magnesio y sec-butóxido de aluminio en el otro (tal y como hizo Lepkova en 1991). Concluyen que la ruta que emplea el alcóxido doble proporciona mejores resultados, ya que no hay presencia de  $\text{MgO}$  en el

compuesto final, gracias a la homogeneidad en la distribución del  $Mg^{2+}$  conseguida empleando este precursor. La temperatura de síntesis es de  $800^{\circ}C$  durante 15 minutos.

Meyer y colaboradores [40] presentan una ruta de síntesis de  $MAl_2O_4$  ( $M=Co, Ni, Cu$ ) a partir de precursores de alcóxidos heterobimetálicos, consiguiendo rebajar la temperatura de síntesis a  $900^{\circ}C$  durante 35 minutos.

La síntesis de partículas pigmentantes de  $CoAl_2O_4$  se han descrito por Merikhi y colaboradores [41]. Emplean la ruta sol-gel, y en concreto una disolución de acetato de magnesio y aluminio en dietilenglicol. La desestabilización de la disolución se hace con la aplicación de calor, hasta que se consigue la formación del gel. Se consigue la obtención de  $CoAl_2O_4$  a una temperatura de  $600^{\circ}C$  durante 15 minutos.

- *Otras rutas de síntesis.*

Hasta ahora se han visto las rutas de síntesis más habituales en la obtención de espinelas, si bien existen otras menos habituales, pero que proporcionan buenos resultados.

En 1990, C.Pommier y colaboradores [42] relatan la obtención de espinela mediante la reacción en condiciones supercríticas de fluidos. En este caso, emplean la descomposición de alcóxidos en etanol en condiciones supercríticas ( $350^{\circ}C$  y  $15MPa$ ). El producto obtenido permite obtener la espinela después de someterlo a un ciclo térmico de  $1200^{\circ}C$ .

La técnica de deposición química de vapor, ha sido descrita por Rocheleau y colaboradores [43]. Mediante la deposición de un propóxido de magnesio y aluminio sobre diferentes sustratos, se consigue recubrir dichos sustratos con  $MgAl_2O_4$  después de someterse a  $500^{\circ}C$ .

Adak y colaboradores [44] proponen la síntesis de  $MgAl_2O_4$  a partir de la evaporación rápida de una disolución de nitratos de magnesio y aluminio en povinilalcohol. La mezcla seca, se somete a pirolisis, obteniendo de esta forma el compuesto de espinela.

### **I.3. HIDROTALCITAS Y COMPUESTOS TIPO HIDROTALCITA.**

#### *I.3.1. REVISIÓN HISTÓRICA.*

La *hidrotalcita* es un hidroxicarbonato de magnesio y aluminio que se encuentra en la naturaleza en forma de láminas, y que fue descubierta en Suecia en 1842. Se trata de un mineral que puede disgregarse muy fácilmente en un polvo blanco similar al talco, de donde proviene su nombre [45].

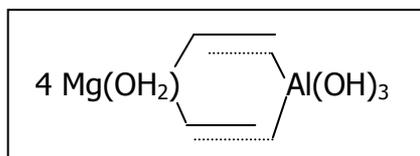
Al mismo tiempo que se descubrió la hidrotalcita, también se encontró otro hidroxicarbonato mixto de magnesio y hierro, que se denominó *piroaurita* y que posteriormente se comprobó que era isoestructural con la hidrotalcita. Con el paso del tiempo se han ido encontrando multitud de minerales con la misma estructura, pero con diferentes cationes en su composición.

La primera fórmula de la hidrotalcita  $[Mg_6Al_2(OH)_{16}CO_3 \cdot 4H_2O]$  y de otros minerales isomórficos fue presentada en 1915 por el Profesor E. Manasse de la Universidad de Florencia (Italia), el cual fue el primero en reconocer que los iones carbonato eran esenciales para la formación de este tipo de estructuras [46].

En cuanto a las investigaciones por Rayos X, Aminoff y Broomé [47] en 1958 descubrieron la existencia de dos politipos de la hidrotalcita, el primero con simetría romboédrica y el segundo con simetría hexagonal, que fue llamado *manasseite* en recuerdo de Manasse.

En 1941, Frondel [48] estableció la interrelación entre los diferentes minerales isomorfos de la hidrotalcita. En 1942, Freitknecht [49] sintetizó un gran número de compuestos con estructura tipo hidrotalcita, que

denominó "doppelschichstrukturen" (estructuras de doble capa), con la siguiente estructura.



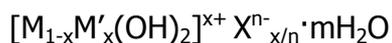
Freitknecht postuló que los compuestos que había sintetizado estaban constituidos por una capa de hidróxido de un catión, intercalada con otra capa de un segundo hidróxido. Esta hipótesis fue descartada por Allmann [50] y Taylor [51], mediante el análisis de monocristales por Rayos X. De hecho, concluyeron que los dos cationes se localizaban en la misma capa y sólo los iones carbonato y el agua se localizaban en la intercapa.

No es hasta la década de los 70 en que los compuestos tipo hidrotalcita tuvieron aplicación industrial. Concretamente fue el campo de catálisis, el que se aprovechó de las cualidades de este tipo de compuestos, donde se recoge la primera patente, por parte de la multinacional BASF, que hace referencia al desarrollo de estructuras tipo hidrotalcita como precursores óptimos para los catalizadores de reacciones de hidrogenación.

Es a partir de ese trabajo desarrollado para catalizadores en el que el estudio de los compuestos tipo hidrotalcita ha tenido un mayor auge, tanto a nivel de preparación (Miyata [52], Taylor [53], Triffiro [54], etc) como de caracterización de materiales (Taylor [55], Brindley [56,57], Ulibarri [58], etc).

### *1.3.2. ESTRUCTURA DE LOS COMPUESTOS TIPO HIDROTALCITA.*

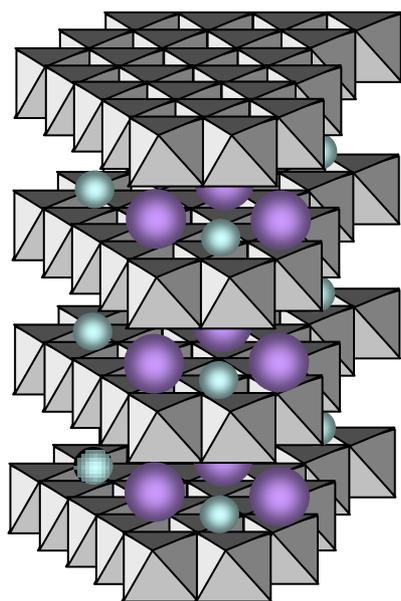
Los compuestos tipo hidrotalcita (en la literatura inglesa descritos como HTLC, hydrotalcite-like compounds), también conocidos como arcillas aniónicas, son hidróxidos dobles laminares con la fórmula general:



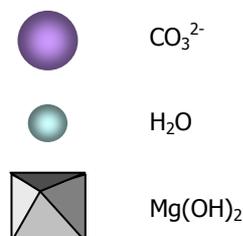
donde M son cationes divalentes (tipo Mg, Zn, Ni, Co,...) y M' son cationes trivalentes (Al, Fe, Co,...). X representa el anión de la intercapa ( $\text{CO}_3^{2-}$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{NO}_3^-$ ,...)[59].

Para entender la estructura de la hidrotalcita, se puede partir de la estructura de la brucita,  $\text{Mg}(\text{OH})_2$ , donde octaedros de  $\text{Mg}^{2+}$  se unen por las aristas para formar capas. Estas capas se empaquetan unas encima de otras enlazadas por puentes de hidrógeno.

Cuando los iones  $\text{Mg}^{2+}$  son sustituidos por un ion trivalente de radio semejante ( $\text{Al}^{3+}$  en el caso de la hidrotalcita) se genera una carga positiva en la capa de hidróxidos. Esta carga positiva neta se compensa por el anión  $\text{CO}_3^{2-}$  que se sitúa en la región situada entre las dos capas de brucita. En el espacio libre de esta intercapa se localiza el agua de cristalización.



**Figura 1.8.** Estructura de la hidrotalcita.



Las principales diferencias existentes entre los diferentes compuestos tipo hidrotalcita vienen determinadas por la naturaleza de los cationes que forman las capas tipo brucita, por la posición de los aniones y agua en la intercapa, y por el tipo de empaquetamiento de las capas de brucita.

Los cationes dispuestos en las capas tipo brucita, ocupan de una manera aleatoria los huecos octaédricos en la configuración compacta de los iones hidróxilo.

El anión y el agua también se disponen aleatoriamente en la región de la intercapa, siendo libres de movimiento al romper y formar nuevos enlaces. Los átomos de oxígeno de las moléculas de agua y de los grupos  $\text{CO}_3^{2-}$  se distribuyen lo más cerca posible de los grupos  $\text{OH}^-$  de las capas de brucita. Estos hidróxilos están unidos a los grupos  $\text{CO}_3^{2-}$  directamente o a través del  $\text{H}_2\text{O}$  mediante puentes de hidrógeno:  $\text{OH}-\text{CO}_3-\text{HO}$  ó  $\text{OH}-\text{H}_2\text{O}-\text{CO}_3-\text{HO}$ . Los grupos  $\text{CO}_3^{2-}$  se sitúan homogéneamente distribuidos en la intercapa, y el  $\text{H}_2\text{O}$  se enlaza débilmente, lo que permite que puedan ser eliminados sin destruir la estructura.

Tal y como descubrieron Aminoff y Broomé [47] en 1930, las capas tipo brucita pueden empaquetarse entre sí de dos formas diferentes, simetría romboédrica (grupo espacial 3R) ó hexagonal (grupo espacial 2H).

Los compuestos tipo hidrotalcita encontrados en la naturaleza presentan mayoritariamente la simetría romboédrica, mientras que el politipo con simetría hexagonal es la forma estable a alta temperatura. De hecho la fase hexagonal se ha descubierto en la parte interior de algunos minerales, mientras que la fase romboédrica se mantiene en la parte externa.

En la tabla I.III, se muestran algunos minerales naturales con estructura tipo hidrotalcita y sus parámetros cristalográficos.

**Tabla I.III** *Minerales con estructura tipo hidrotalcita.*

Nombre	Composición Química	Parámetros Celda Unidad		
		a, Å	c, Å	Simetría
Hidrotalcita	$\text{Mg}_6\text{Al}_2(\text{OH})_{16}\text{CO}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	3.054	22.81	3R
Manassaita	$\text{Mg}_6\text{Al}_2(\text{OH})_{16}\text{CO}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	3.10	15.6	2H
Piroaurita	$\text{Mg}_6\text{Fe}_2(\text{OH})_{16}\text{CO}_3 \cdot 4.5\text{H}_2\text{O}$	3.109	23.41	3R
Sjögrenita	$\text{Mg}_6\text{Fe}_2(\text{OH})_{16}\text{CO}_3 \cdot 4.5\text{H}_2\text{O}$	3.113	15.61	2H
Stichtita	$\text{Mg}_6\text{Cr}_2(\text{OH})_{16}\text{CO}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	3.10	23.4	3R
Barbertonita	$\text{Mg}_6\text{Cr}_2(\text{OH})_{16}\text{CO}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	3.10	15.6	2H
Takovita	$\text{Ni}_6\text{Al}_2(\text{OH})_{16}\text{CO}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	3.025	22.59	3R
Reevesita	$\text{Ni}_6\text{Fe}_2(\text{OH})_{16}\text{CO}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	3.08	22.77	3R
Desautelsita	$\text{Mg}_6\text{Mn}_2(\text{OH})_{16}\text{CO}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	3.114	23.39	3R
Motukoreaita	$\text{NaMg}_{19}\text{Al}_{12}(\text{OH})_{54}(\text{CO}_3)_{6.5}(\text{SO}_4)_4 \cdot 28\text{H}_2\text{O}$	3.062	33.51	3R
Wermilandite	$\text{Mg}_7\text{AlFe}(\text{OH})_{18}\text{Ca}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$	3.1	22.57	2H
Meixnerita	$\text{Mg}_6\text{Al}_2(\text{OH})_{18} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	3.046	22.93	3R
Coalingita	$\text{Mg}_{10}\text{Fe}_2\text{CO}_3(\text{OH})_{24} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	3.12	37.5	3R
Iowaita	$\text{Mg}_4\text{Fe}(\text{OH})_{10}\text{Cl} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	3.119	24.25	3R
Hidrohonesita	$\text{Ni}_{5.43}\text{Fe}_{2.57}(\text{OH})_{16} \cdot 6.95\text{H}_2\text{O}(\text{SO}_4)_{1.28} \cdot 0.98\text{NiSO}_4$	3.09	33.4	3R

- *Naturaleza de M(II) y M(III)*

Los átomos M(II) y M(III) con radios catiónicos similares pueden acomodarse en los huecos octaédricos de las capas tipo brucita y formar así los compuestos tipo hidrotalcita. En la tabla I.IV se muestran los radios catiónicos de algunos cationes divalentes y trivalentes. El  $\text{Be}^{2+}$  es demasiado pequeño para la coordinación octaédrica, y el  $\text{Ca}^{2+}$  ó  $\text{Cd}^{2+}$  son demasiado grandes. Estos cationes de hecho forman otro tipo de estructuras.

**Tabla I.IV.** Radio iónico ( $\text{Å}$ ) de algunos cationes.

<i>M(II)</i>	<i>Be</i>	<i>Mg</i>	<i>Cu</i>	<i>Ni</i>	<i>Co</i>	<i>Zn</i>	<i>Fe</i>	<i>Mn</i>	<i>Cd</i>	<i>Ca</i>
	0.30	0.65	0.69	0.72	0.74	0.74	0.76	0.80	0.97	0.98
<i>M(III)</i>	<i>Al</i>	<i>Ga</i>	<i>Ni</i>	<i>Co</i>	<i>Fe</i>	<i>Mn</i>	<i>Cr</i>	<i>V</i>	<i>Ti</i>	<i>In</i>
	0.50	0.62	0.62	0.63	0.64	0.66	0.69	0.74	0.76	0.81

Los cationes trivalentes, excepto  $\text{V}^{3+}$  o  $\text{Ti}^{3+}$  (no estables al aire) con radios catiónicos comprendidos entre 0.5 y  $0.8\text{Å}$  pueden formar compuestos tipo hidrotalcita; este rango es menos restringido que el correspondiente para formar estructuras tipo espinela.

- *El valor de x*

A pesar de que las estructuras tipo hidrotalcita pueden existir para valores de x comprendidos en el intervalo 0.1 a 0.5, muchos autores han demostrado que sólo es posible obtener una fase HTLC pura para  $0.2 \leq x \leq 0.33$ . Para valores de x fuera del mencionado intervalo se han conseguido obtener o bien hidróxidos puros u otros compuestos con diferente estructura. En algunos casos, la formación de compuestos tipo hidrotalcita se ha descrito en condiciones de exceso de aluminio. En todos los casos, es posible que pueda ocurrir la formación de  $\text{Al}(\text{OH})_3$  amorfo, no detectable por difracción de Rayos X [60].

Los cationes  $\text{Al}^{3+}$  en las capas de brucita permanecen a una cierta distancia entre ellos debido a las cargas repulsivas positivas entre ellos. Según Brindley y Kikkawa [56], para valores de  $x$  inferiores a 0.33, los octaedros de Al no están contiguos. Para valores de superiores de  $x$ , el incremento de octaedros de Al vecinos favorece la formación de  $\text{Al}(\text{OH})_3$  y de igual forma, valores bajos de  $x$  permite una mayor densidad de octaedros de Mg en las capas de brucita, actuando como núcleos para la formación de  $\text{Mg}(\text{OH})_2$ .

- *Naturaleza del anión.*

Prácticamente no existe ningún tipo de limitación en lo que se refiere a la naturaleza de los aniones empleados para compensar las cargas positivas de las capas tipo brucita; el único problema es el poder conseguir materiales tipo hidrotalcita puros o bien cristalizados. Un ejemplo se puede encontrar cuando se preparan compuesto tipo hidrotalcita con aniones diferentes al carbonato, ya que es muy difícil evitar la contaminación por parte del  $\text{CO}_2$  presente en el agua.

A continuación se describen una serie de aniones que pueden incorporarse en la formación de compuestos tipo hidrotalcita.

- i) aniones inorgánicos:  $\text{F}^-$ ,  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{Br}^-$ ,  $\text{I}^-$ ,  $\text{ClO}_4^-$ ,  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{ClO}_3^-$ ,  $\text{IO}_3^-$ ,  $\text{OH}^-$ ,  $\text{CO}_3^{2-}$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ ,  $\text{WO}_4^{2-}$ ,  $\text{CrO}_4^{2-}$ ,  $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ ,  $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ ,  $[\text{SiO}(\text{OH})_3]^-$ .
- ii) heteropoliácidos:  $(\text{PMo}_{12}\text{O}_{40})^{3-}$ ,  $(\text{PW}_{12}\text{O}_{40})^{3-}$ , ...
- iii) Ácidos orgánicos: adípico, oxálico, succínico, malónico, sebácico, ácido 1,12-dodecanedicarboxílico, acil y arilsulfatos, ácido clorocinámico, y complejos organometálicos, como  $[\text{Ru}(4,7\text{-difenil-1,10-fenantrolinedisulfonato})_3]^{4+}$ .
- iv) Compuestos laminares.

El número, tamaño, orientación y la fuerza de enlace entre los aniones y los grupos hidroxilo de las capas de brucita determinan el espesor de la intercapa.

La tabla I.V muestra como se modifica el espaciado entre capas ( $c'$ ) en función del anión que se disponga en la intercapa.

**Tabla I.V.** Valores de  $c'$  de algunos compuestos tipo hidrotalcita.

<b>Anion</b>	<b><math>c'</math> (Å)</b>	<b>Anion</b>	<b><math>c'</math> (Å)</b>
OH <sup>-</sup>	7.55	I <sup>-</sup>	8.16
CO <sub>3</sub> <sup>2-</sup>	7.65	NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	8.79
F <sup>-</sup>	7.66	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	8.58
Cl <sup>-</sup>	7.86	ClO <sub>4</sub> <sup>-</sup>	9.20
Br <sup>-</sup>	7.95		

### *I.3.3. EVOLUCIÓN TÉRMICA DE LOS COMPUESTOS TIPO HIDROTALCITA.*

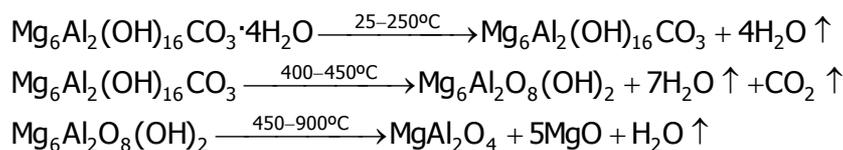
Uno de los primeros científicos en estudiar el comportamiento de los compuestos tipo hidrotalcita fue Miyata [52] en el año 1975, con el objetivo de comprobar que los compuestos tipo hidrotalcita también podían emplearse como catalizadores en la industria. El problema con el que se encontraban residía en las transformaciones de fase que sufrían estos materiales al someterlos a elevadas temperaturas.

Posteriormente se publicaron otros trabajos con este fin, ya que dependiendo de la naturaleza de los iones involucrados en la síntesis, así como en la preparación de la muestra, la descomposición térmica de los compuestos tipo hidrotalcita era diferente [61-77].

Así pues, la descomposición térmica de los compuestos tipo hidrotalcita se puede dividir en diferentes etapas, teniendo en cuenta que estos compuestos son estables hasta una temperatura próxima a los 400°C [78-79]. A temperaturas inferiores a 200°C, los compuestos tipo hidrotalcita pierden parte del agua localizada en la intercapa. A temperaturas comprendidas entre 200 y 450°C se desprenden los iones carbonatos y el sólido resultante está parcialmente deshidroxilado. Se forma la fase Mg<sub>6</sub>Al<sub>2</sub>O<sub>8</sub>(OH)<sub>2</sub>. Si se calcina a temperaturas comprendidas entre 450 y 900°C esta fase se transforma en periclase (MgO) y espinela (MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>). Sin embargo, si la calcinación es a 500°C, se forma la fase Mg<sub>6</sub>Al<sub>2</sub>(OH)<sub>2</sub>,

que en presencia de agua y una fuente de carbonatos se puede reconstruir el compuesto tipo hidrotalcita original.

Las reacciones que tienen lugar durante el tratamiento térmico de estos compuestos tipo hidrotalcita, son las siguientes:



Hibino y Tsunashima [80] han demostrado que los compuestos tipo hidrotalcita, con aniones orgánicos, tipo ácidos carboxílicos, en la intercapa, que se han sometido a tratamiento de reconstrucción, disminuyen las temperaturas anteriormente citadas. Así, por ejemplo, la fase espinela comienza a formarse a una temperatura de 350°C.

#### *I.3.4. APLICACIONES DE LAS HIDROTALCITAS.*

Las arcillas aniónicas, naturales e hidróxidos laminares mixtos sintéticos con aniones intercambiables, son menos conocidas y abundantes que las arcillas catiónicas.

Las arcillas aniónicas basadas en los compuestos tipo hidrotalcita tienen numerosas aplicaciones prácticas, tal y como se puede apreciar en la figura I.9.



**Figura I.9.-** Esquema de las posibles aplicaciones de la hidrotalcita.

Los compuestos tipo hidrotalcita, pueden emplearse tanto en su estado natural, como después de calcinar. Las propiedades más interesantes de los óxidos obtenidos por calcinación, son:

- a) elevada superficie específica.
- b) propiedades básicas.
- c) formación de mezclas homogéneas de óxidos con un tamaño de cristal muy pequeño, estables a tratamientos térmicos.
- d) "efecto memoria", que permite la reconstrucción de la estructura original de la hidrotalcita, a partir del producto calcinado en contacto con una solución acuosa que contenga los aniones correspondientes.

Los compuestos tipo hidrotalcita han tenido su mayor grado de desarrollo para la aplicación en el campo de catálisis, y concretamente en la catálisis heterogénea (reacciones de polimerización, de condensación, reacción oxidación-reducción, hidrogenación, síntesis de alcoholes) o en soportes para catalizadores (tipo Ziegler-Natta).

La intercalación de aniones en la intercapa que contengan metales, favorece una serie de ventajas, ya que en el caso de catalizadores permite

la incorporación de, al menos, un tercer compuesto metálico en el óxido mixto obtenido de la descomposición térmica de los compuestos tipo hidrotalcita [81].

Otro de los campos donde los compuestos tipo hidrotalcita han tenido un gran desarrollo, ha sido en la fabricación de medicamentos en la industria farmacéutica. Su principal aplicación dentro de este campo es en el tratamiento de úlceras gástricas, ya que inhibe la acción de los ácidos en el jugo gástrico [82,83].

También es importante la aplicación de este tipo de compuestos como intercambiadores aniónicos. Poseen una capacidad de intercambio (3.3meq/g) similar a las resinas de intercambio aniónico [84], pero sin embargo se caracterizan por presentar una mayor resistencia a la temperatura. Así, los compuestos tipo hidrotalcita se emplean como intercambiadores iónicos en condiciones de alta temperatura, como puede ser el caso del tratamiento del agua de refrigeración de los reactores nucleares.

Una última aplicación de los compuestos tipo hidrotalcita, ha sido la fabricación de sensores de humedad [85], en las que se emplea la gran capacidad de conductividad iónica que presenta este tipo de compuestos. Se ha estudiado el  $Zn_{0.67}Al_{0.33}(OH)_2Cl_{0.33} \cdot nH_2O$  aplicado mediante serigrafía sobre sustratos de alúmina. Se han estudiado dos modelos trabajando tanto en corriente alterna como en continua, obteniendo resultados de calidad semejante que los sensores comerciales.

### *1.3.5. SÍNTESIS DE COMPUESTOS TIPO HIDROTALCITA.*

El método tradicional para la preparación de compuestos tipo hidrotalcita ha sido el método de coprecipitación, a partir de disoluciones que contengan los iones necesarios, y una base como agente precipitante.

En la bibliografía hay descritas multitud de metodologías de síntesis, si bien las más comunes son manteniendo un pH fijo de coprecipitación y una temperatura también fija. El pH empleado suele ser el de precipitación

del hidróxido del catión divalente utilizado en la síntesis del compuesto tipo hidrotalcita correspondiente [86].

En el caso de los compuestos tipo hidrotalcita, la búsqueda de nuevas rutas de síntesis, como en el caso de las espinelas, ha sido notablemente inferior. Así, en el caso de aplicación de la ruta sol-gel para la obtención de estos compuestos ha sido relatada por López y colaboradores [78,79,87], para aumentar la relación Mg/Al en el producto final.

Los precursores de partida fueron, óxido de magnesio y diferentes fuentes de aluminio (trisebutóxido de aluminio y acetilacetonato de aluminio). La reacción se llevó a cabo a pH constante y con reflujo a 80°C. Mediante esta ruta de síntesis se han conseguido compuestos tipo hidrotalcita con relación Mg:Al superiores a 6:1 con una elevada superficie específica.

## I.4. BIBLIOGRAFÍA

### Esmaltes y Pigmentos Cerámicos.

- [1] I.Nebot-Díaz "Estudio y desarrollo de nuevos materiales opacificantes para la industria cerámica". Tesis de Licenciatura, Universitat Jaume I, Castellón (diciembre de 1997).
- [2] D.Rhodes "Arcilla y vidriados para el ceramista" Ed. CEAC, Barcelona (1990).
- [3] J.Cardá, J.M.Rincón, J.Alarcón "Nuevos productos y tecnologías de esmaltes y pigmentos cerámicos". Ed. Faenza Editrice Ibérica, Castellón (1992).
- [4] E.Algora "Apuntes de esmaltes y colores cerámicos". Ed. Conselleria de Cultura Educació i Ciència, Valencia (1991).
- [5] F.Singer, W.L.German "Vidriados Cerámicos". Ed. La Productora del Bórax, Barcelona (1970).
- [6] H.Simonis "Gli Esmalti Esperienze in Ceramica". Ed. Faenza Editrice, Faenza (Italia) (1994).
- [7] R.Galindo "Pastas y Vidriados". Ed. Faenza Editrice Ibérica, Castellón (1994).
- [8] M.T.Tichell "Estudio del desarrollo y aplicación de esmaltes de naturaleza vitrocrystalina en orden a mejorar las propiedades tecnológicas de los esmaltes convencionales". Tesis de Licenciatura, Universitat Jaume I, Castellón (mayo de 1996).
- [9] J.J.Gómez "Estudio de vidriados electroconductores. Desarrollo de una metodología de procesamiento industrial". Tesis de Licenciatura, Universitat Jaume I, Castellón (marzo de 1999).
- [10] M.Marchal "Síntesis y caracterización de pigmentos fosforescentes de tipo  $\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu,Dy}$  de aplicación a la industria cerámica" Tesis de Licenciatura, Universitat Jaume I, Castellón (diciembre de 2000).
- [11] M.T.Tichell "Estudio y desarrollo de propiedades ópticas y mecánicas en esmaltes cerámicos". Tesis Doctoral, Universitat Jaume I, Castellón (septiembre de 1999).

### Espinelas.

- [12] K.E.Sickafus, R.Hughes "Spinel compounds: structure and property relations" J.Am.Ceram.Soc. **82**(12) pp.3277-3278 (1999).

- [13] E.J.W.Verwey, E.L.Heilmann "Physical properties and cation arrangement of oxides with spinel structure. I. Cation arrangement in spinels" J.Chem.Phys. **13**(4) pp.174-178 (1949).
- [14] K.E.Sickafus, J.M.Wills "Structure of spinel" J.Am.Ceram.Soc. **82**(12) pp.3279-3292 (1999).
- [15] N.N.Greenwood "Cristales iónicos, defectos reticulares y no estequiometría" Ed. Alhambra, Madrid (1970).
- [16] A.Navrotsky, O.J.Kleppa "The thermodynamics of cation distributions in simple spinels" J.Inorg.nucl.Chem. **29** pp2701-2714 (1967)
- [17] H.S.C.O'Neill, A.Navrotsky "Simple spinels: crystallographic parameters, cation radii, lattice energies and cation distribution" Am.Miner. **68** pp.181-194 (1983).
- [18] E.J.W.Verwey, F.de Boer, J.H.van Sauten "Cation arrangements in spinels" J.Chem.Phys. **16**(12) pp.1091-1092 (1948) (citado en [14]).
- [19] L.Pauling "The nature of the chemical bond" Cornell University Press, Ithaca, N.Y. (1960) (citado en [14]).
- [20] N.W.Grimes "The spinels: versatile materials" Phys.Techn. pp.22-27 (1975).
- [21] D.Levy, G.Artioli, A.Gualtieri, S.Quartieri, M.Valle "Chromium crystal chemistry mullite-spinel refractory ceramics" Mat.Res.Bull. **34**(5) pp.711-720 (1999).
- [22] E.G.Moshopoulou "Superconductivity in the spinel compound  $\text{LiTi}_2\text{O}_4$ " J.Am.Ceram.Soc. **82**(12) pp.3317-3320 (1999).
- [23] M.A.Willard, Y.Nakamura, D.E.Laughin, M.E.McHenry "Magnetic properties of ordered and disordered spinel-phase ferrimagnets" J.Am.Ceram.Soc. **82**(12) pp.3342-3346 (1999).
- [24] R.L.Mohler, W.B.White "influence of structural order on the luminiscence of oxide spinels: Manganese activated spinels" Mat.Res.Bull. **29**(10) pp.1109-1116 (1994).
- [25] N.V.Kuleshov, V.G.Shcherbitsky, V.P.Mikhailov, S.Kück, J.Koetke, K.Petermann, G.Huber "Spectroscopy and excited-state absorption of  $\text{Ni}^{2+}$ -doped  $\text{MgAl}_2\text{O}_4$ " J. of Luminescence **71**, pp.265-268 (1997).
- [26] H.Kawazoe, K.Ueda "Transparent conducting oxides based on the spinel structure" J.Am.Ceram.Soc. **82**(12) pp.3330-3336 (1999).
- [27] M.M.Thackeray "Spinel electrodes for lithium batteries" J.Am.Ceram.Soc. **82**(12) pp.3347-3354 (1999).

- [28] J.L.Movilla, I.Nebot-Díaz, M.Marchal, M.Irún, J.B.Cardá "Estudio de la síntesis mediante ruta cerámica de la espinela  $MgAl_2O_4$ " Boletín de la Sociedad Española de Cerámica y Vidrio, aceptado para su publicación.
- [29] M.Irún "Influencia de las variables del proceso de producción de fritas cerámicas en las emisiones atmosféricas" Tesis de Licenciatura, Castellón (julio de 1999).
- [30] R.J.Bratton "Coprecipitates yielding  $MgAl_2O_4$  spinel powders" Cer.Bull **48**(8) pp.759-762 (1969).
- [31] R.A.Eppler "Inverse spinel pigments" J.Am.Ceram.Soc. **66**(11) pp.791-801 (1983).
- [32] J.C.Debskidar "Preparation of transparent non-crystalline stoichiometric magnesium aluminate gel-monolith by the sol-gel process" J.Mat.Sci. **20** pp.4454-4458 (1985).
- [33] O.Yamaguchi, H.Taguchi, K.Shimizu "Formation of spinel from metal organic compounds" Polyhedro **6**(8) pp.1791-1796 (1987).
- [34] F.Pasquier, S.Komarnemi, R.Roy "Synthesis of  $MgAl_2O_4$  spinel: seeding effects on formation temperature" J.Mater.Sci **26** pp.3797-3802 (1991).
- [35] D.Lepkova, A.Batarjav, B.Samuneva, Y.Ivanova, L.Georgieva "Preparation and properties of ceramics from magnesium spinel by sol-gel technology" J.Mat.Sci. **26** pp.4861-4864 (1991).
- [36] O.Varmer, N.Hounaian, A.Larbert, P.Bergez, L.Cot, J.Charpin "Sol-gel synthesis of magnesium aluminum spinel from a heterometallic alkoxide" Mat.Res.Bull. **29**(5) pp.479-488 (1994).
- [37] S.Rezgui, B.C.Gates "Control of magnesia-alumina properties by acetic acid in sol-gel synthesis" J. non-cryst.sol. **210** pp.287-297 (1997).
- [38] V.K.Singh, R.K. Sinha "Low-temperature syntehsis of spinel" Mat.Lett. **31** pp.281-285 (1997).
- [39] J.Parmentier, M.R.Plouet, S.Vilninot "Influence of the sol-gel synthesis on the formation of spinel  $MgAl_2O_4$ " Mat.Res.Bull. **33**(11) pp.1717-1724 (1998).
- [40] F.Meyer, R.Hempelmann, S.Mathur, M.Veith "Microemulsion mediated sol-gel synthesis of nano-scaled  $MA_2O_4$  (M=Co, Ni, Cu) spinels from single source heterobimetallic alkoxide precursors" J.Mat.Chem. **9** pp.1755-1763 (1999).
- [41] J.Merikhi, H.O.Jungk, C.Feldmann "Sub-micrometer  $CoAl_2O_4$  pigment particles-synthesis and preparation of coatings" J.Mat.Chem. **10** pp.1311-1314 (2000).

- [42] C.Pommier, K.Chhor, J.F.Bocquet, M.Barj "Reactions in supercritical fluids, anew route for oxide ceramic powder elaboration. Synthesis of the spinel  $MgAl_2O_4$ " *Mat.Res.Bull.* **25** pp.213-221 (1990).
- [43] R.E.Rocheleau, Z.Zhang, J.W.Gilje, J.A.M.Mark-Scheffel "MOCVD deposition of  $MgAl_2O_4$  films using metal alkoxide precursor" *Chem.Matter* **6** pp.1615-1619 (1994).
- [44] A.K.Adak, S.K.Saha, P.Pramanik "Synthesis and characterization of  $MgAl_2O_4$  spinel by PVA evaporation technique" *J.Mat.Sci.Lett.* **16** pp.234-235 (1997).

### **Hidrotalcitas.**

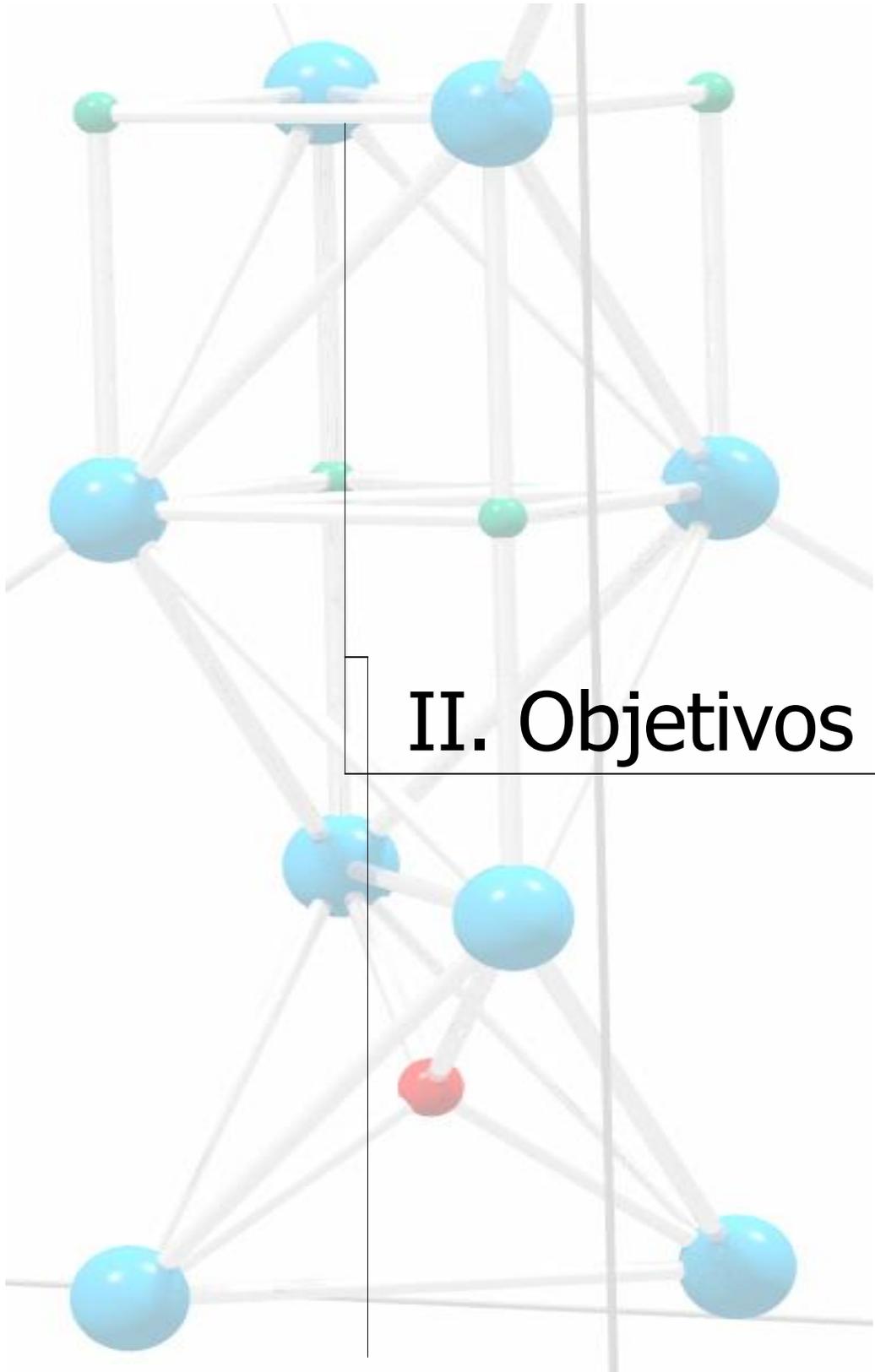
- [45] F.Cavani, F.Trifiro, A.Vaccari "Hydrotalcite-type anionic clays: preparation, properties and applications" *Catal.Today* **11** pp.173-301 (1991)
- [46] E.Manasse, *Atti.Soc.Toscana Sc.Nat., Proc.Verb.* **24** pp.92 (1915) (citado en [45]).
- [47] G.Aminoff, B.Broomé, *Kungl.Sven.Vetensk.Handl* **3(5)** pp.23 (1930) (citado en [45]).
- [48] C.Frondel "Constitution and polymorphism of the pyroaurite and sjögrenite groups" *Am.Mineral.* **26** pp.295-315 (1941).
- [49] W.Feitknecht "Über die Bildung von Doppelhydroxyden zwischen zwer- und dreiwertigen Metallen" *Helv.Chim.Acta* **25** pp.555-569 (1942) (citado en [45]).
- [50] R.Allamann. *Acta Cryst.* **B24** pp.972 (1968) (citado en [45]).
- [51] H.F.W.Taylor. *Miner.Mag.* **37** pp.338 (1969) (citado en [45]).
- [52] S.Miyata "The synthesis of hydrotalcite-like compounds and their structures and physicochemical properties" *Clays and Clay Minerals* **23** pp.369-375 (1975).
- [53] R.M.Taylor "The rapid formation of crystalline double hydroxy salts and other compounds by controlled hydrolysis" *Clay Minerals* **19** pp.591-603 (1984).
- [54] F.Trifiro, A.Vaccari "Catalyst for low temperature methanol synthesis. Preparation of Cu-Zn-Al mixed oxides via hydrotalcite-like precursors" *J. of catal.* **85** pp-260-266 (1984).
- [55] H.F.W.Taylor "Crystal structures of some double hydroxide minerals" *Mineral. Mag.* **39(304)** pp.377-389 (1973).
- [56] G.W.Brindley, S.Kikkawa "A crystal-chemical study of Mg,Al and Ni,Al hydroxy-perchlorates and hydroxy-carbonates" *Am.Miner* **64** pp.836-843 (1979).

- [57] G.W.Brindley, S.Kikkawa "Thermal behaviour of hydrotalcite and of anion-exchanged forms of hydrotalcite" *Clays and Clay Minerals* **28**(2) pp.87-91 (1980).
- [58] M.J.Hernandez, M.A.Ulibarri, J.L.Rendón, C.J.Serna "IR characteristics of hydrotalcite-like compounds" *Phys.Chem. Minerals* **12** pp.34-38 (1985).
- [59] F.M.Labajos, V.Rives, M.A.Ulibarri "A FT-IR and Vis-UV spectroscopic study of nickel containing hydrotalcite-like compounds,  $[\text{Ni}_{1-x}\text{Al}_x(\text{OH})_2][\text{CO}_3]_{x/2} \cdot n\text{H}_2\text{O}$ " *Spectr. Lett.* **24**(4) pp.499-508 (1991).
- [60] I.Pausch, H.H.Lohse, K.Schürmann, R.Allmann, *Clays and Clay Minerals* **34** pp.507 (1986) (citado en [45]).
- [61] W.T.Reichle, S.Y.Kang, D.S.Everhardt "The nature of the thermal decomposition of a catalytically active anionic clay mineral" *J. of catal.* **101** pp.352-359 (1986).
- [62] M.A.Ulibarri, J.Cornejo, M.J.Hernandez "Effects of hydrothermal treatment on textural properties of  $[\text{Al}_2\text{Li}(\text{OH})_6]_2\text{CO}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ " *J.Mat.Sci.* **22** pp.1168-1172 (1987).
- [63] O.Clause, M.Gazzano, F.Trifiro, A.Vaccari, L.Zatorski "Preparation and thermal reactivity of nickel/chromium and nickel/aluminium hydrotalcite-type precursor" *Appl. Catal.* **73** pp.217-236 (1991).
- [64] O.Clause, B.Rebours, E.Merlen, F.Trifiro, A.Vaccari "Preparation and characterization of nickel-aluminum mixed oxides obtained by thermal decomposition of hydrotalcite-type precursors" *J. of catal.* **133** pp.231-246 (1992).
- [65] F.Rey, V.Fornés, J.M.Rojo "Thermal decomposition of hydrotalcites" *J.Chem.Soc. Faraday Trans.* **88**(15) pp.2233-2238 (1992).
- [66] L.Pesic, S.Salipurovic, V.Markovic, D.Vucelic, W.Kagunya, W.Jones "Thermal characteristics of a synthetic hydrotalcite-like material" *J.Mater.Chem.* **2**(10) pp.1069-1073 (1992).
- [67] F.M.Labajos, V.Rives, M.A.Ulibarri "Effect of hydrothermal and thermal treatments on the physicochemical properties of Mg-Al hydrotalcite-like materials" *J.Mater.Sci* **27** pp.1546-1552 (1992).
- [68] M.L.Valcheva, N.P.Davidova, A.H.Weiss "Thermal decomposition of Mg, Al-hydrotalcite material" *J.Mat.Sci.* **28** pp.2157-2162 (1993).
- [69] M.del Arco, C.Martin, I.Martin, V.Rives, R.Trujillano "A FTIR spectroscopic study of surface acidity and basicity of mixed Mg,Al-oxides obtained by thermal decomposition of hydrotalcite" *Spectrochimica acta* **49<sup>a</sup>**(11) pp.1575-1582 (1992).

- [70] M.J.Hudson, S.Carlino, D.C. Apperley "Thermal conversion of a layered (Mg/Al) double hydroxide to the oxide" *J.Mater.Chem.* **5**(2) pp.323-329 (1995).
- [71] F.M.Labajos, V.Rives "Thermal evolution of chromium(III) ions in hydrotalcite-like compounds" *Inorg.Chem.* **35** pp.5313-5318 (1996).
- [72] M.del Arco, V.Rives, R.Trujillano, P.Malet "Thermal behaviour of Zn-Cr layered double hydroxides with hydrotalcite-like structures containing carbonate or decavanadate" *J.Mater.Chem* **6**(8) pp.1419-1428 (1996).
- [73] M.Belloto, B.Rebours, O.Clause, J.Lynch, D.Bazin, E.Elkaïm "Hydrotalcite decomposition mechanism: a clue to the structure and reactivity of spinel-like mixed oxides" *J.Phys.Chem.* **100** pp.8535-8542 (1996).
- [74] M.del Arco, R.Trujillano, V.Rives "Cobalt-iron hydroxycarbonates and their evolution to mixed oxides with spinel structure" *J.Mater.Chem.* **8**(3) pp.761-767 (1998).
- [75] E.Kanezaki "Thermal behaviour of the hydrotalcite-like layered structure of Mg and Al-layered double hydroxides with interlayer carbonate by means of in situ powder HTXRD and DTA/TG" *Solid State Ionics* **106** pp.279-284 (1998).
- [76] F.Basile, G.Fornasari, M.Gazzano, A.Vaccari "Synthesis and thermal evolution of hydrotalcite-type compounds containing noble metals" *Applied clay science* **16** pp.185-200 (2000).
- [77] M.Jitianu, M.Balasoïu, R.Marchidan, M.Zaharescu, D.Crisan, M.Craiu "Thermal behaviour of hydrotalcite-like compounds: study of the resulting oxidic forms" *Int. Journal of Inorg. Mater.* **2** pp.287-300 (2000).
- [78] T.López, E.Ramos, P.Bosch, M.Asozoza, R.Gómez "DTA and TGA characterization of sol-gel hydrotalcites" *Materials Letters* **30** pp.279-282 (1997)
- [79] T.López, P.Bosch, M.Asozoza, R.Gómez, E.Ramos "DTA-TGA and FTIR spectroscopies of sol-gel hydrotalcites: aluminum source effect on physicochemical properties" *Materials Letters* **31** pp.311-316 (1997)
- [80] T.Hibino, A.Tsunashima "Formation of spinel from a hydrotalcite-like compound at low temperature: reaction between edges of crystallites" *Clays and Clay Minerals* **45**(6) pp.842-853 (1997)
- [81] V.Rives, M.A.Ulibarri "Layered double hydroxide (LDH) intercalated with metal coordination compounds and oxometalates" *Coord.Chem.Rev.* **181** pp.61-120 (1999).
- [82] <http://www.manes.com.ar/paginas/100343>
- [83] <http://home.intekom.com/pharm/rousse/altacite.html>

- 
- [84] W.T.Reichle "Anionic clay minerals" Chemtech **16** pp.58-63 (1986).
- [85] J.E.Moneyron, A.de Roy, C.Forano, J.P.Besse "Realization of humidity sensors based on a screen-printed anionic clay" Appl.Clay Science **10** pp.163-175 (1995).
- [86] G.Mascolo "Syntesis of anionic clays by hydrothermal crystallization of amorphous precursors" Appl.Clay Science **10** pp.21-30 (1995).
- [87] T.López, P.Bosch, E.Ramos, R.Gómez, O.Novaro, D.Acosta, F.Figueras "Synthesis and characterization of sol-gel hydrotalcites. Structure and texture" Langmuir **12** pp.189-192 (1996).







## **II. OBJETIVOS**

Después de describir cuales han sido las diferentes problemáticas que han llevado a la ejecución de la presente Tesis Doctoral, se pasa a discutir cuales han sido los diferentes objetivos planteados en el desarrollo de la misma.

Estos objetivos se pueden englobar en dos grupos:

### **II. 1. OBJETIVOS GENERALES.**

- I. Realizar un trabajo de investigación destinado a su aplicación industrial, empleando la metodología científica.
- II. Estudio de nuevas composiciones, tanto en fritas como en pigmentos cerámicos, que proporcionen las propiedades técnicas requeridas por los últimos avances en el sector cerámico.

- III. Adecuación y desarrollo de materiales vitrocerámicos a los ciclos de cocción industrial del sector de pavimentos y revestimientos cerámicos.
- IV. Minimización de emisiones contaminantes en el proceso de síntesis de pigmentos cerámicos, mediante la eliminación de agentes mineralizadores.
- V. Aportar nuevas metodologías de síntesis de pigmentos cerámicos, que sean alternativas a las ya existentes.

Estos objetivos generales, se plantean a través de la consecución de una serie de objetivos concretos.

## II.2. OBJETIVOS CONCRETOS.

- i. Estudio de la descomposición térmica de los compuesto tipo hidrotalcita, y optimización de las condiciones de síntesis de los mismos para obtener la espinela  $MgAl_2O_4$  como fase única.
- ii. Establecer una comparación entre el método clásico de síntesis de espinela mediante la ruta cerámica, y el método de síntesis empleando como precursores compuestos tipo hidrotalcita.
- iii. Estudio de la viabilidad del método de síntesis propuesto en el objetivo ii, para la obtención de otras espinelas, mediante la sustitución de Mg(II) y/o Al(III) por otros cationes, tales como el Zn(II) y Cr(III) respectivamente.
- iv. Obtención de espinelas coloreadas mediante la sustitución del catión Mg(II) por cationes cromóforos, tales como el Co(II) (azul) y Ni(II) (verde).

- 
- v. Incorporación del material desarrollado como pigmento cerámico en esmaltes cerámicos y estudio de su compatibilidad, generando de esta forma esmaltes de naturaleza vitrocrystalina.
  - vi. Optimización de la composición de fritas para desarrollar esmaltes vitrocerámicos. Introducción de diferentes agentes fundentes.





### III. Desarrollo Experimental



# **III. DESARROLLO EXPERIMENTAL**

Tal y como se ha visto en el capítulo de objetivos, en la presente tesis se van a sintetizar y caracterizar diferentes tipos de espinelas.

En este apartado, se van a describir las diferentes metodologías de síntesis empleadas, así como cuales han sido las técnicas y condiciones para la caracterización de los productos obtenidos.

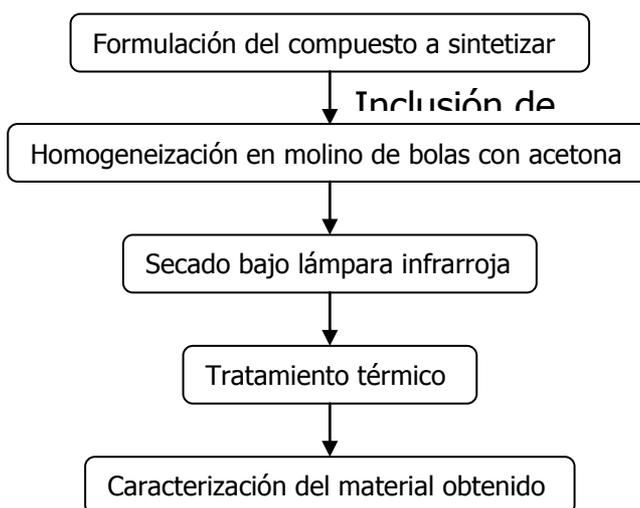
También se describirá la metodología seguida para el desarrollo de un esmalte de naturaleza vitrocerámica de espinela.

### III.1. Síntesis de Espinela Mediante la Ruta Cerámica.

En el apartado de introducción (punto 2.4) ha quedado patente la importancia de la ruta cerámica como método de síntesis en la industria, y la única vía de síntesis aplicada en la obtención de pigmentos cerámicos industriales con estructura de espinela. El gran inconveniente de esta metodología es la necesidad de recurrir al empleo de unos determinados compuestos (denominados agentes mineralizadores) que permitan disminuir las altas temperaturas de síntesis necesarias (superiores a los 1600°C). El empleo de estos mineralizadores además de presentar una fuente de impurezas en los productos sintetizados, representa un serio problema medioambiental, ya que son extremadamente contaminantes.

En este apartado se describe la metodología de síntesis mediante la ruta cerámica de diferentes estructuras  $MAI_2O_4$ , empleando diferentes agentes mineralizadores.

En todos los casos, el procedimiento seguido en la síntesis, es el detallado en el siguiente diagrama de flujo.



**Figura III.1.** Diagrama de flujo que esquematiza la ruta de síntesis cerámica de la espinela

Las composiciones que se han preparado, han sido siguiendo la estequiometría de la espinela  $MAI_2O_4$ , donde M es  $Mg^{2+}$ ,  $Ni^{2+}$ ,  $Co^{2+}$  y  $Zn^{2+}$ .

Los precursores empleados en la síntesis de las diferentes espinelas, se detallan en la tabla III.I.

**Tabla III.I.** Precursores empleados de los diferentes óxidos para la síntesis de las espinelas mediante la ruta cerámica.

Óxido	Precursor
$Al_2O_3$	$Al_2O_3$ ( $\gamma$ -alumina), Merck 99.5%
MgO	MgO, Fluka 98%
CoO	$Co(OH)_2$ , Prolabo (80% CoO)
NiO	NiO, Merck 99%
ZnO	ZnO, Panreac 98%

Se ha estudiado el efecto de la adición de diferentes mineralizadores en la composición estequiométrica de la espinela. Los mineralizadores que se han empleado han sido:  $H_3BO_3$  (como fuente de  $B_2O_3$ ), Bórax ( $Na_2B_4O_7 \cdot 10H_2O$ ) (como fuente de  $B_2O_3 + Na_2O$ ) y  $Li_2CO_3$  (como fuente de  $Li_2O$ ), ampliamente empleados en la producción industrial de pigmentos cerámicos. Se ha evitado la introducción de mineralizadores basados en Flúor, ya que son altamente contaminantes y nocivos. Las diferentes adiciones se han hecho en tanto por cien en peso de los óxidos correspondientes, respecto al peso total de precursores utilizados.

**Tabla III.II.** Relación de mineralizadores y porcentajes adicionados a la composición de partida.

	$B_2O_3$	$B_2O_3+Na_2O$	$Li_2O$
3%	4	-	-
5%	4	4	4
7.5%	4	-	-
10%	4	4	4

El ciclo térmico empleado está constituido por una rampa de calentamiento de 10°C/min, hasta la temperatura máxima de 1000, 1250 y 1500°C, sin tiempo de retención, 1 hora y 6 horas a cada una de esas temperaturas.

Todas las muestras se han acondicionado en forma de pastillas de 14 mm de diámetro, aplicando una presión de 3500 Kg/cm<sup>2</sup> toneladas, previamente a su tratamiento térmico.

### **III.2. Síntesis de Espinela empleando Compuestos Tipo Hidrotalcita como Precursores.**

Bratton [88,89], describió en 1969 una ruta de obtención de espinela en la que se rebajaba la temperatura de formación de espinela a 1200°C, empleando la técnica de coprecipitación de hidróxidos. En este sentido, podemos decir que es la primera descripción de una síntesis de espinela empleando precursores cristalinos que se asemejan algo a los compuesto tipo hidrotalcita.

Se ha tomado como base la metodología de síntesis descrita por Kanazaki [90], modificada en cuanto al precursor de carbonato, así como en la base empleada, y que se esquematiza en la figura III.2.

Las disoluciones de partida, son:

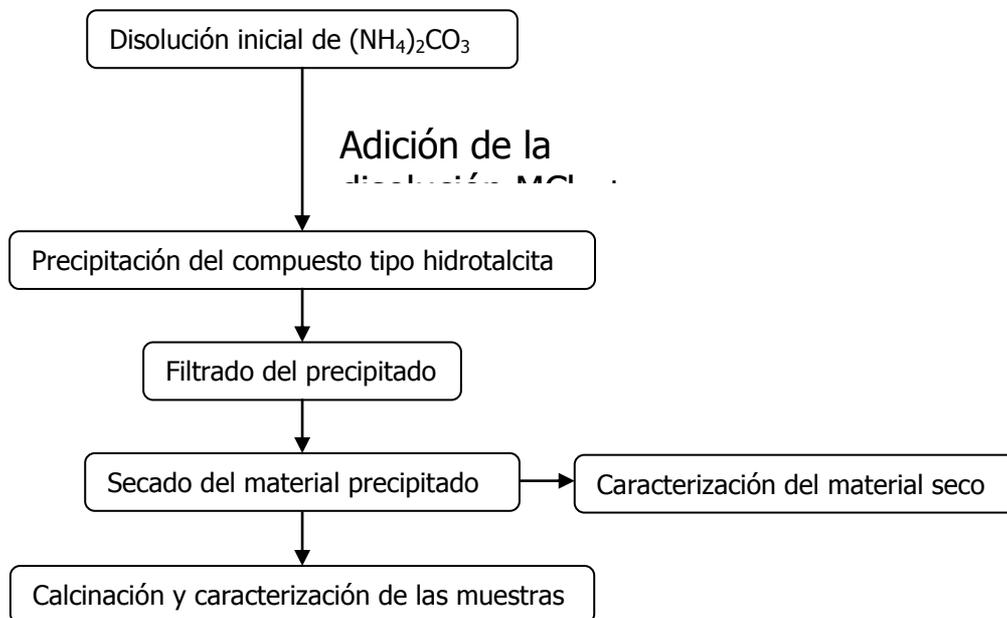
$$[MCl_2] = 0.28 \text{ mol/L (M = catión divalente)}$$

$$[AlCl_3] = 0.07 \text{ mol/L}$$

$$[(NH_4)_2CO_3] = 0.25 \text{ mol/L}$$

Como agente basicante, se emplea NH<sub>4</sub>OH

Los cationes divalentes que se han empleado en esta parte del estudio han sido, Mg<sup>2+</sup>, Ni<sup>2+</sup>, Co<sup>2+</sup> y Zn<sup>2+</sup>.



**Figura III.2.** Esquema de la síntesis mediante el método de coprecipitación de los precursores tipo hidrotalcita.

En la síntesis de Kanezaki, tanto la fuente de carbonatos como el agente basicante son diferentes, es decir,  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  y  $\text{NaOH}$  respectivamente. El hecho de modificar estos compuestos fue la de tener presencia de anión  $\text{Cl}^-$  libre en el coprecipitado, por lo que se podía formar durante los tratamientos térmicos, y de hecho se forma, con mucha facilidad el  $\text{NaCl}$ . Esto hacía necesario someter a los coprecipitados (compuestos tipo hidrotalcita) obtenidos a lavados hasta total ausencia de anión  $\text{Cl}^-$ . De esta forma, mediante el empleo de  $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$  y  $\text{NH}_4\text{OH}$ , evitamos la presencia de cationes que puedan interferir con el  $\text{Cl}^-$  y formar fases cristalinas que afecten a la formación de compuestos tipo hidrotalcita.

**Tabla III.III.** Precursores empleados para la síntesis de compuestos tipo hidrotalcita.

Compuesto	Precursor
AlCl <sub>3</sub>	AlCl <sub>3</sub> ·6H <sub>2</sub> O, Merck 99%
MgCl <sub>2</sub>	MgCl <sub>2</sub> ·6H <sub>2</sub> O, Merck 99.5%
CoCl <sub>2</sub>	CoCl <sub>2</sub> , Panreac 99%
NiCl <sub>2</sub>	NiCl <sub>2</sub> ·6H <sub>2</sub> O, Panreac 98%
ZnCl <sub>2</sub>	ZnCl <sub>2</sub> , Fluka 98%
(NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	(NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> , Panreac

En cuanto a la relación molar entre el catión divalente y el aluminio se han estudiado cuatro relaciones diferentes, y que se resumen en la tabla III.IV.

**Tabla III.IV.** Composición de las compuestos tipo hidrotalcita sintetizados (los valores entre paréntesis, son las relaciones verdaderas entre M y Al)

Relación M : Al	Fórmula
4:1 (3.17:1)	M <sub>0.76</sub> Al <sub>0.24</sub> (CO <sub>3</sub> ) <sub>0.17</sub> (OH) <sub>2</sub> ·0.42H <sub>2</sub> O
2:1 (1.87:1)	M <sub>0.65</sub> Al <sub>0.35</sub> (CO <sub>3</sub> ) <sub>0.17</sub> (OH) <sub>2</sub> ·0.42H <sub>2</sub> O
1:2 (1:1.87)	M <sub>0.35</sub> Al <sub>0.65</sub> (CO <sub>3</sub> ) <sub>0.17</sub> (OH) <sub>2</sub> ·0.42H <sub>2</sub> O
1:4 (1:3.17)	M <sub>0.24</sub> Al <sub>0.76</sub> (CO <sub>3</sub> ) <sub>0.17</sub> (OH) <sub>2</sub> ·0.42H <sub>2</sub> O

En todos los casos se ha estudiado la influencia del pH de síntesis de los compuestos tipo hidrotalcita. Esto es para comprobar la influencia que tiene la formación de las especies M(OH)<sub>2</sub> en el desarrollo de la fase hidrotalcita.

El pH de trabajo se ha optimizado en la composición del compuesto tipo hidrotalcita en el que el catión divalente es el magnesio, y se ha estudiado desde pH7,5 hasta pH11,5. Los resultados más óptimos serán los que se empleen en el resto de sistemas estudiados.

Una vez obtenido el coprecipitado del compuesto tipo hidrotalcita, se filtra y se seca a 70°C. Después de seco, se moltura y se somete al ciclo de calcinación determinado.

Los ciclos de calcinación a los que se han sometido todos los compuestos han comprendido una rampa de calentamiento de 10°C/min hasta la temperatura máxima de calcinación (comprendida entre 500 y 1200°C), sin tiempo de retención hasta 6 horas de permanencia a la temperatura de calcinación, con el fin de establecer la influencia del tiempo de retención sobre la descomposición de la hidrotalcita y el desarrollo de la fase espinela.

Otro de los estudios realizados en este apartado ha sido la sustitución de Al(III) por Cr(III), para determinar como se modifica el campo cristalino del catión divalente en la estructura de la espinela.

Para ello, el método de síntesis ha sido el mismo que se ha empleado en el caso anterior, pero sustituyendo parte de Al(III) por Cr(III). La disolución de partida de CrCl<sub>3</sub> (CrCl<sub>3</sub>·6H<sub>2</sub>O, Merck 99%), también ha sido 0.07mol/L. Las composiciones preparadas, pertenecen a la relación M:Al de 1:2, ya que ésta es la relación óptima para la obtención de espinela. La siguiente tabla, resume las composiciones que se han preparado.

**Tabla III.V.** Composiciones preparadas con sustitución de Al(III) por Cr(III).

% Sustitución de Cr(III)	Fórmula
1%	M <sub>0.35</sub> Al <sub>0.6435</sub> Cr <sub>0.0065</sub> (CO <sub>3</sub> ) <sub>0.17</sub> (OH) <sub>2</sub> ·0.42H <sub>2</sub> O
2%	M <sub>0.35</sub> Al <sub>0.637</sub> Cr <sub>0.013</sub> (CO <sub>3</sub> ) <sub>0.17</sub> (OH) <sub>2</sub> ·0.42H <sub>2</sub> O
5%	M <sub>0.35</sub> Al <sub>0.6175</sub> Cr <sub>0.0325</sub> (CO <sub>3</sub> ) <sub>0.17</sub> (OH) <sub>2</sub> ·0.42H <sub>2</sub> O
100%	M <sub>0.35</sub> Cr <sub>0.65</sub> (CO <sub>3</sub> ) <sub>0.17</sub> (OH) <sub>2</sub> ·0.42H <sub>2</sub> O

Los cationes divalentes empleados en esta caso han sido los mismos que en el caso anterior, es decir Mg<sup>2+</sup>, Ni<sup>2+</sup>, Co<sup>2+</sup> y Zn<sup>2+</sup>.



**Tabla III.VI.** Descomposición en óxidos (%) de las materias primas de calidad industrial que se han empleado en el desarrollo de los esmaltes vitrocerámicos.

<b>Materia</b>	<b>SiO<sub>2</sub></b>	<b>Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b>	<b>B<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b>	<b>Na<sub>2</sub>O</b>	<b>K<sub>2</sub>O</b>	<b>Li<sub>2</sub>O</b>	<b>CaO</b>	<b>MgO</b>	<b>ZnO</b>	<b>Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b>	<b>TiO<sub>2</sub></b>	<b>P<sub>2</sub>O<sub>5</sub></b>	<b>ZrO<sub>2</sub></b>
Acido bórico	-	-	56.3	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Bórax pentahid.	-	-	44.3	21.28	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Colemanita	7.5	1.54	39.1	0.08	0.68	-	24.4	2.2	-	0.54	0.01	-	-
Alúmina	-	99.4	-	0.34	-	-	-	-	-	0.02	-	-	-
Feldespatopotásico	68	17.3	-	2.5	10.8	-	0.55	0.06	-	0.09	0.05	-	-
Feldespatosódico	69.9	18.7	-	10	0.3	-	0.5	0.1	-	0.06	0.12	-	-
Dolomita	-	0.2	-	-	-	-	30.6	21.2	-	0.02	-	-	-
Óxido de cinc	-	-	-	-	-	-	-	-	99.99	-	-	-	-
Harina de circón	32.5	0.25	-	-	-	-	0.15	0.04	-	0.15	0.2	-	65.8
Silicato de zirconio	42.8	1.53	-	0.01	0.02	-	0.05	0.01	-	0.07	0.41	-	53.4
Carbonato cálcico	0.67	0.17	-	0.02	0.03	-	55.35	0.16	-	0.06	0.01	-	-
Talco	61.2	0.3	-	-	-	-	0.9	30.6	-	0.4	-	-	-
Caolín	48.4	37.5	-	0.05	0.7	-	0.09	0.06	-	0.48	0.13	-	-
Carbonato de litio	-	-	-	0.12	0.05	43.9	0.04	0.01	-	-	-	-	-
Anatasa	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	98.5	-	-
Cuarzo	98.8	0.3	-	0.01	0.04	-	0.31	0.01	-	0.03	0.03	-	-
Pentóxido de Fósforo	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	99.5	-

La formulación de composiciones capaces de desvitrificar espinela, se ha realizado teniendo en cuenta cuatro tipo de componentes diferentes: i) Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> y MgO para producir los cristales de espinela, si bien un elevado contenido en estos materiales hace que la viscosidad en el fundido de las fritas, sea muy elevada, dificultando pues su extracción del interior de los crisoles; ii) SiO<sub>2</sub> y Na<sub>2</sub>O para generar la matriz vítrea; iii) CaO y BaO como fundentes de alta temperatura, y que posibiliten la desvitrificación de otras fases cristalinas, tales como la anortita o celsiana, compatibles con la espinela; y iv) B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> y P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> como mineralizadores. Por lo tanto la composición de la frita estudiada pertenece al sistema SiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-MgO-CaO-BaO-Na<sub>2</sub>O-B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>. El rango de las composiciones estudiadas se muestran en la siguiente tabla:

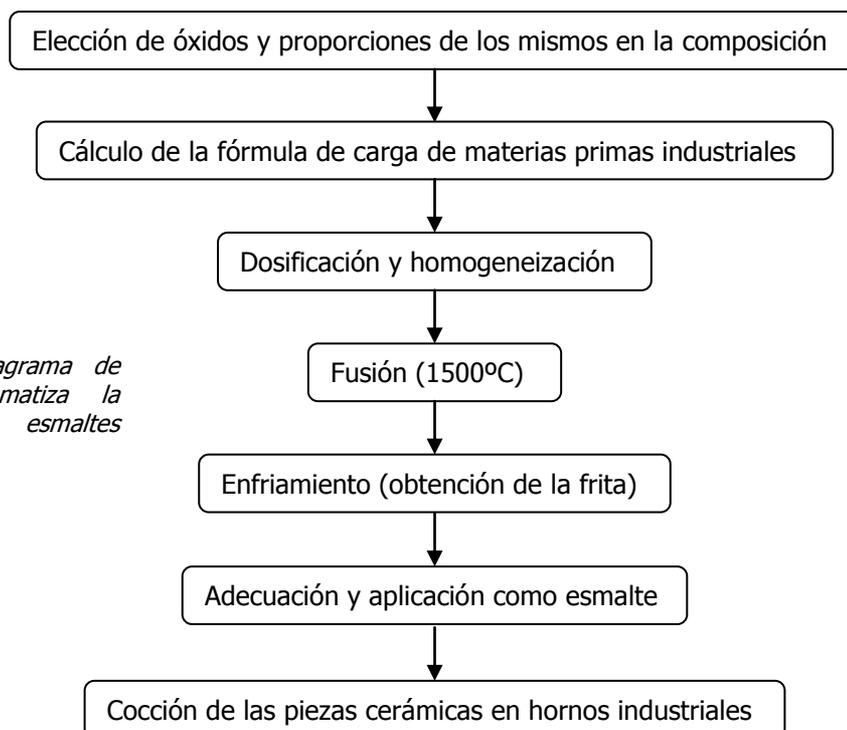
**Tabla III.VII.** Rango de composiciones estudiadas (% en peso) para la formulación de esmaltes vitrocerámicos de espinela.

SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	MgO	CaO	BaO	Na <sub>2</sub> O	B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>
15-28	30-40	12-18	4-10	3-8	1-3	2-4	10-15

La metodología seguida en el desarrollo de las fritas y esmaltes vitrocerámicos, se resume en la figura III.4.

Las piezas esmaltadas se someten a los ciclos de cocción empleados en la industria de gres porcelánico, es decir un ciclo de 1 hora de duración, alcanzando la temperatura máxima de 1200°C durante un periodo de retención no superior a 5 minutos.

Una vez cocidas las piezas cerámicas, se realizan los ensayos que determinarán los parámetros de calidad del producto final, como son las propiedades mecánicas de superficie proporcionadas por estos esmaltes (microdureza Vickers, dureza Mohs (UNE 67-101) y resistencia a la abrasión (UNE 67-154) y químicas (resistencia a las manchas y ácidos (UNE 67-122/85)).



**Figura III.4.** Diagrama de flujo que esquematiza la preparación de esmaltes vitrocerámicos.

### **III.4. Descripción de las Técnicas Instrumentales Empleadas.**

Para la caracterización de las diferentes muestras sintetizadas en el transcurso de la tesis, se han empleado diferentes técnicas instrumentales, la mayoría de ellas pertenecientes al SCIC (Servei Central d'Instrumentació Científica de la Universitat Jaume I). A continuación se describirá de una forma breve las técnicas instrumentales más relevantes empleadas.

#### *III.4.1. DIFRACCIÓN DE RAYOS X.*

Esta técnica (DRX) se ha empleado para la determinación de las fases cristalinas desarrolladas en el proceso de síntesis, mediante la obtención de los correspondientes espectros de difracción de las muestras.

Los equipos empleados para tal efecto, han sido un SIEMENS D5000, y un SIEMENS D5000D, dotado con cámara de alta temperatura.

Los espectros se han recogido en el rango  $2\theta$  comprendido entre  $5^\circ$  y  $70^\circ$  para los compuestos crudos tipo hidrotalcita, y entre  $18^\circ$  y  $68^\circ$  para los compuestos calcinados.

#### *III.4.2. ANÁLISIS TÉRMICO DIFERENCIAL Y TERMOGRAVIMÉTRICO.*

Los análisis térmicos que se han empleado en la caracterización de los materiales, han sido el análisis termogravimétrico (variación de masa en función de la temperatura) y el análisis térmico diferencial (absorción o desprendimiento de calor en función de la temperatura). Estos análisis (ATD/TG), permiten estudiar los distintos procesos (cristalización, sinterización, descomposición, etc.) que tienen lugar cuando la muestra es sometida a un tratamiento térmico a altas temperaturas.

Se ha empleado el análisis térmico simultáneo mediante un equipo METTLER TOLEDO 851e, acoplado a un espectrómetro de masas BALZERS, para la determinación de los gases desprendidos durante el tratamiento térmico.

El análisis se ha registrado empleando un crisol de Pt de 150 $\mu$ l, y un ciclo térmico comprendido entre 50 y 1200 $^{\circ}$ C, con una velocidad de calentamiento constante de 10 $^{\circ}$ C/min.

#### *III.4.3. ESPECTROFOTOMETRÍA UV-VIS.*

La obtención de diagramas de absorción en función de la longitud de onda incidente, permite estudiar las transiciones electrónicas que tienen lugar en el compuesto, y así poder determinar como se modifica el campo cristalino en presencia o ausencia de unos determinados iones.

En este caso, los diagramas de absorción de la espinela dopada con Cr(III), permitirá estudiar la influencia de este ion sobre el campo cristalino de los cationes divalentes en la espinela, y así determinar cuales son las posibilidades cromáticas de los compuestos desarrollados.

El espectrómetro UV-Vis que se ha empleado es un PREKIN ELMER, modelo LAMBDA19, y los espectros de absorción se han recogido entre 200 y 800nm.

#### *III.4.4. MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE BARRIDO. ANÁLISIS POR ENERGÍAS DISPERSIVAS DE RAYOS X.*

Las técnicas de microscopia electrónica, han supuesto un gran desarrollo para la caracterización microestructural de los elementos. La técnica de microscopia electrónica de barrido (MEB), se fundamenta en la recepción de los electrones rebotados en la superficie de la muestra por parte de una serie de detectores dispuestos en el interior del microscopio. El empleo del microanálisis por energías dispersivas de Rayos X, permite el

análisis de zonas puntuales o áreas de superficie de la muestra, de los elementos que lo componen.

El microscopio empleado en la caracterización microestructural de las muestras sintetizadas ha sido un LEICA Leo 440i y un microanálisis OXFORD. Las muestras, se han sombreado con Carbono (para hacer microanálisis) y con Oro-Paladio (para la obtención de las imágenes). Las condiciones de operación del microscopio han sido: Voltaje de aceleración: 10-20kV; distancia focal: 10-25mm; Iprobe: 100-2000 mA; detectores utilizados: secundarios y retrodispersados.

#### *III.4.5. ESPECTROFOTOMETRÍA DE ABSORCIÓN ATÓMICA DE LLAMA.*

La espectroscopia de absorción atómica de llama constituye uno de los métodos de análisis más importantes para la determinación cuantitativa de elementos metálicos. Consiste en la atomización con llama de una disolución de la muestra, de forma que los átomos son capaces de absorber radiación de las longitudes de onda características de las transiciones de electrónicas del estado fundamental a estados excitados propios de cada uno de los metales analizados.

Esta técnica se ha empleado para establecer las relaciones M:Al en los compuestos tipo hidrotalcita sintetizados, y así poder compararlas con las relaciones teóricas de partida.

Los elementos que se han estudiado han sido el Al, Mg, Co y Ni mediante el empleo de un equipo Varian SpectrAA 640, con las lamparas correspondientes a cada uno de los elementos analizados.

### III.4.6. MICROSCOPIA DE CALEFACCION Y DILATOMETRIA.

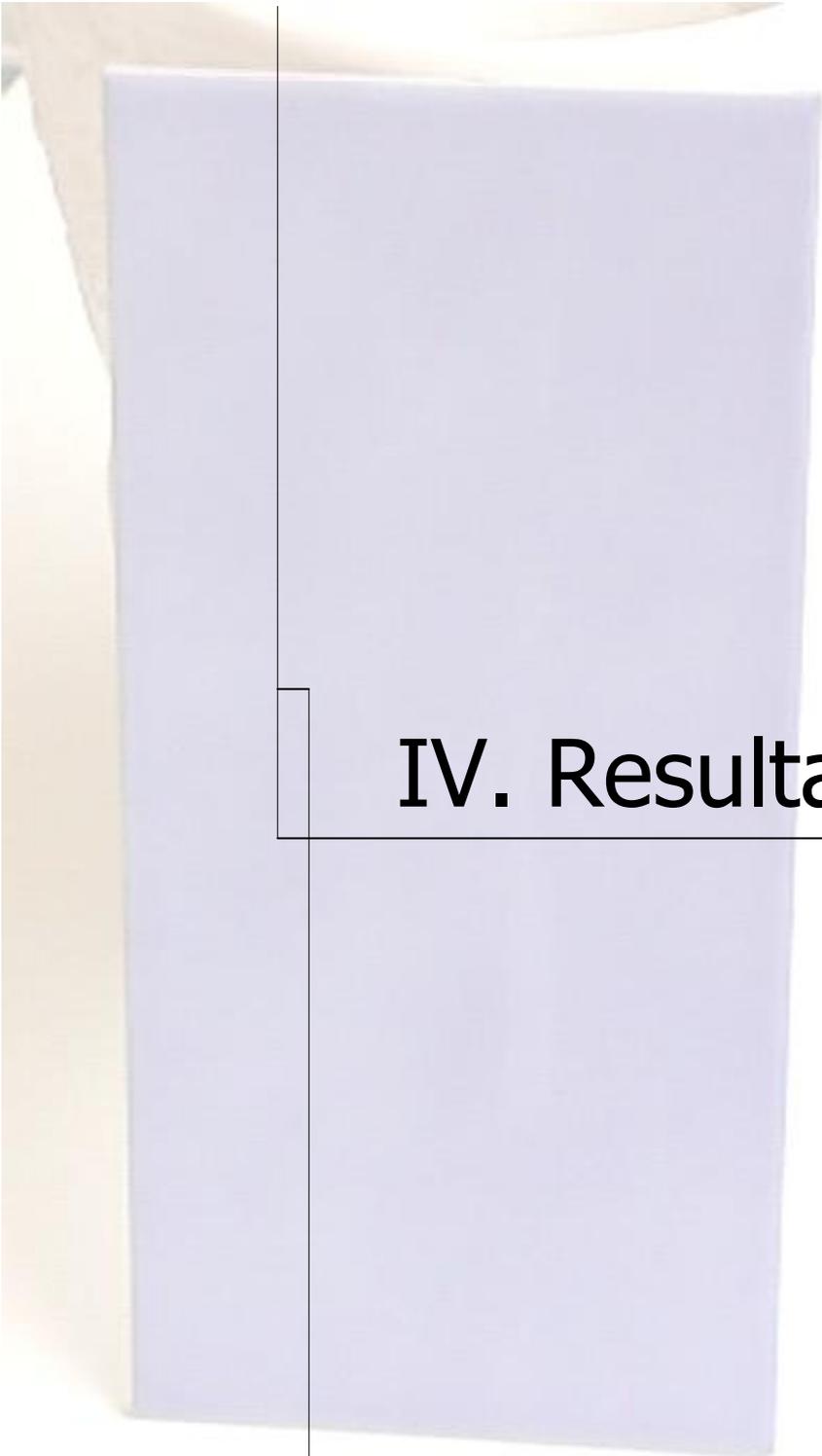
Estas técnicas instrumentales, son propias de controles de calidad de la industria de fritas y esmaltes cerámicos. En el microscopio de calefacción, se analiza la evolución de la forma de una probeta de fritada con la temperatura, y así, se determinan las temperaturas características de sinterización, 1/2esfera, esfera y fusión, que van a ser las que delimiten la temperatura final de aplicación de esa fritada.

Por otra parte mediante la técnica de dilatometría, se van a estudiar los coeficientes de dilatación de los esmaltes, para comprobar la adecuación en este parámetro con los soportes cerámicos, y evitar posibles defectos de doblado en piezas producidos por diferentes coeficientes de dilatación entre soporte y esmalte.

Los equipos empleados en el estudio de los esmaltes de naturaleza vitrocerámica, han sido un microscopio de calefacción MISURA 1500e con cámara de vídeo incorporada, y un dilatómetro BÄHR DIL801L, con velocidad de calentamiento de 10°C/min

### III.5. Bibliografía.

- [88] R.J.Bratton "Coprecipitates yielding  $MgAl_2O_4$  spinel powders" Cer.Bull **48**(8) pp.759-762 (1969).
- [89] R.J.Bratton "Characterization and sintering of reactive  $MgAl_2O_4$  spinel" Cer.Bull. **48**(11) pp.1069-1075 (1969).
- [90] E.Kanezaki "Thermal behaviour of the hydrotalcite-like layered structure of Mg and Al-layered double hydroxides with interlayer carbonate by means of in situ powder HTXRD and DTA/TG" Solid State Ionics **106** pp.279-284 (1998).
- [91] E.M.Levin, C.R.Robbins, H.F.McMurdie "Phase Diagrams for Ceramists" (Vol.1) Ed. American Ceramic Society, Ohio (USA) (1964)



## IV. Resultados



## **IV. RESULTADOS**

En este apartado, se discutirán cuales han sido los resultados más relevantes obtenidos tanto en la obtención de espinelas por las diferentes metodologías de síntesis, como en el desarrollo de los materiales vitrocerámicos con esta fase cristalina como elemento principal.

## IV.1. Síntesis de Espinela Mediante la Ruta Cerámica.

Las diferentes pruebas que se han realizado para optimizar el proceso de síntesis mediante la incorporación de diferentes mineralizadores, se han llevado a cabo en el sistema  $\text{MgO-Al}_2\text{O}_3$ , extrapolándose los mejores resultados en cuanto a mineralizador, al resto de sistemas estudiados.

### IV.1.1. SISTEMA $\text{MgO-Al}_2\text{O}_3$ .

- *Estudio de la incorporación de diferentes mineralizadores para rebajar la temperatura de síntesis de  $\text{MgAl}_2\text{O}_4$ .*

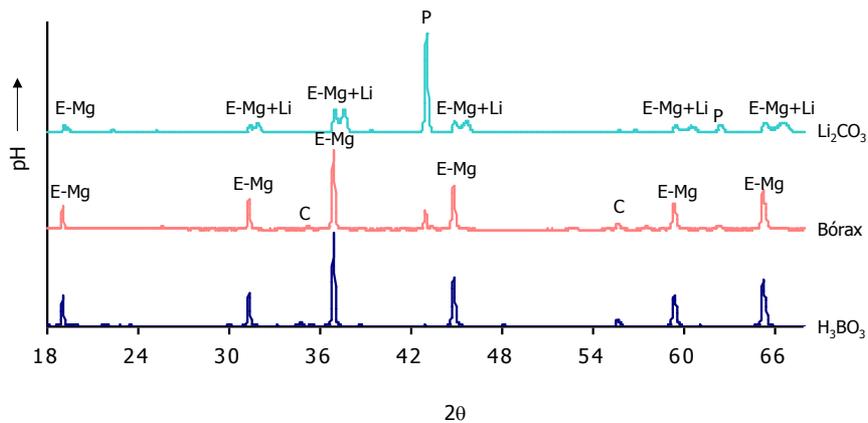
En este primer apartado se han introducido mineralizadores de distinta naturaleza, para ver como afecta su introducción en la formación de la fase espinela. Estos mineralizadores, tal y como se ha descrito en el apartado de desarrollo experimental han sido  $\text{H}_3\text{BO}_3$ , Bórax y  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  como precursores de los óxidos que actuarán como elementos fundentes.

Las muestras sintetizadas con las diferentes adiciones de mineralizadores se han calcinado a diferentes temperaturas (1000, 1250 y 1500°C), sin tiempo de retención, y tiempos de 1 hora y 6 horas.

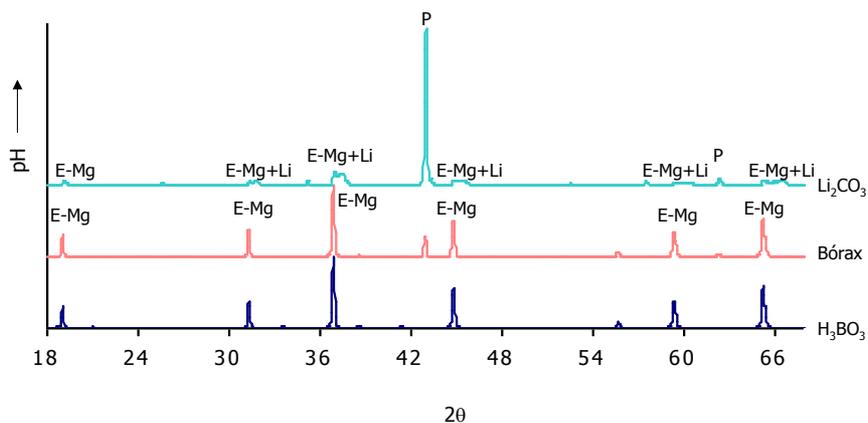
La característica más importante, es que mediante la introducción de estos mineralizadores no se ha conseguido rebajar la temperatura de síntesis de la espinela como fase mayoritaria a los 1000°C en ninguno de todos los casos. Los primeros indicios de obtención de espinela como fase mayoritaria es a 1250°C durante 1 hora de retención a esa temperatura, empleando un 10% de  $\text{B}_2\text{O}_3$ .

En la figura IV.1. se muestra la comparación entre los DRX de las muestras calcinadas a 1250°C durante 1 hora de retención, empleando un 10% de cada uno de los mineralizadores, pudiéndose llegar a la conclusión que el mejor mineralizador es el  $\text{B}_2\text{O}_3$  introducido por el  $\text{H}_3\text{BO}_3$ . Esto se

corroborar cuando la síntesis se realiza a 1500°C sin tiempo de retención, donde se observa como es en el caso del  $B_2O_3$  es el único donde se forma la fase espinela prácticamente como fase única, mientras que en los otros dos casos, existe una mezcla entre espinela y periclasa cuando se emplea bórax, o en el caso de emplear  $Li_2CO_3$  como mineralizador, se obtiene una mezcla en muy baja proporción de la espinela con un óxido mixto de aluminio y litio.



**Figura IV.1.** DRX de las muestras calcinadas a 1250°C/1hora con 10% de mineralizador. ( $C=Al_2O_3$  (corindón),  $E-Mg=MgAl_2O_4$ ,  $Li=Li_2O \cdot Al_2O_3$ ,  $P=MgO$ )



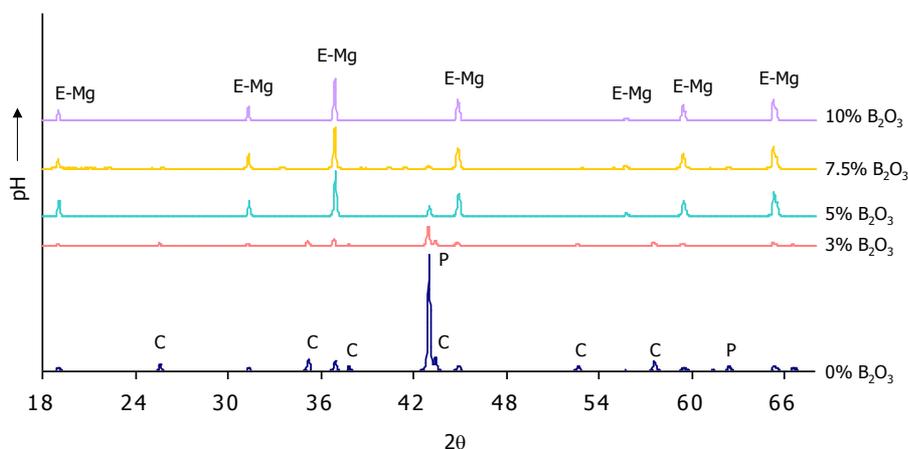
**Figura IV.2.** DRX de las muestras calcinadas a 1500°C sin tiempo de retención con 5% de mineralizador ( $E-Mg=MgAl_2O_4$ ,  $Li=Li_2O \cdot Al_2O_3$ ,  $P=MgO$ )

- *Estudio del efecto de la cantidad de  $B_2O_3$  en la síntesis de  $MgAl_2O_4$ .*

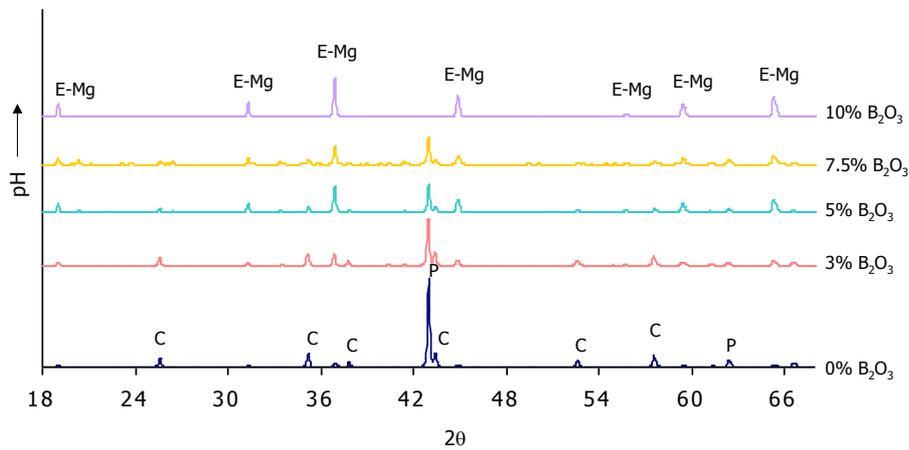
Una vez se concluye que el mejor elemento mineralizador es el  $H_3BO_3$ , se procede a realizar pruebas con diferentes adiciones de este mineralizador y así poder optimizar la composición.

Cuando la temperatura de calcinación de la muestra es  $1500^\circ C$  con un 3% de  $B_2O_3$  es necesario para la obtención de fase espinela como fase prácticamente única.

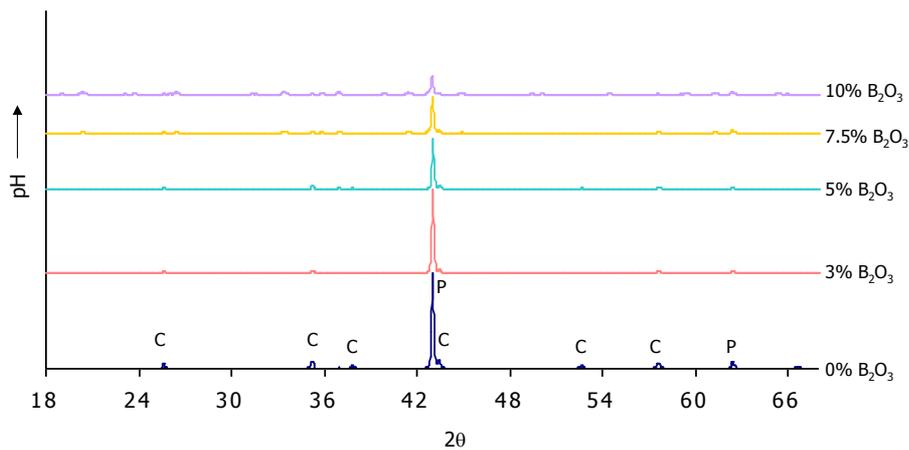
Cuando la temperatura de calcinación desciende a los  $1250^\circ C$ , si que juega un papel importante el porcentaje en el que se ha adicionado el  $B_2O_3$ , así como el tiempo de retención al que se ha realizado la síntesis. Si el tiempo de retención de la síntesis es de 6 horas, con un 5% de  $B_2O_3$  es suficiente para la formación de la espinela como fase mayoritaria (figura IV.3). En el caso que el tiempo de retención sea de 1 hora, es necesario un 10% de  $B_2O_3$  (figura IV.4), mientras que si no se retiene ningún tiempo a la temperatura de  $1250^\circ C$  no se forma la fase espinela, y solo con 10% de  $B_2O_3$  se forma en una muy baja proporción (figura IV.5).



**Figura IV.3.** DRX de las muestras calcinadas a  $1250^\circ C/6horas$  con diferentes adiciones de mineralizador (C= $Al_2O_3$  (corindón), E-Mg= $MgAl_2O_4$ , P= $MgO$ )



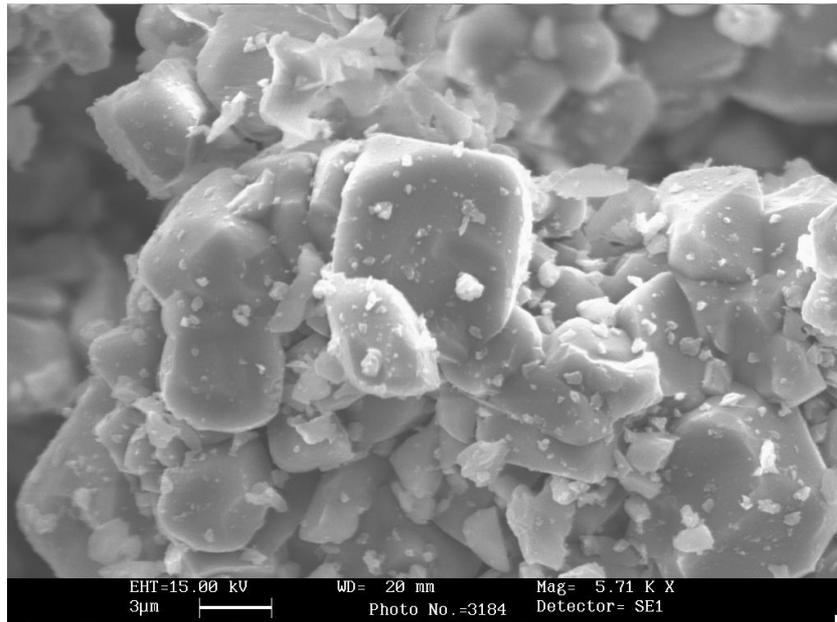
**Figura IV.4.** DRX de las muestras calcinadas a 1250°C/1hora con diferentes adiciones de mineralizador (C=Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (corindón), E-Mg=MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, P=MgO)



**Figura IV.5.** DRX de las muestras calcinadas a 1250°C sin tiempo de retención con diferentes adiciones de mineralizador (C=Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (corindón), P=MgO).

En la siguiente micrografía obtenida mediante microscopio electrónico de barrido (detector de electrones secundarios) se observa la morfología cúbica de un cristal de espinela, de la muestra sintetizada a 1250°C

durante 6 horas de retención y con un 10% de  $B_2O_3$  como mineralizador. Los cristales obtenidos tienen tamaños superiores a  $1\mu m$ .



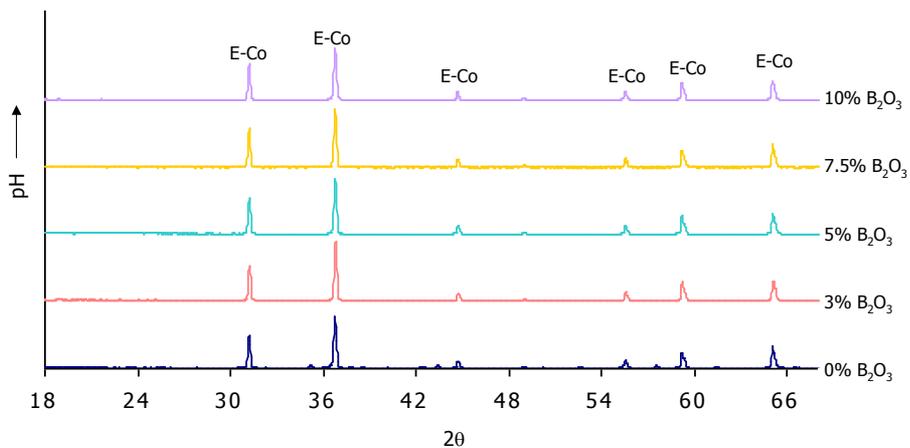
**Figura IV.6.** Cristal de espinela. Micrografía MEB de la muestra calcinada a  $1250^{\circ}C/6$ horas con 10% de  $B_2O_3$ .

#### IV.1.2. SISTEMA $CoO-Al_2O_3$ .

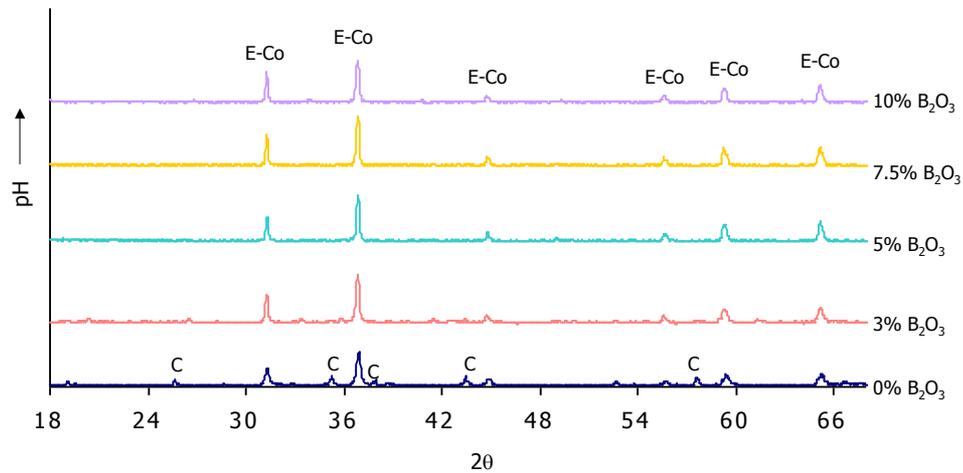
En este sistema, y derivado de los resultados obtenidos en el sistema  $MgO-Al_2O_3$ , se ha empleado como agente mineralizador el  $H_3BO_3$  como fuente de  $B_2O_3$ . Se ha estudiado el comportamiento de la muestra añadiendo las mismas proporciones de mineralizador que en el sistema anterior.

Se observa como en las muestras calcinadas a  $1500^{\circ}C$  sin tiempo de retención, no es necesaria la introducción de agentes mineralizadores, ya que en el caso de la composición estequiométrica para obtener  $CoAl_2O_4$  calcinada a esta temperatura se ha formado perfectamente esta fase. En el resto de casos, donde se ha introducido mineralizador, lo que se observa es un aumento en la intensidad de los picos de cristalización de esta fase.

Ocurre lo mismo para las muestras calcinadas a 1250°C durante 6 horas de retención, si bien en la muestra que no lleva mineralizador, se puede comprobar cómo se ha formado fase corindón ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) pero en muy pequeña proporción. En el caso que el tiempo de retención se disminuya a 1 hora, con un 3% de  $\text{B}_2\text{O}_3$  es suficiente para obtener la espinela  $\text{CoAl}_2\text{O}_4$  como fase única, ya que si no se introduce el mineralizador, se forma (en pequeña proporción) la fase corindón y óxido de cobalto ( $\text{CoO}$ ).



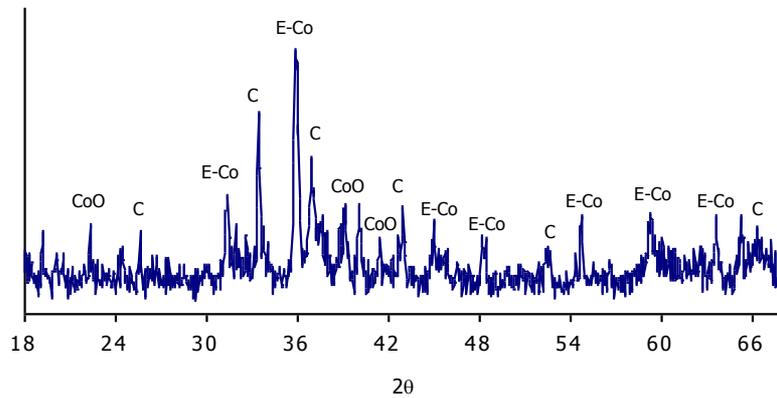
**Figura IV.7.** DRX de las muestras calcinadas a 1250°C/1hora con diferentes adiciones de mineralizador ( $E\text{-Co}=\text{CoAl}_2\text{O}_4$ ).



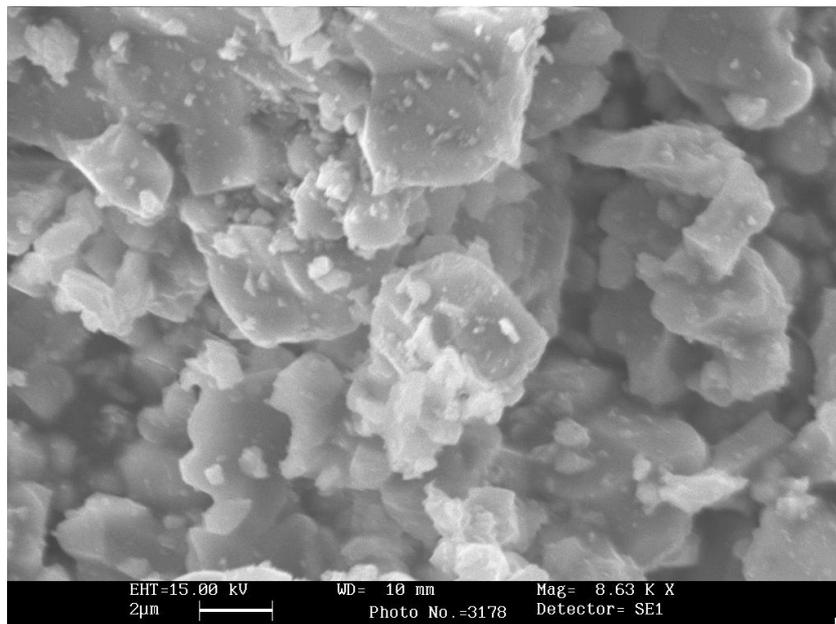
**Figura IV.8.** DRX de las muestras calcinadas a 1250°C sin tiempo de retención, con diferentes adiciones de mineralizador (C=Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (corindón), E-Co=CoAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>).

En el caso de calcinar las muestras a 1250°C sin tiempo de retención a esa temperatura (figura I.8), se observa como en el caso de no emplear mineralizador, se forma corindón en la muestra, y no se obtiene la espinela CoAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> como fase única, como ocurre en el resto de casos donde se ha adicionado B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> como agente mineralizador.

Si se repite el experimento, pero a menor temperatura, 1000°C no se forma la espinela como fase mayoritaria, sino que se obtiene una mezcla de CoAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, CoO y corindón. En la figura I.9, está representado el DRX de la muestra que contiene un 10% de B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> calcinada a 1000°C durante 1 hora, y se puede observar como no se forma la espinela de cobalto como fase única.



**Figura IV.9.** DRX de la muestra con un contenido del 10% de  $B_2O_3$ , calcinada a  $1000^\circ C/1$  hora ( $C=Al_2O_3$  (corindón),  $E-Co=CoAl_2O_4$ ).



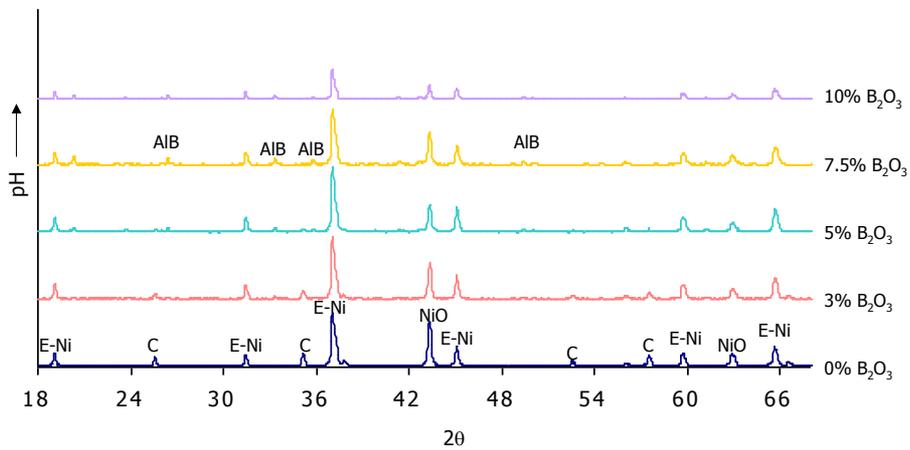
**Figura IV.10.** Morfología de la muestra calcinada a  $1250^\circ C/1$  hora empleando un 3% de  $B_2O_3$  como agente mineralizador.

En la micrografía anterior, obtenida mediante microscopio electrónico de barrido, se observan los cristales de espinela con morfología cúbica y con tamaños inferiores a  $1\mu\text{m}$ . Estos cristales se agrupan formando aglomerados de aproximadamente  $5\mu\text{m}$ .

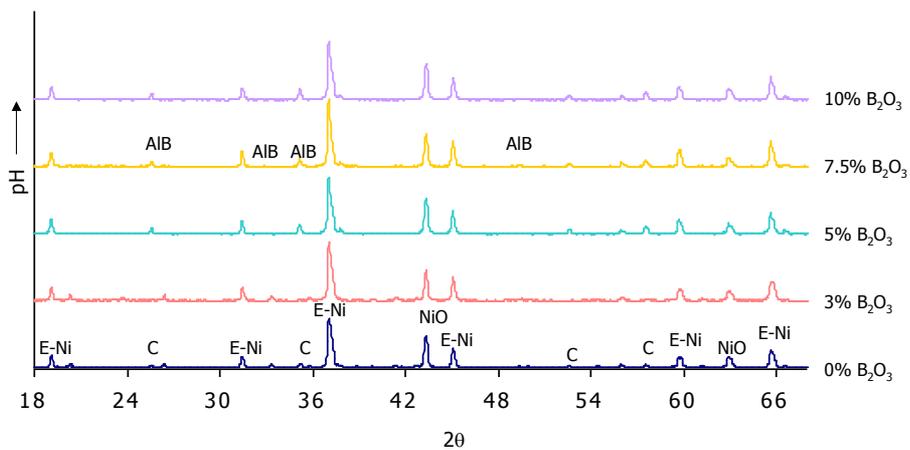
#### *IV.1.3. SISTEMA NiO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.*

En este sistema, y al igual que en el sistema CoO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, se ha introducido como fuente de B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> el H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub>. Se han estudiado los efectos de adicionar diferentes proporciones de H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub> al sistema.

Se observa como en este sistema se necesita la acción de un agente mineralizador para poder desarrollar la fase espinela, al mismo tiempo que elevadas temperaturas y tiempos de retención, ya que en el caso de la calcinación realizada a 1500°C sin tiempo de retención, no hay ninguna muestra en la que se forme como fase única la espinela NiAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, y en todos los casos se obtiene una mezcla con la fase de NiO. El exceso de aluminio que no ha reaccionado con el níquel para formar la espinela NiAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> reacciona con el B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> introducido como mineralizador para formar un borato de aluminio (Al<sub>18</sub>B<sub>4</sub>O<sub>33</sub>) (fase AIB en el DRX de la figura IV.11) . Si se disminuye la temperatura a 1250°C con un tiempo de retención de 6 horas, no se forma el borato de aluminio, si bien la fase espinela es mayoritaria, pero no única.

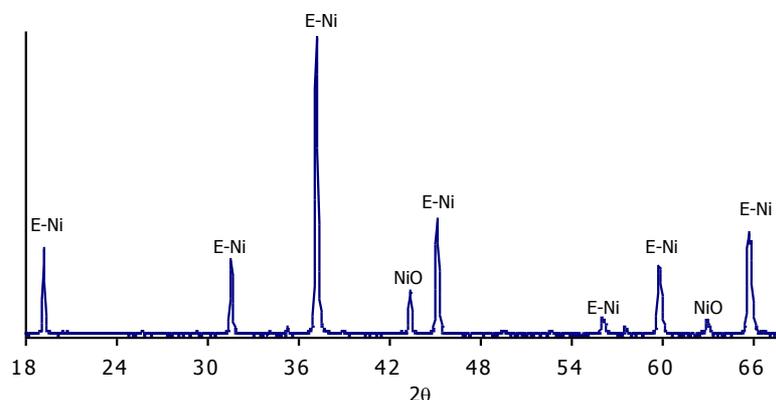


**Figura IV.11.** DRX de las muestras calcinadas a 1500°C sin tiempo de retención con diferentes adiciones de mineralizador (C=Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (corindón), E-Ni=NiAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, NiO=NiO).



**Figura IV.12.** DRX de las muestras calcinadas a 1250°C/6horas con diferentes adiciones de mineralizador (AIB=Al<sub>18</sub>B<sub>4</sub>O<sub>33</sub>, C=Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (corindón), E-Ni=NiAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, NiO=NiO).

En este sistema no se puede obtener la espinela NiAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> como fase única, ya que continua apareciendo la formación de la fase NiO, incluso con la adición de un 10% de B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> y una temperatura de calcinación de 1500°C durante 1hora, tal y como se puede comprobar en la figura IV.13.



**Figura IV.13.** DRX de la muestras con una adición del 10% de  $B_2O_3$  calcinada a  $1500^\circ C/1$  hora ( $E-Ni=NiAl_2O_4$ ,  $NiO=NiO$ )..

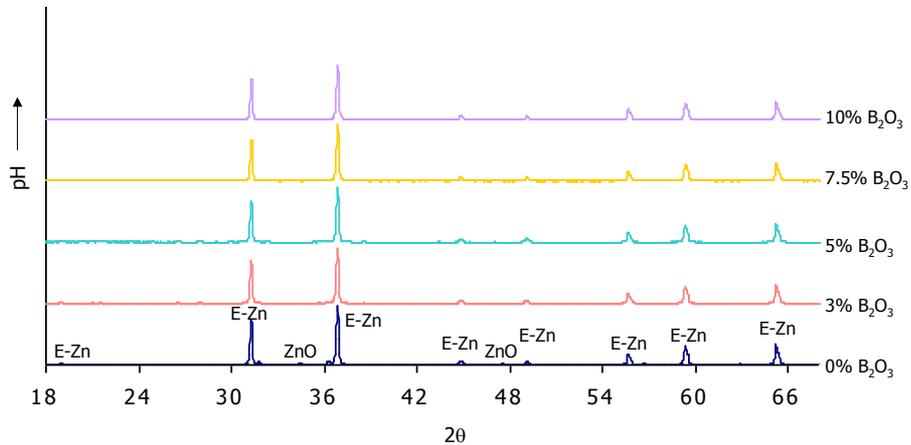
Por lo tanto, mediante la ruta cerámica no se puede obtener la fase  $NiAl_2O_4$  como fase única, incluso adicionando un 10% de  $B_2O_3$  como mineralizador y empleando altas temperaturas de calcinación.

#### IV.1.4. SISTEMA $ZnO-Al_2O_3$ .

Al igual que en el resto de sistemas anteriormente comentados, se ha empleado el  $H_3BO_3$  como fuente de  $B_2O_3$ , adicionado en diferentes proporciones.

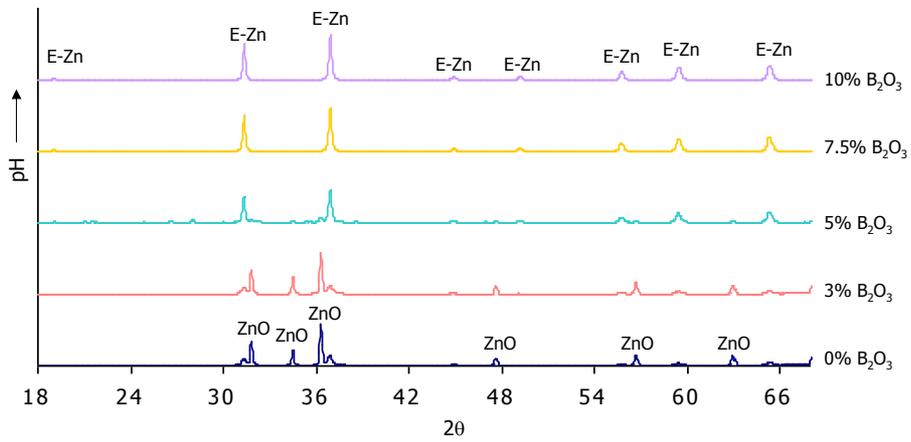
En el caso del sistema con  $ZnO$ , ocurre prácticamente igual que en el sistema con  $CoO$ , es decir, a  $1500^\circ C$  sin tiempo de retención, prácticamente no hace falta la adición de mineralizador, ya que se forma prácticamente como fase única la gahnita (espinela  $ZnAl_2O_4$ ), si bien en esta composición aparece una pequeña proporción de cincita ( $ZnO$ ). A esta temperatura y en el caso de introducción de mineralizador (con el 3% de  $B_2O_3$  es suficiente) se forma como fase única la gahnita.

Si se disminuye la temperatura de síntesis a 1250°C con 1 hora de retención, tenemos el mismo comportamiento, una pequeña proporción de cincita en el caso de no introducir mineralizador, y gahnita como fase única cuando se introduce  $B_2O_3$  como mineralizador.

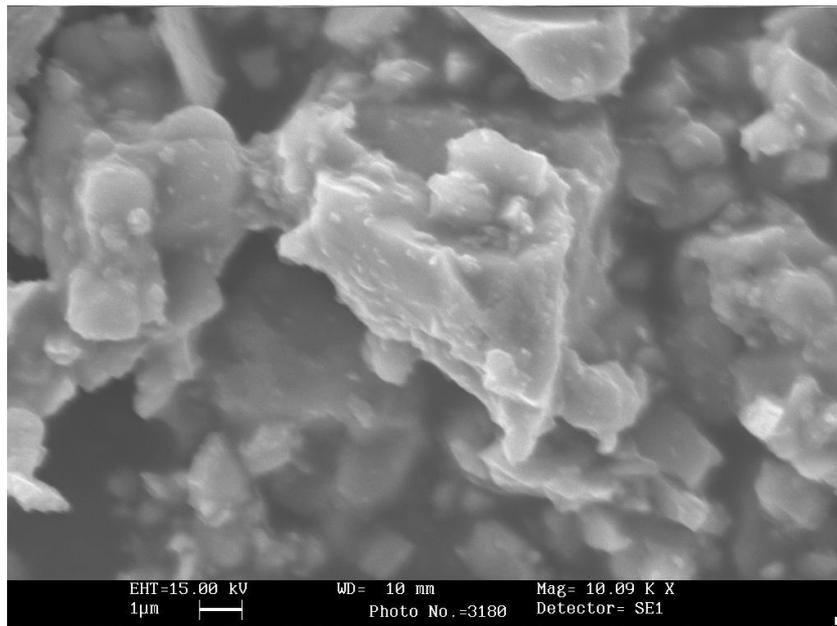


**Figura IV.14.** DRX de las muestras calcinadas a 1250°C/1hora con diferentes adiciones de mineralizador (E-Zn= $ZnAl_2O_4$ , ZnO= $ZnO$ ).

En las muestras calcinadas a 1000°C durante 1 hora, es necesaria la introducción de un 5% de  $B_2O_3$ , para que se forme la fase gahnita ( $ZnAl_2O_4$ ) como fase mayoritaria, ya que a menores adiciones de  $B_2O_3$  la fase cincita (ZnO) es la que se forma en un mayor grado.



**Figura IV.15.** DRX de las muestras calcinadas a 1000°C/1hora con diferentes adiciones de mineralizador (E-Zn=ZnAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, ZnO=ZnO)..



**Figura IV.16.** Morfología de la muestra calcinada a 1250°C/1hora empleando un 5% de B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> como agente mineralizador.

En la micrografía de la figura IV.16, se aprecian los cristales de gahnita que se han formado durante el proceso de calcinación. En este sistema, al

igual que en los anteriores, se forman cristales de tamaño inferior a  $1\mu\text{m}$ , si bien estos cristales tienden a formar aglomerados de tamaño superior a las  $10\mu\text{m}$ , tal y como se observa en la micrografía, y que son de mayor tamaño que en el resto de sistemas estudiados en este apartado.

## IV.2. Síntesis de Espinela empleando Compuestos Tipo Hidrotalcita como Precursores.

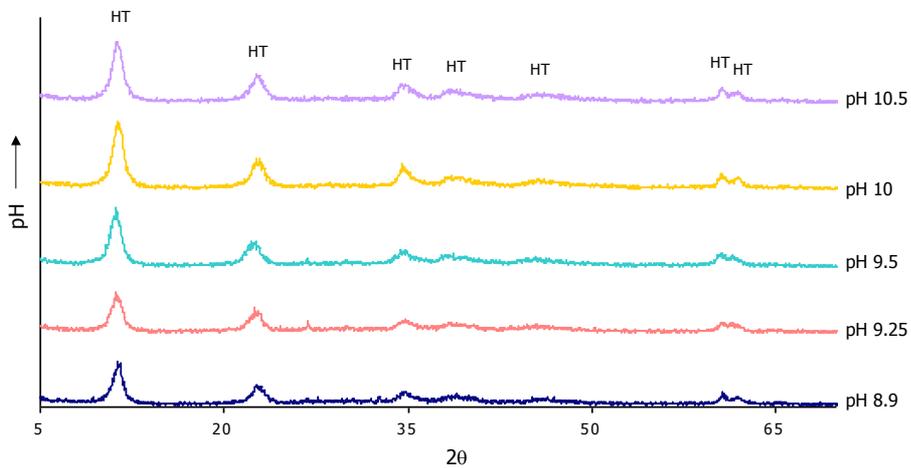
En primer lugar, es importante reseñar que todas las pruebas en cuanto a la modificación de los parámetros de síntesis, se han basado en el  $Mg_xAl_{1-x}(CO_3)_{0.17}(OH)_2$ , es decir en los compuestos tipo hidrotalcita en el que el catión divalente es el magnesio, y posteriormente, estos resultados se han extrapolado al resto de sistemas estudiados, es decir,  $Co_xAl_{1-x}(CO_3)_{0.17}(OH)_2$ ,  $Ni_xAl_{1-x}(CO_3)_{0.17}(OH)_2$ , y  $Zn_xAl_{1-x}(CO_3)_{0.17}(OH)_2$

### IV.2.1. SISTEMA $Mg_xAl_{1-x}(CO_3)_{0.17}(OH)_2$ .

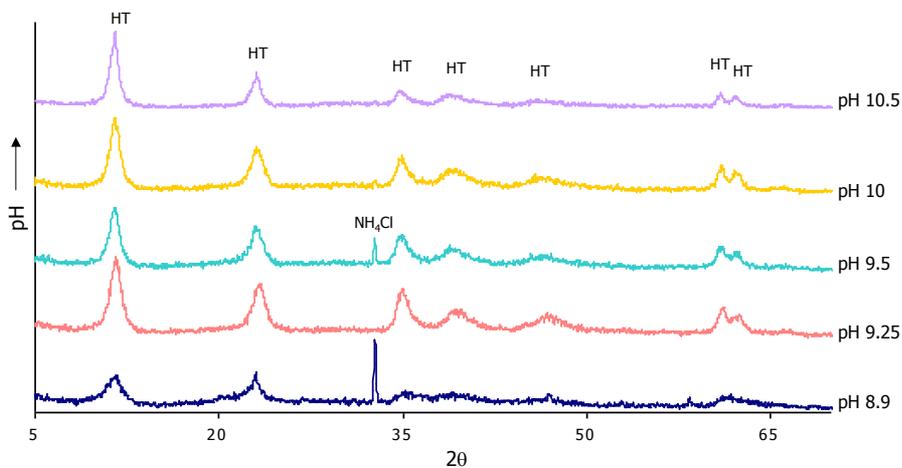
- *Estudio de la relación Mg:Al en la composición de los compuestos tipo hidrotalcita.*

La primera parte del estudio, se ha basado en ver como afecta la relación M(II):M(III) en el desarrollo de fase espinela cuando se somete a calcinación. Las relaciones estudiadas, como se ha visto en el apartado experimental han sido 4:1, 2:1, 1:2 y 1:4. La prueba más interesante dentro de este estudio se basa en la relación 1:2, ya que es la relación estequiométrica de la fase espinela.

En los casos en el que la relación entre cationes es 4:1 ó 2:1, se obtiene la formación de la fase hidrotalcita como fase principal en todos los casos, si bien en los casos en los que el pH de síntesis es próximo a 9.5, la formación de la fase hidrotalcita ( $Mg_6Al_2CO_3(OH)_{16} \cdot 4H_2O$ ) es mayor. En algunos casos, se observa la formación de la fase de cloruro amónico, si bien no influye en el desarrollo de otras fases cuando se somete a los ciclos de calcinación. (Ver figuras IV.17 y IV.18)



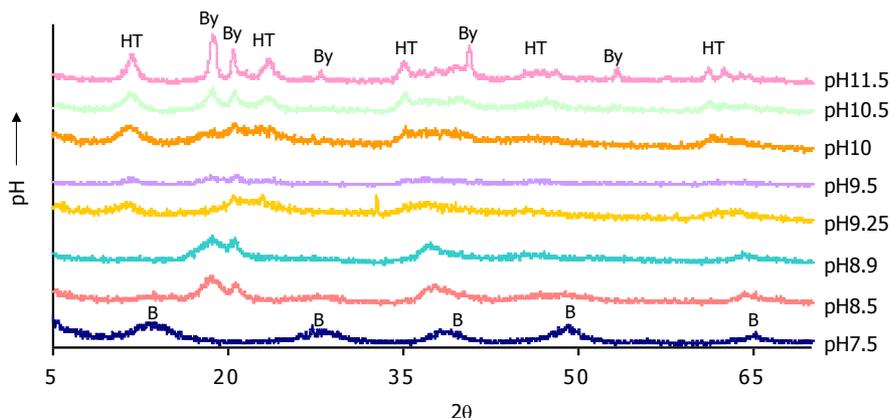
**Figura IV.17.** Espectros DRX del material correspondiente a la relación Mg:Al de 4:1 (HT=compuesto tipo hidrotalcita).



**Figura IV.18.** Espectros DRX del material correspondiente a la relación Mg:Al de 2:1 (HT=compuesto tipo hidrotalcita,  $NH_4Cl=NH_4Cl$ ).

Cuando la relación Mg:Al es la relación estequiométrica de la espinela, es decir 1:2, la formación de la fase hidrotalcita disminuye drásticamente, pasando a ser una fase minoritaria a favor del  $Al(OH)_3$ , bayerita. Esto es debido a que la fase hidrotalcita puede asumir una cantidad máxima de aluminio, y todo el aluminio que no puede incorporar en su estructura queda en el medio de reacción, formándose en este caso el  $Al(OH)_3$  debido

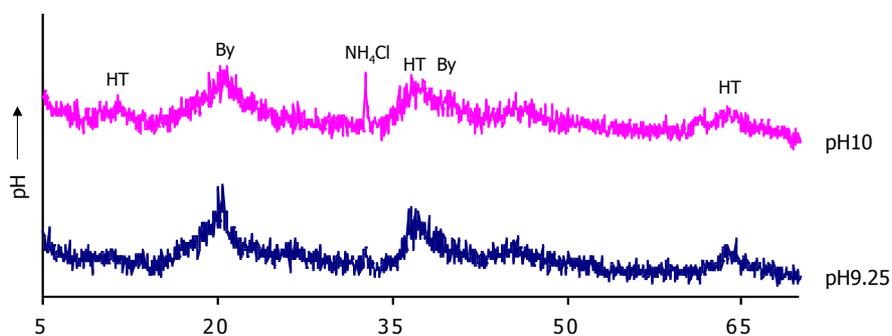
al pH básico necesario para la precipitación del  $\text{Mg}(\text{OH})_2$ . (Ver figura IV.19)



**Figura IV.19.** Espectros DRX del material correspondiente a la relación Mg:Al de 1:2 ( $B=\text{Al}(\text{OH})_3$  (Bohemita),  $\text{By}=\text{Al}(\text{OH})_3$  (Bayerita), HT=compuesto tipo hidrotalcita).

Una de las diferencias más notables en cuanto a los picos correspondientes a la fase hidrotalcita entre las diferentes muestras sintetizadas, es como a medida que aumentamos el contenido en aluminio, la anchura de los picos de hidrotalcita aumenta. Esto puede ser debido a la peor cristalización de la fase (también disminuye la intensidad de los picos), ya que la relación estequiométrica de la fase hidrotalcita es de Mg:Al 3:1. A mayor contenido de aluminio, menos favorecida está la formación de fase hidrotalcita.

Esto se corrobora en las muestras con una relación de Mg:Al de 1:4, ya que la única fase que se detecta mediante difracción de rayos X es la correspondiente a la bayerita. (Ver figura IV.20)



20

**Figura IV.20.** Espectros DRX del material correspondiente a la relación Mg:Al de 1:4 (By= $\text{Al}(\text{OH})_3$  (Bayerita), HT=compuesto tipo hidrotalcita,  $\text{NH}_4\text{Cl}=\text{NH}_4\text{Cl}$ ).

La tabla IV.I, muestra las relaciones finales entre el Mg y Al, una vez se han sintetizado los compuestos tipo hidrotalcita, obtenidas mediante la técnica de absorción atómica.

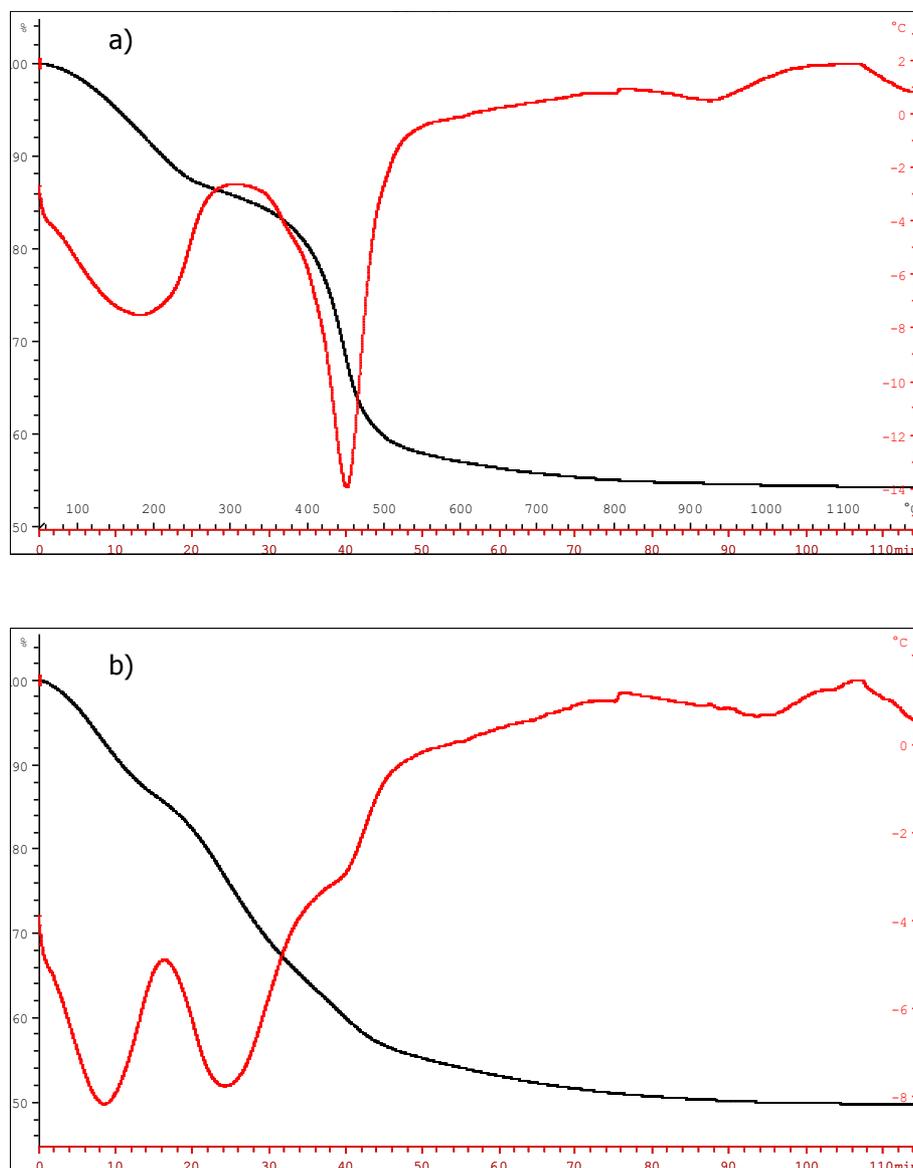
**Tabla IV.I.** Relación Mg:Al en las hidrotalcitas sintetizadas a pH 10.

Muestra	Relación teórica (Mg:Al)	Relación experimental (Mg:Al)
4:1	3.17:1	3.65:1
2:1	1.86:1	2.11:1
1:2	1:1.86	1:2.25
1:4	1:3.17	1:2.92

- *Estudio de la evolución térmica de los compuestos tipo hidrotalcita.*

A cada una de las muestras sintetizadas se le ha realizado un análisis térmico, acoplado con un espectrómetro de masas. Los resultados de estos análisis demuestran que en el caso de los menores contenidos en aluminio, la estructura hidrotalcita está mejor formada, ya que la pérdida de los aniones  $\text{CO}_3^{2-}$  y el agua de la intercapa, se produce a mayor temperatura

que en el caso de los mayores contenidos en aluminio. De hecho, para las muestras con relación Mg:Al de 4:1 y 2:1, el grupo  $\text{CO}_3^{2-}$  y el agua de la intercapa, se pierden a temperaturas superiores de  $400^\circ\text{C}$ , mientras que en los otros dos casos, la temperatura de descomposición desciende hasta los  $300^\circ\text{C}$ .



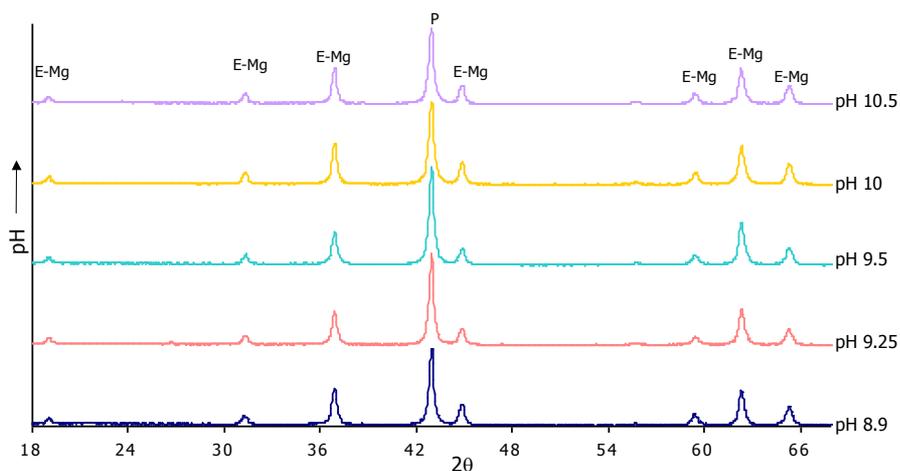
**Figura IV.21.** Análisis Térmico de la muestras sintetizadas a pH10 de a) Relación Mg:Al 4:1; b) relación Mg:Al 1:4 (en rojo el ATD y negro TG)

En todos los casos, se observa mediante los análisis obtenidos con el espectrómetro de masas, como el cloro que hay presente en las muestras, procedente de los reactivos utilizados, se elimina entre 750° y 900°C, dependiendo de la muestra. La mayor temperatura de volatilización del cloro se obtiene para los menores contenidos de aluminio, lo que vuelve a confirmar la mejor formación de la fase hidrotalcita. Este cloro, por su menor tamaño, debe de situarse en la intercapa de la hidrotalcita junto con los  $\text{CO}_3^{2-}$ .

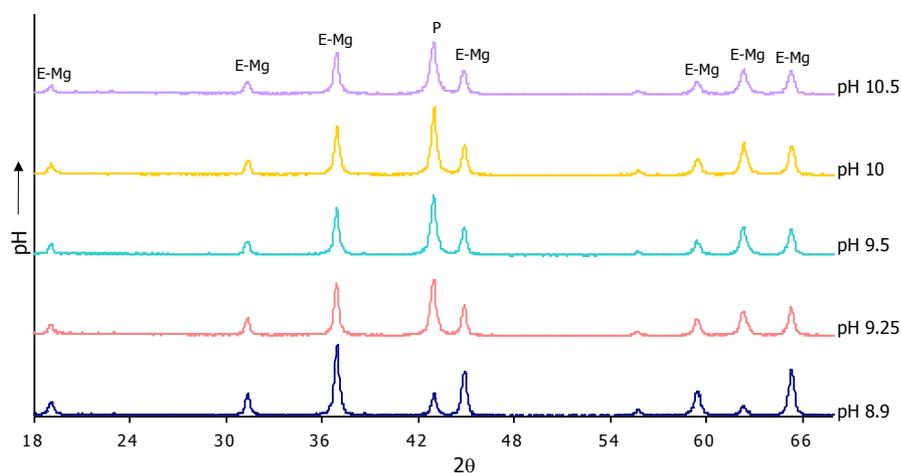
Todas las muestras sintetizadas se han sometido a diferentes ciclos de calcinación, comprendidos entre los 500°C y los 1200°C.

En las muestras 4:1 (mayor contenido en Mg), se observa como cuando se calcinan a 1200°C, se obtiene la fase periclasa (MgO) como fase mayoritaria, mientras que la fase espinela ( $\text{MgAl}_2\text{O}_4$ ) es la minoritaria. Cuando el contenido de Mg, se disminuye hasta la relación 2:1, continúa formándose la fase periclasa, pero esta vez prácticamente con la misma intensidad que la fase espinela.

En todos los casos, a medida que estamos más próximos al pH de precipitación del  $\text{Mg}(\text{OH})_2$ , pH 9.5, la intensidad de los picos correspondientes a las fases formadas, es mayor.



**Figura IV.22.** Espectros DRX del material calcinado a 1200°C correspondiente a la relación Mg:Al de 4:1 ( $E\text{-Mg}=\text{MgAl}_2\text{O}_4$ ,  $P=\text{MgO}$ ).



**Figura IV.23.** Espectros DRX del material calcinado a 1200°C correspondiente a la relación Mg:Al de 2:1 ( $E-Mg=MgAl_2O_4$ ,  $P=MgO$ ).

Para el caso de las muestras con relación 1:2, no se observa la formación de la fase periclasa, obteniendo la fase espinela  $MgAl_2O_4$  como fase única (excepto para el caso de la muestra preparada a pH 7.5), ya que el contenido en Mg, es el necesario para la formación de esta fase.

No es hasta un pH superior a 9, donde se observa una buena formación de la fase espinela. A pH inferiores a este valor, la fase hidrotalcita no se ha formado, debido a que el  $Mg(OH)_2$  no ha precipitado, y por lo tanto no se forman las láminas de brucita que constituyen la hidrotalcita. En estos casos, se puede observar como la fase espinela formada no presenta los picos de cristalización en los ángulos  $2\theta$  correspondientes. La razón de esta desviación de las posiciones de los picos cristalino puede radicar en el proceso de formación de la fase cristalina, ya que no se parte de un precursor cristalino (fase hidrotalcita) y en el que los procesos de difusión de los cationes involucrados es el proceso determinante. Además el aumento de desplazamiento de los picos a medida que se incrementa el valor de  $2\theta$  (a valores mayores de  $2\theta$ ), es característico de un menor tamaño de la celda unidad, es decir, no se forma la espinela

estequiométrica, y por lo tanto la disposición de los cationes dentro de la estructura espinela no es correcta.

Por el contrario a pH superiores a 9, cuando se parte de un precursor cristalino (ya se ha formado la fase hidrotalcita), los picos de cristalización de la espinela si que corresponden con las posiciones de la ficha de la espinela.

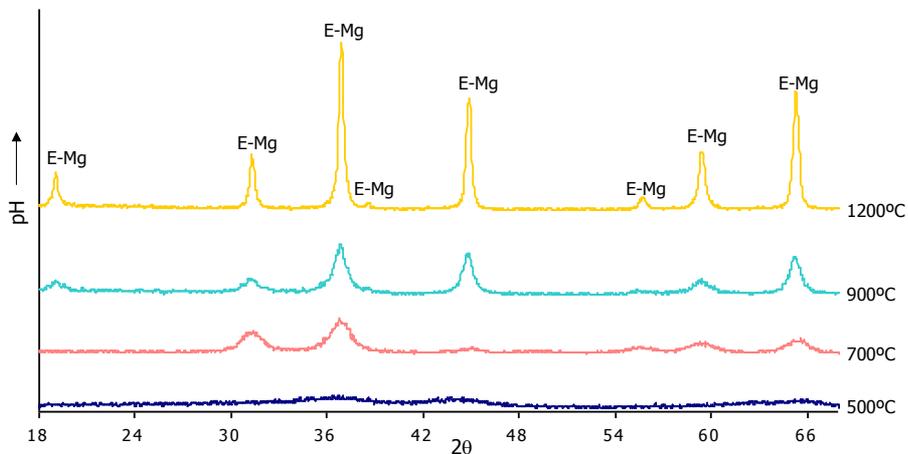
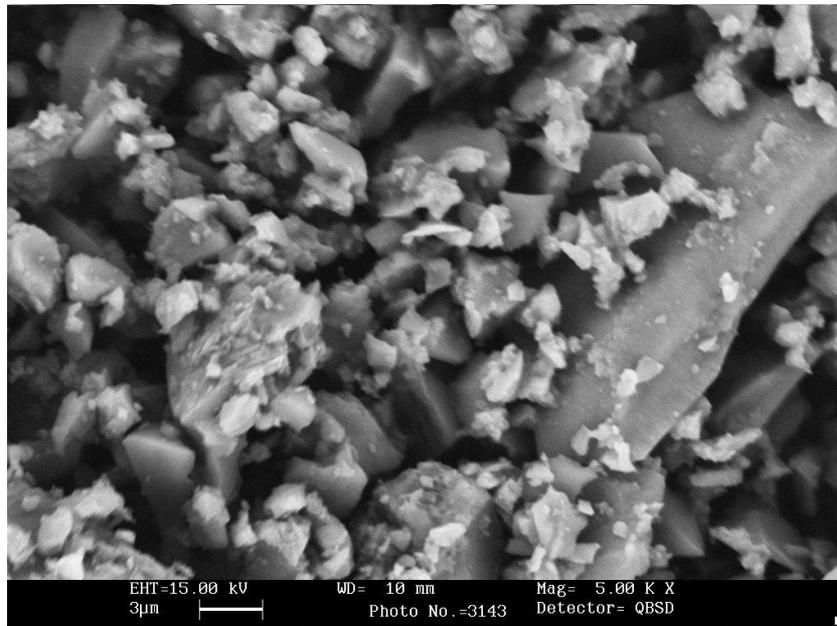
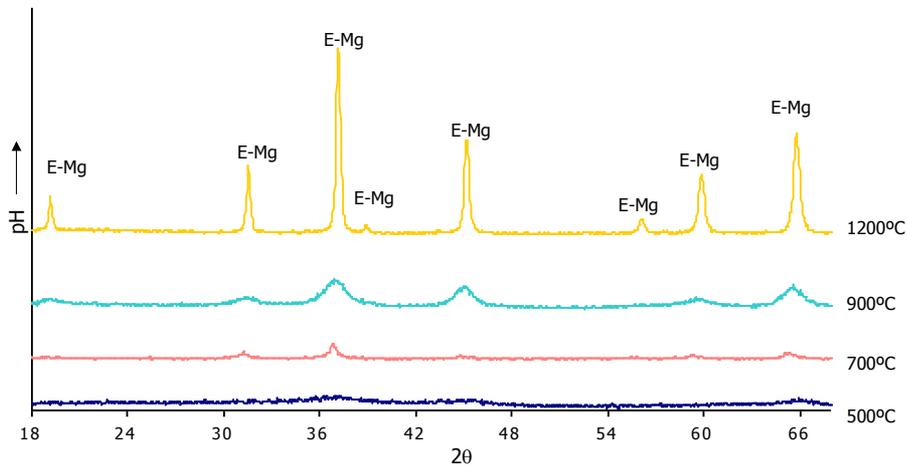


Figura IV.24. DRX de la evolución térmica del material correspondiente a la relación Mg:Al de 1:2, sintetizado a pH10 (E-Mg=MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>).



**Figura IV.25.** Morfología de la muestra sintetizada a pH10, calcinada a 1200°C sin tiempo de retención.

En el caso de las muestras con la relación Mg:Al 1:4, el compuesto de partida prácticamente no presenta fase hidrotalcita cristalizada, pero sí que existe bayerita. Se observa como la cristalización de espinela comienza a temperaturas superiores que en el caso anterior, y que de nuevo existe un desplazamiento cuando se calcina a 1200°C de los picos a valores superiores de  $2\theta$  de los establecidos por la ficha, siendo característico de una cristalización de una espinela de menor tamaño de celda unidad que la correspondiente a la espinela estequiométrica.



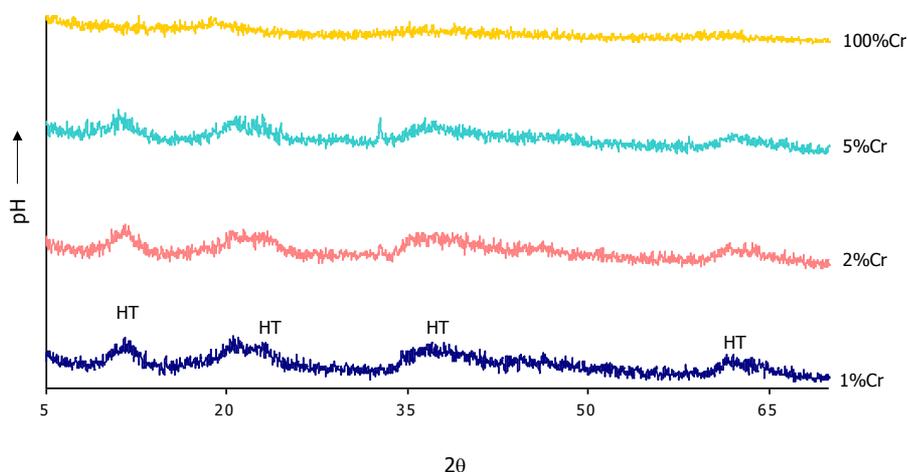
**Figura IV.26.** DRX de la evolución térmica del material correspondiente a la relación Mg:Al de 1:4, sintetizado a pH10 ( $E\text{-Mg}=\text{MgAl}_2\text{O}_4$ ).

- *Estudio de la sustitución de Al(III) por Cr(III) en la composición  $\text{MgAl}_2\text{O}_4$ .*

El Cr(III) ( $0.69\text{\AA}$ ) tiene un tamaño similar al Al(III) ( $0.50\text{\AA}$ ), por lo que la sustitución de uno por el otro en la estructura espinela es posible. El Cr(III) tiene electrones 3d que pueden originar transiciones electrónicas en el espectro visible, por lo que se puede emplear para desarrollar color en determinadas estructuras cristalinas.

Las muestras que se han preparado para estudiar el efecto de esta sustitución, se han sintetizado a pH10, que es el pH al que mejores resultados se han obtenido en cuanto a la formación de la fase espinela  $\text{MgAl}_2\text{O}_4$ . El grado de sustitución de Al(III) por Cr(III) ha sido del 1%, 2%, 5% y 100% en cuanto a la relación molar.

Se observa como en el caso de las sustituciones de 1, 2 y 5% se desarrolla la fase hidrotalcita con menor presencia de fase bayerita, ya que se está disminuyendo la proporción de Al para la formación de esta fase. En el caso de la sustitución del 100%, no se obtiene la formación de ningún tipo de fases cristalinas.



**Figura IV.27.** DRX de las muestras sintetizadas a pH10 sin calcinar dopadas con Cr (HT=Compuesto tipo hidrotalcita).

El comportamiento térmico de las muestras con sustituciones del 1,2 y 5% es muy similar a la muestra en la que no se ha realizado la sustitución. Por el contrario en la muestra donde se ha realizado la sustitución total del Al(III) por Cr(III), el análisis térmico es bastante diferente, ya que no se parte de la estructura hidrotalcita. En este caso se observan tres picos endotérmicos, aproximadamente a 120, 220 y 350°C, correspondientes a las pérdidas de H<sub>2</sub>O y CO<sub>2</sub> y otro pico exotérmico a 460° correspondiente a la pérdida de Cl<sub>2</sub>, según indica el espectrómetro de masas.

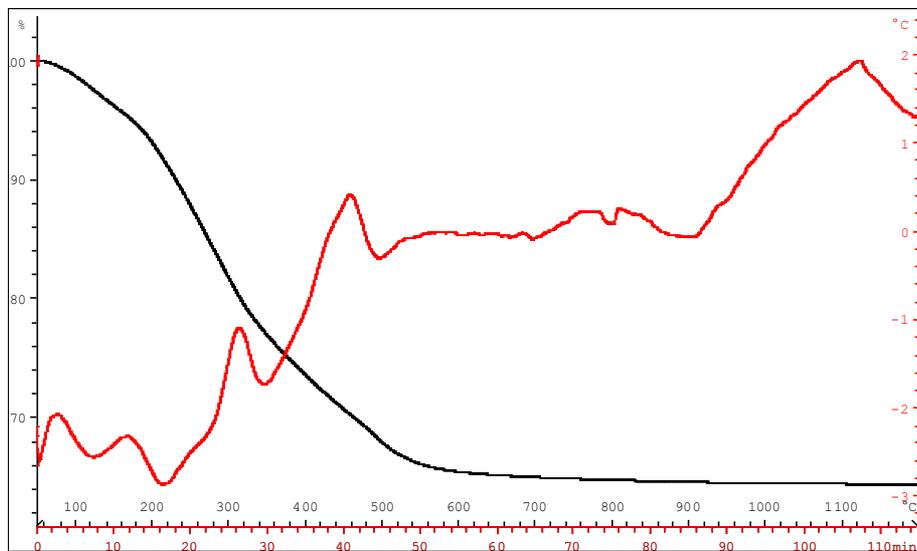
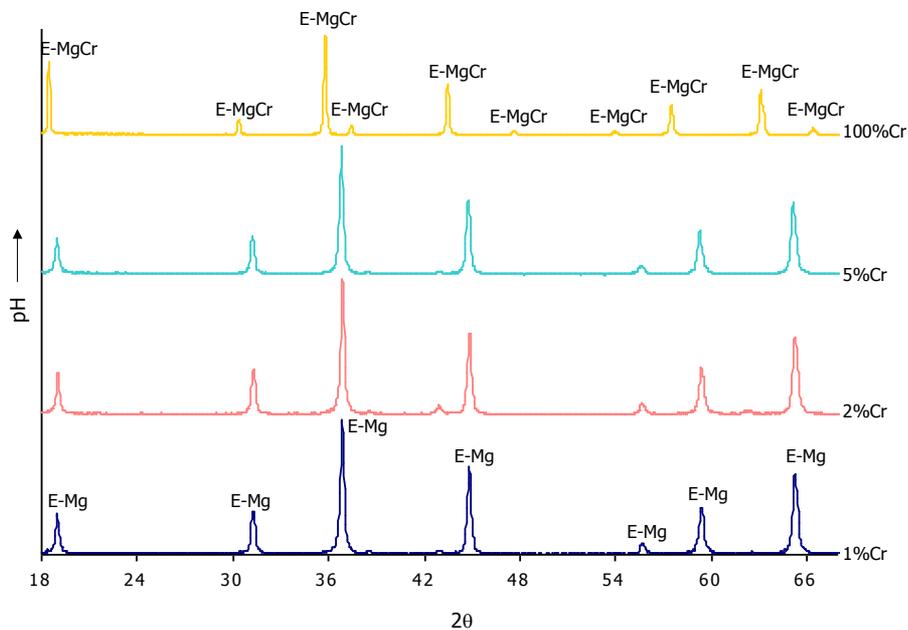


Figura IV.28. Análisis Térmico de la muestra con sustitución de Al(III) por Cr(III) total. (en rojo ATD y negro TG)

La formación de la espinela  $MgAl_{2-x}Cr_xO_4$  ocurre de la misma forma que en el caso de la muestra sin dopar, es decir a  $500^{\circ}C$  comienza la formación de esta fase. Las muestras calcinadas a  $1200^{\circ}C$  muestran esta fase perfectamente desarrollada y los picos de cristalización aparecen a valores de  $2\theta$  ligeramente inferiores a los esperados según la ficha de la  $MgAl_2O_4$ , lo que indica un mayor tamaño de la celda unidad, representativo de la sustitución del Al por parte del Cr.

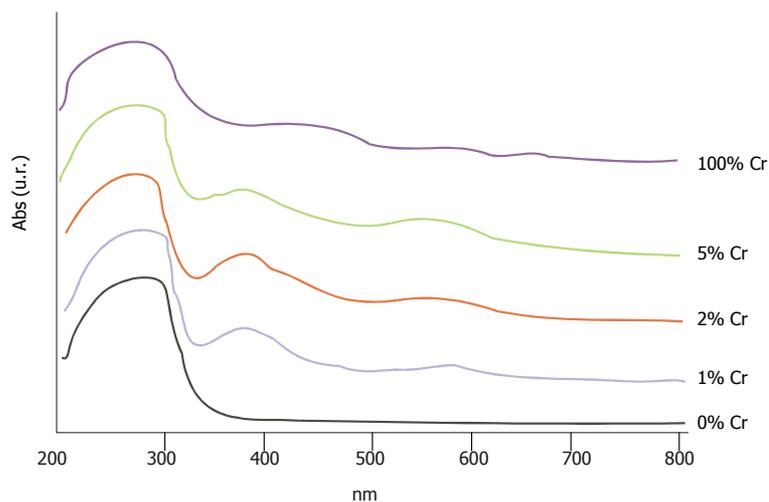
Estas muestras calcinadas a una temperatura de  $1200^{\circ}C$ , sin tiempo de retención presentan una coloración roja clara.

En el caso de la sustitución total del Al(III) por Cr(III), se forma la fase Magnesiocromita (espinela  $MgCr_2O_4$ ), a partir de  $500^{\circ}C$ , tal y como se observa en los diagramas de Difracción de Rayos X. El color de esta muestra después de calcinarla a  $1200^{\circ}C$  es verde, característico del Cr(III).



**Figura IV.29** DRX de las muestras sintetizadas a pH 10 y calcinadas a 1200°C sin tiempo de retención con diferentes sustituciones de Cr(III) ( $E-Mg = MgAl_2O_4$ ,  $E-MgCr = MgCr_2O_4$ ).

Los espectros de UV-Vis, que se han realizado a estas muestras, calcinadas a 1200°C sin tiempo de retención, son los que se muestran en la figura IV.30



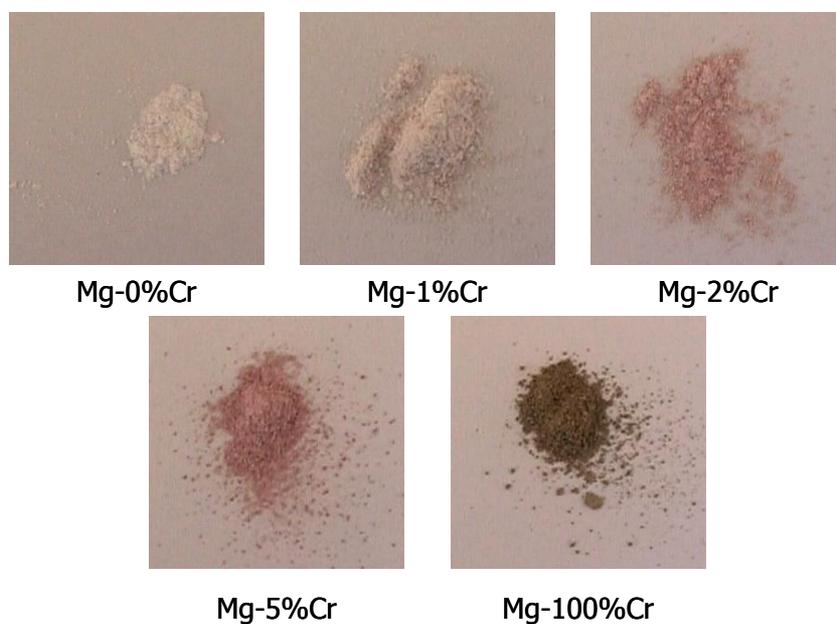
**Figura IV.30.** Espectros UV-Vis de las muestras sintetizadas a pH10 con diferentes adiciones de Cr, calcinadas a 1200°C sin tiempo de retención.

En todos los espectros aparece una banda ancha entre 200 y 300 nm, debida posiblemente a un efecto matriz de la muestra.

A la vista de estos espectros, se puede apreciar como la introducción de Cr ha generado la aparición de bandas anchas de absorción del material aproximadamente a 370 y 560 nm más intensas a medida que se incrementa el contenido en Cr(III). De acuerdo con la teoría del campo cristalino, el estado fundamental  ${}^4F$  de los iones Cr(III) ( $d^3$ ), en presencia de un campo octaédrico, se desdobra en tres estados cuyas energías son  ${}^4A_{2g}$  (estado fundamental)  $< {}^4T_{2g} < {}^4T_{1g}$  [92]; por lo tanto, es de esperar la presencia de dos bandas para los iones Cr(III) en un entorno octaédrico, tal y como se observa en los espectros de UV-Vis registrados. Las bandas, se pueden asignar a las transiciones: 370 nm  ${}^4A_{2g} \rightarrow {}^4T_{1g}$ ; y 560 nm  ${}^4A_{2g} \rightarrow {}^4T_{2g}$ .

En el caso de la muestra con un contenido del 100% de Cr(III), se observa una pequeña banda de absorción débil en torno a los 670nm, posición muy próxima a la que Jørgensen [93] atribuyó al rubí, solución sólida de Cr(III) en  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ , donde el Cr(III) ocupa huecos octaédricos. Esta banda de absorción corresponde a la transición prohibida por la regla de selección del espín  ${}^4A_{2g} \rightarrow {}^2E_g$ .

En la figura IV.31, se puede comprobar cuales son las tonalidades de las muestras calcinadas a 1200°C sin tiempo de retención, y con distintos contenidos en Cr.



**Figura IV.31.** Foto de los colores obtenidos (sin dopar 1, 2, 5 y 100%)

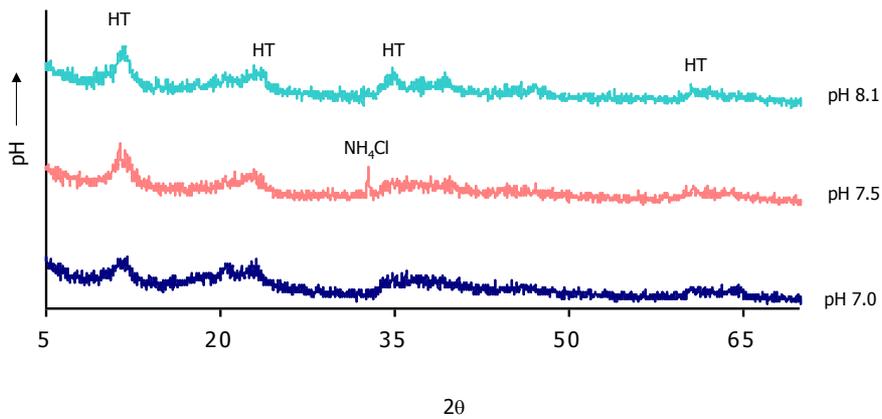
#### IV.2.2. SISTEMA $Co_xAl_{1-x}(CO_3)_{0.17}(OH)_2$ .

Partiendo de los resultados obtenidos en el anterior sistema  $Mg_xAl_{1-x}(CO_3)_{0.17}(OH)_2$ , se ha sustituido el Mg por Co, y con la relación estequiométrica de la espinela, es decir la relación 1:2, que tan buenos resultados ha proporcionado en el sistema con Mg.

- *Estudio de la influencia del pH de síntesis.*

El pH de precipitación del  $Co(OH)_2$  es de 7.5. En este caso se ha estudiado la síntesis a pH 7, 7.5 y 8.1. La fase tipo hidrotalcita se forma en todos los casos, siendo al pH de síntesis de la precipitación del  $Co(OH)_2$ , pH 7.5, el caso donde mejor se forma esta fase. No se observa en ningún momento la formación de la fase bayerita como ocurría en el sistema con Mg. Esto es debido al pH inferior de la síntesis, ya que en este caso si es suficiente para la precipitación del  $Co(OH)_2$  y por lo tanto para la formación

de la fase hidrotalcita, mientras que la formación de bayerita al pH de síntesis no está tan favorecida.



**Figura IV.32.** Espectros DRX del material correspondiente a la relación Co:Al de 1:2 (HT=Compuesto tipo hidrotalcita,  $NH_4Cl=NH_4Cl$ )

- *Evolución térmica de las muestras sintetizadas.*

Los análisis térmicos realizados a las muestras sintetizadas del sistema  $Co_xAl_{1-x}(CO_3)_{0.17}(OH)_2$ , reflejan que al igual que en el caso de los compuestos con magnesio, la descomposición de los carbonatos y del agua de la intercapa de la estructura tipo hidrotalcita se produce en torno a los 260°C, temperatura de descarboxilación inferior a la descrita por la bibliografía para las hidrotalcitas puras.

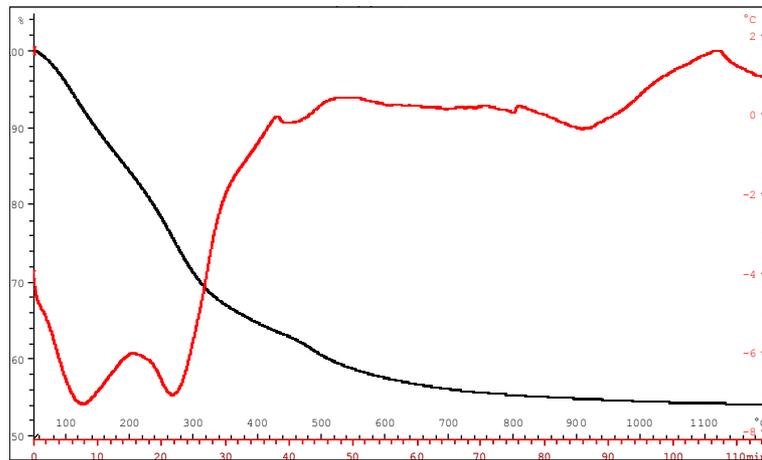
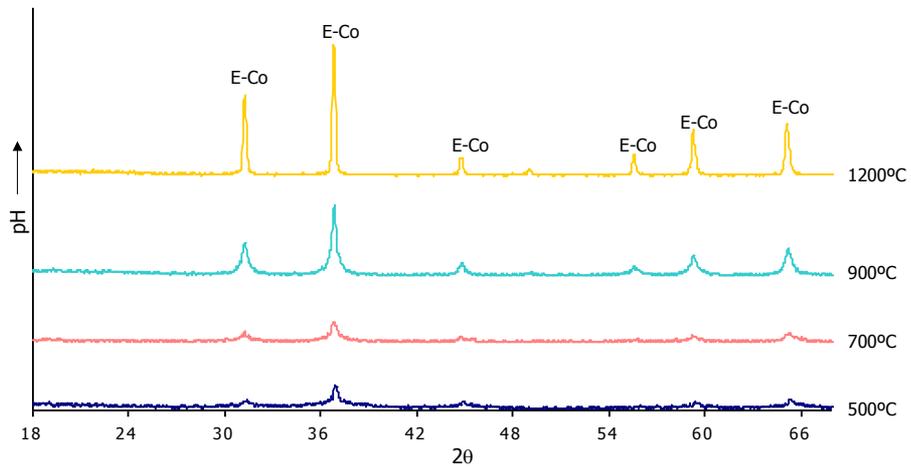


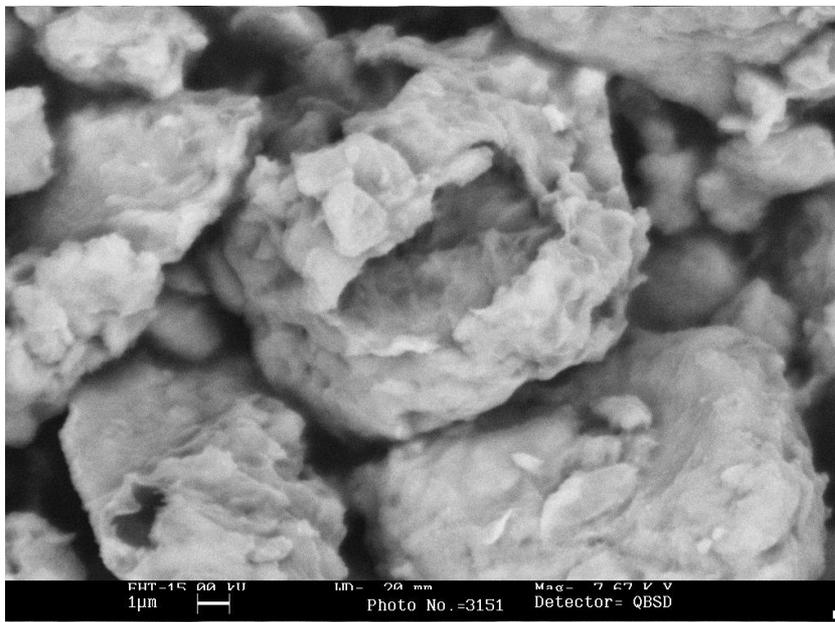
Figura IV.33. Análisis Térmico de la muestra sintetizada a pH7.5 con una relación Co:Al de 1:2 (en rojo ATD y negro TG)

La pérdida de cloro en estos sistemas se produce a temperaturas entre 750 y 1000°C, siendo la menor temperatura para el pH de síntesis inferior, que es el pH donde la fase tipo hidrotalcita, según los espectros de difracción de Rayos X, se ha formado con menor intensidad.

En este sistema la formación de la fase espinela comienza a producirse a una temperatura inferior que en el caso del sistema  $Mg_xAl_{1-x}(CO_3)_{0.17}(OH)_2$ , ya que a 500°C ya se observa de una forma clara la formación de la fase  $CoAl_2O_4$ , y como a 900°C esta fase está perfectamente formada.



**Figura IV.34.** DRX evolución térmica de la muestra sintetizada a pH7.5 ( $E-Co=CoAl_2O_4$ )

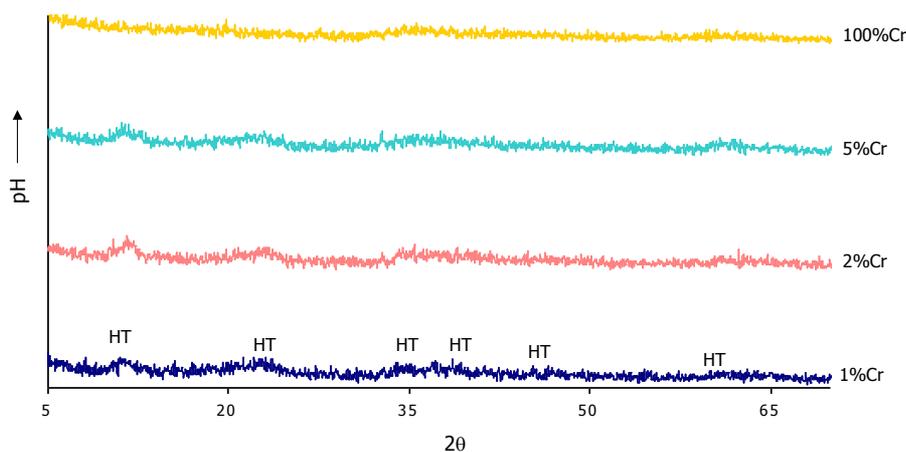


**Figura IV.35.** Morfología de la muestra sintetizada a pH7.5 y calcinada a 1200°C sin tiempo de retención.

- *Estudio de la sustitución de Al(III) por Cr(III) en la composición  $CoAl_2O_4$ .*

En este caso, el Cr(III) va a influir en la modificación de la coloración azul de la muestra de  $CoAl_2O_4$ , ya que la presencia de este catión modificará el entorno cristalino del cobalto en la estructura de la espinela y por lo tanto modificará también las transiciones electrónicas responsables de proporcionar color a la estructura.

En las muestras preparadas con un contenido del 1, 2 y 5% de Cr(III), se forma el compuesto tipo hidrotalcita pero en muy pequeña proporción, y únicamente se aprecian los hombros de cristalización, sin estar definida esta fase. En el caso de que la sustitución de Al(III) por Cr(III) sea total, no se observa formación de ningún tipo de fase cristalina, tal y como ocurría en el sistema con magnesio.



**Figura IV.36.** DRX de las muestras sintetizadas a pH7.5 sin calcinar con sustitución de Cr(III) (HT=Compuesto tipo hidrotalcita)

El comportamiento térmico de las muestras sintetizadas con una sustitución de Al(III) por Cr(III) en 1, 2 y 5% es muy semejante al de la muestra donde no se ha realizado la sustitución, con el pico correspondiente a la pérdida del agua situada en la intercapa y del  $CO_2$  procedente de los aniones carbonato, en torno a los 260°C. Para la

muestra donde la sustitución ha sido completa, de nuevo el ATD es bastante diferente a las muestras donde se ha partido de hidrotalcita, y muy similar al ATD de la muestra de magnesio con todo el aluminio sustituido por cromo. En este caso, se aprecian tres picos endotérmicos a 120, 240 y 320°C atribuibles mediante el espectrómetro de masas, a las pérdidas de H<sub>2</sub>O y CO<sub>2</sub>, y otro pico endotérmico a 400°C correspondiente a la emisión de Cl<sub>2</sub>. La ausencia de la fase tipo hidrotalcita, es la responsable de la disminución de la temperatura de emisión del Cl<sub>2</sub> con respecto a las otras muestras donde si se ha formado.

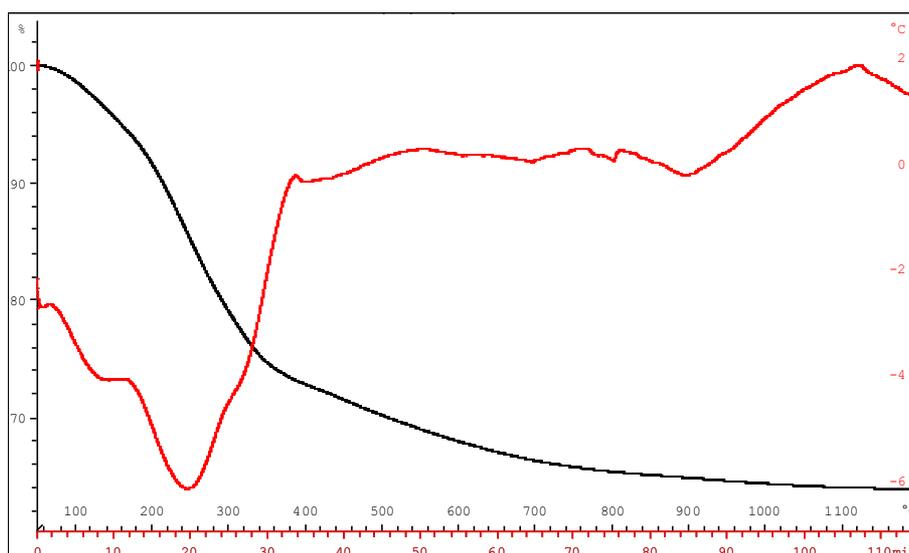
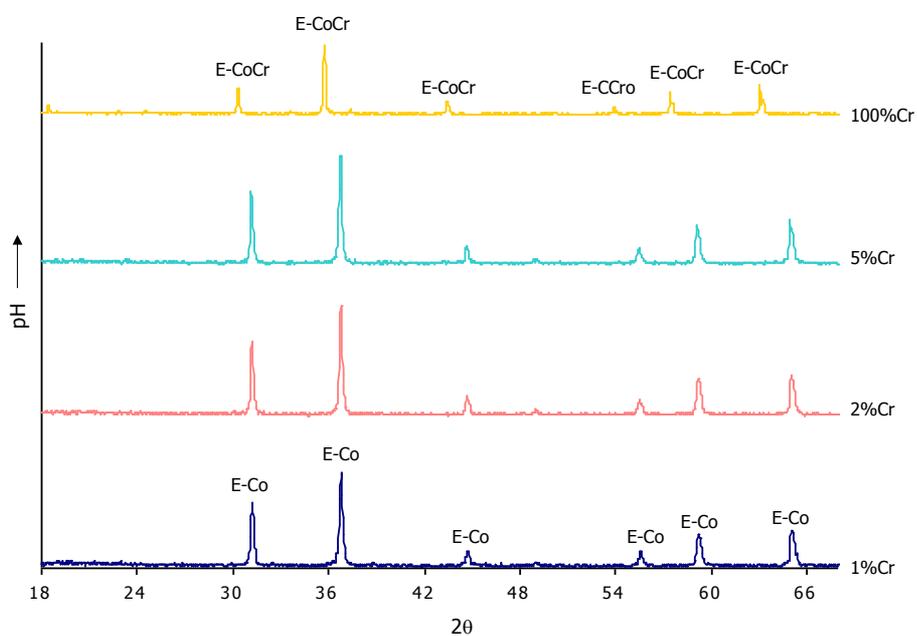


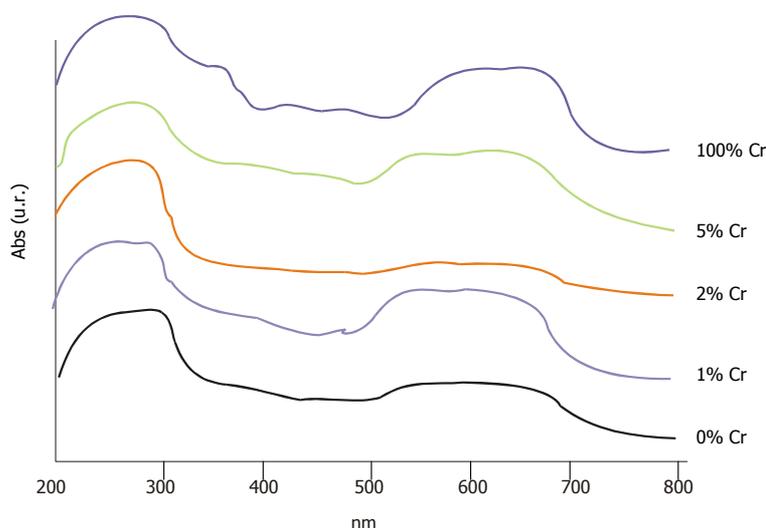
Figura IV.37. Análisis Térmico de la muestra con sustitución de Al(III) por Cr(III) total. (en rojo ATD y negro TG)

Cuando estas muestras se calcinan a 1200°C, se observa la formación de la espinela  $\text{CoAl}_2\text{O}_4$ , y en el caso de un 5% de sustitución de Al por Cr, la ligera desviación a valores de  $2\theta$  inferiores a los establecidos por la ficha de difracción (mayor tamaño de la celda unidad debido a esta sustitución). En todos los casos, el color de las muestras es azul. Para la muestra en que la sustitución ha sido total, la fase cristalina que se forma es la Cocromita (espinela  $\text{CoCr}_2\text{O}_4$ ), y siendo la muestra de color verde.



**Figura IV.38.** DRX de las muestras sintetizadas a pH 7.5 calcinadas a 1200°C sin tiempo de retención con diferentes adiciones de Cr(III) ( $E-Co = CoAl_2O_4$ ,  $E-CoCr = CoCr_2O_4$ ).

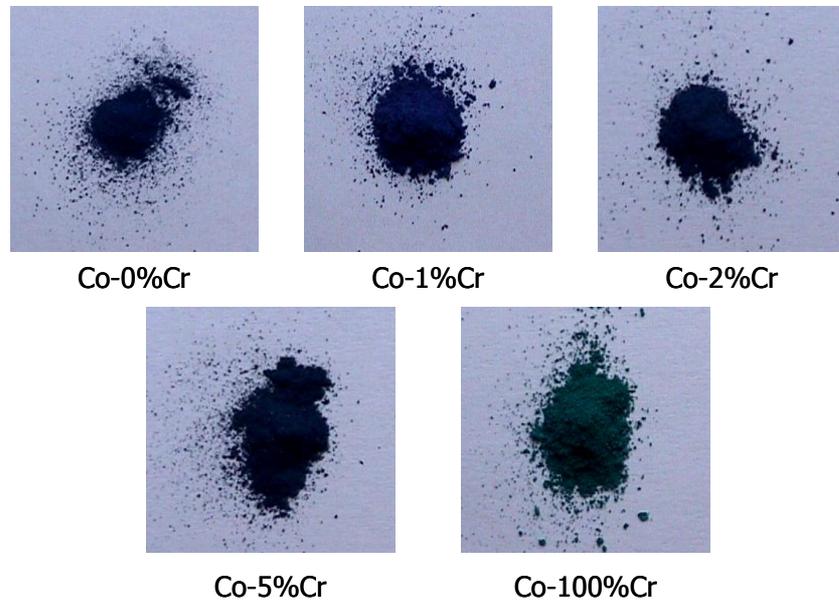
Los espectros de UV-Vis, que se han realizado a estas muestras, calcinadas a 1200°C sin tiempo de retención, son los que se muestran en la figura IV.39



**Figura IV.39.** Espectros UV-Vis de las muestras con sintetizadas a pH7.5 con diferentes adiciones de Cr, calcinadas a 1200°C sin tiempo de retención.

En los espectros registrados, no aparecen diferencias notables cuando el nivel de sustitución de Al(III) por Cr(III) es hasta el 5%, posiblemente a que el espectro de absorción del cobalto esté enmascarando las bandas correspondientes al Cr(III). Cuando la sustitución es total, sí que aparece la banda de 370 nm correspondiente a la transición  ${}^4A_{2g} \rightarrow {}^4T_{1g}$  del Cr(III) en un entorno octaédrico. La banda correspondiente a la transición  ${}^4A_{2g} \rightarrow {}^4T_{2g}$  de 560nm puede verse de nuevo enmascarada por la banda de absorción del cobalto.

En la siguiente fotografía se observa el color desarrollado por cada una de las muestras calcinadas a 1200°C sin tiempo de retención y con diferentes contenidos en Cr



**Figura IV.40.** Foto de los colores obtenidos (sin dopar 1, 2, 5 y 100%)

En la fotografía de la figura IV.41, se aprecia el aspecto de una pieza cerámica en la que se ha aplicado el pigmento desarrollado junto con un esmalte convencional transparente. Se puede observar como la adecuación del pigmento con el esmalte no ocasiona ningún tipo de defecto, y es comparable con el color desarrollado por los pigmentos comerciales.



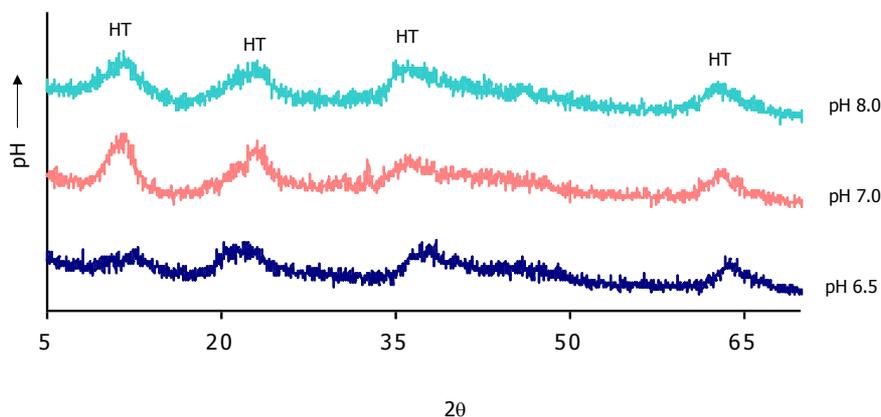
**Figura IV.41.** Aspecto de una pieza esmaltada con el pigmento desarrollado

#### IV.2.3. SISTEMA $Ni_xAl_{1-x}(CO_3)_{0.17}(OH)_2$ .

Al igual que en el sistema  $Co_xAl_{1-x}(CO_3)_{0.17}(OH)_2$ , se ha empleado la composición correspondiente a la espinela estequiométrica, es decir una relación Ni:Al de 1:2 en la formulación del compuesto tipo hidrotalcita a sintetizar.

- *Estudio de la influencia del pH de síntesis.*

El pH de precipitación del  $Ni(OH)_2$  es de 7.0. La síntesis del compuesto tipo hidrotalcita precursor a la espinela  $NiAl_2O_4$  se ha realizado a pH 6.5, 7.0 y 8.0. En todos los casos se forma la fase tipo hidrotalcita, si bien es al pH de precipitación del  $Ni(OH)_2$ , donde se obtiene un espectro de DRX más definido, y por lo tanto indicativo de una mejor formación de la fase tipo hidrotalcita. De nuevo, no se observa la formación de la fase bayerita, como ocurría en el sistema con magnesio, debido a que el pH de síntesis es menor en el sistema con níquel, que en el sistema con magnesio, y la formación de esta fase bayerita no está tan favorecida.



**Figura IV.42.** DRX del sistema con Ni, preparados a diferentes pH sin calcinar (HT=Compuesto tipo hidrotalcita).

- *Evolución térmica de las muestras sintetizadas.*

Después de realizar los análisis térmicos realizados a las muestras sintetizadas del sistema  $\text{Ni}_x\text{Al}_{1-x}(\text{CO}_3)_{0.17}(\text{OH})_2$ , se puede observar un comportamiento diferente entre las muestras sintetizadas a pH6.5 y las muestras sintetizadas a pH 7 y 8. La muestra sintetizada a pH6.5, tal y como se ha visto en los espectros de difracción de rayos x de la figura IV.42, es donde menos se ha formado el compuesto tipo hidrotalcita. Esto, en el análisis térmico, se ratifica por una temperatura de descomposición de los carbonatos y agua de la intercapa menor ( $250^\circ\text{C}$ ) que en los otros dos casos, donde la estructura tipo hidrotalcita se ha formado en mayor proporción (descomposición a  $320^\circ\text{C}$ ). La temperatura de emisión del cloro también se observa como es diferente en función del grado de formación del compuesto tipo hidrotalcita. En el caso de la muestra sintetizada a pH6.5, la emisión de cloro se produce a temperaturas inferiores a  $800^\circ\text{C}$ , mientras que en las muestras sintetizadas a pH 7 y pH 8, esta temperatura de emisión aumenta hasta los  $1050^\circ\text{C}$ .

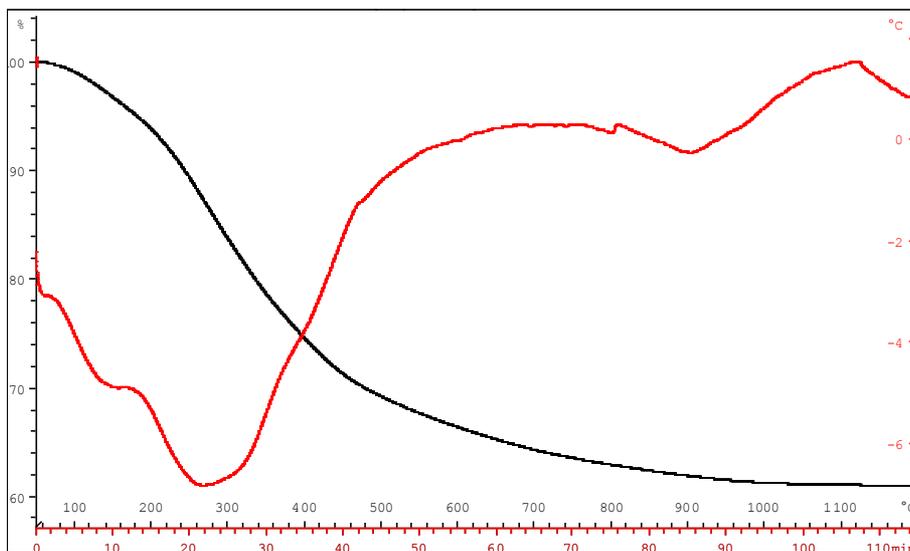
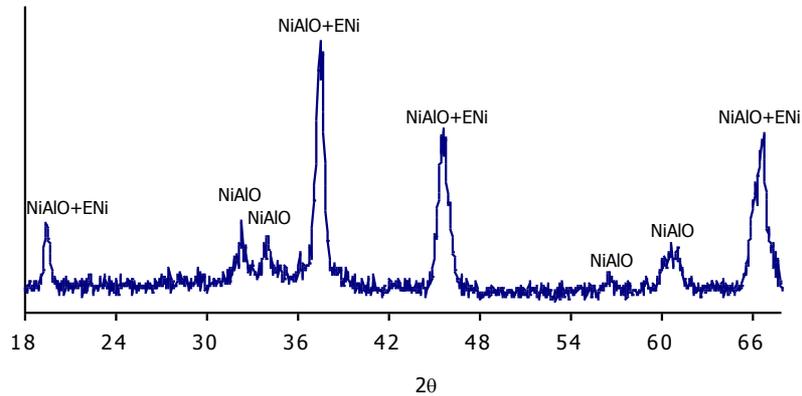


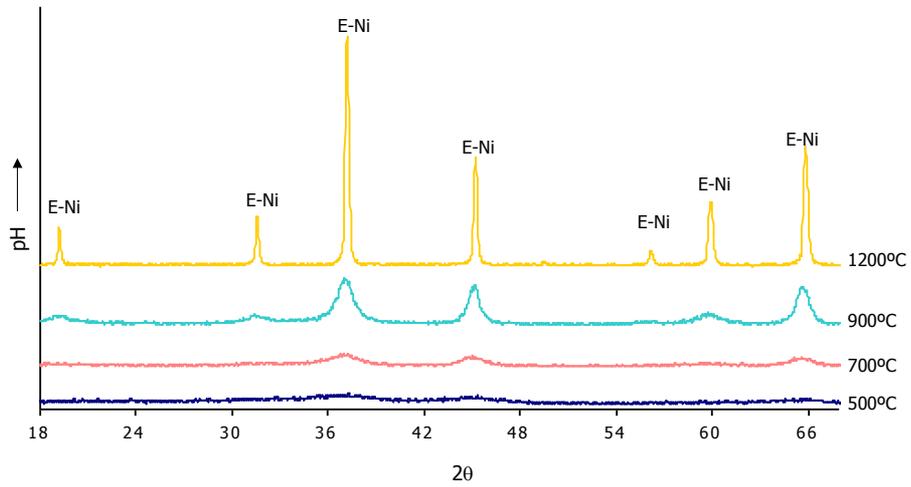
Figura IV.43. Análisis Térmico de la muestra con relación de Ni:Al de 1:2 sintetizada a pH7 (en rojo ATD y negro TG)

En cuanto a la evolución térmica de estos compuestos, se observa una gran diferencia entre la muestra sintetizada a pH6.5 y las otras dos, ya que la muestra sintetizada a un pH inferior, después de calcinarla a 1200°C sin tiempo de retención, se observa la formación de un compuesto de composición  $9Al_2O_3 \cdot 2NiO_2$  (NiAlO), conjuntamente con la formación de la espinela de níquel ( $NiAl_2O_4$ ).

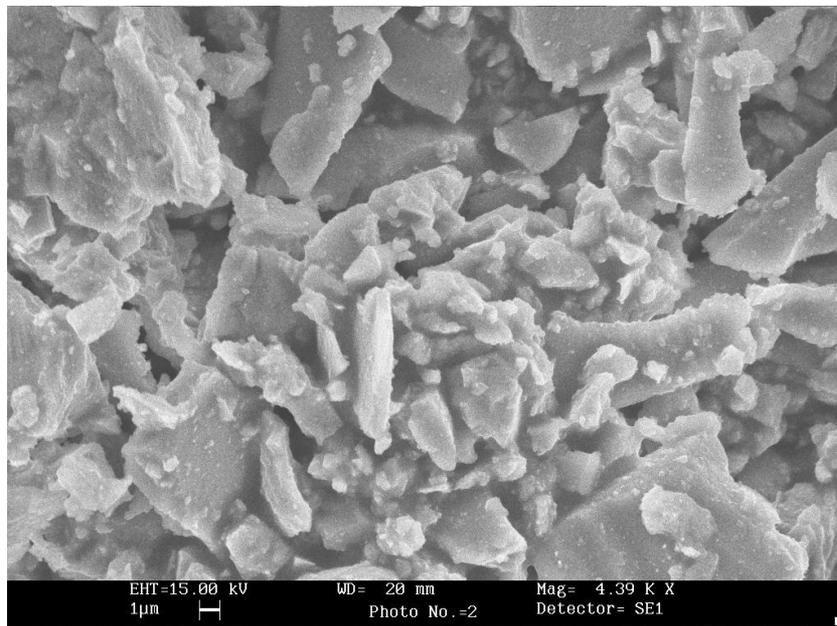


**Figura IV.44.** DRX de la muestra sintetizada a pH6.5 calcinada a 1200°C sin tiempo de retención ( $E-Ni=NiAl_2O_4$ ,  $NiAlO=9Al_2O_3 \cdot 2NiO$ )

En los otros casos, la formación de la fase espinela a 1200°C sin tiempo de retención es total, pudiéndose comprobar como existen indicios de formación de esta fase a partir de temperaturas de 500°C sin tiempo de retención.



**Figura IV.45.** DRX de la evolución térmica de la muestra sintetizada a pH7 ( $E-Ni=NiAl_2O_4$ ).

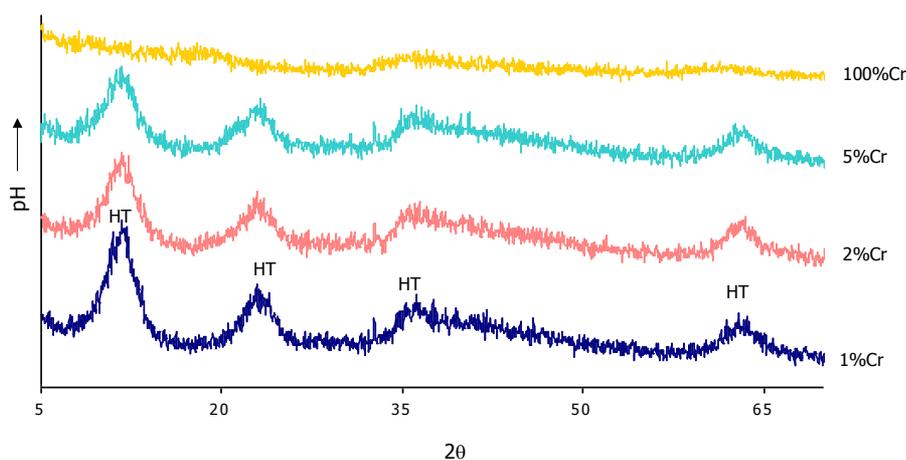


**Figura IV.46.** Morfología de la muestra sintetizada a pH7 y calcinada a 1200°C sin tiempo de retención.

- *Estudio de la sustitución de Al(III) por Cr(III) en la composición  $NiAl_2O_4$ .*

Al igual que ocurre en el sistema que contiene cobalto, el Cr(III) va a influir en la modificación de la coloración verde de la muestra de  $NiAl_2O_4$ , ya que la presencia de este catión modificará el entorno cristalino del níquel en la estructura de la espinela, modificándose las transiciones electrónicas responsables de proporcionar color a la estructura.

En las muestras preparadas con un contenido del 1, 2 y 5% de Cr(III), se forma el compuesto tipo hidrotalcita, disminuyéndose la intensidad de cristalización a medida que se aumenta el contenido en Cr(III). También, y al igual que en los otros casos, las muestras sintetizadas con el 100% de Cr, en lugar del Al(III), no presentan ningún indicio de formación de fases cristalinas.

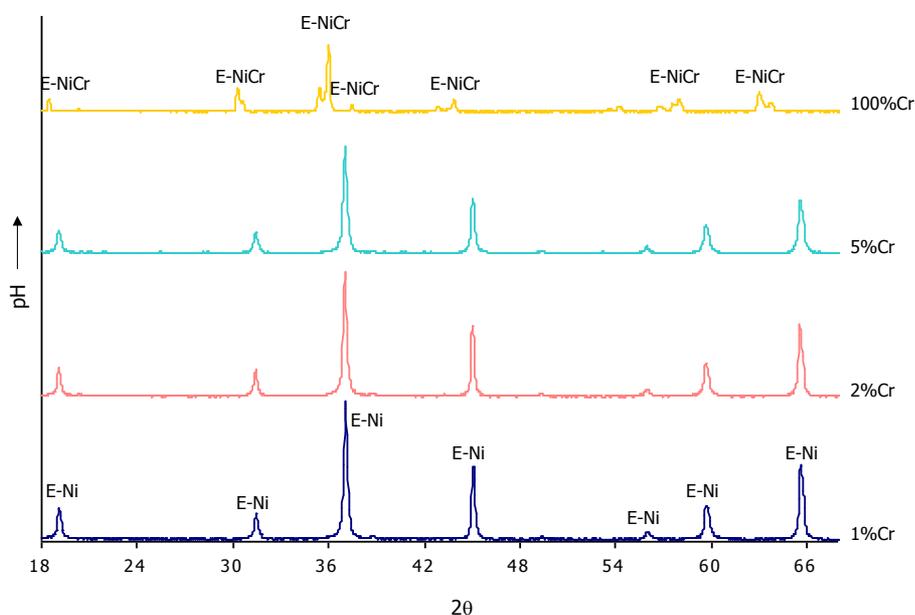


**Figura IV.47.** DRX de las muestras con diferentes cantidades de Cr, sin calcinar (HT=Compuesto tipo hidrotalcita).

En cuanto a la evolución térmica de estas muestras con 1, 2 y 5% es muy semejante a la que tiene lugar en la muestra sin dopar, es decir con la pérdida de los carbonatos y del agua de la intercapa en torno a los 320°C.

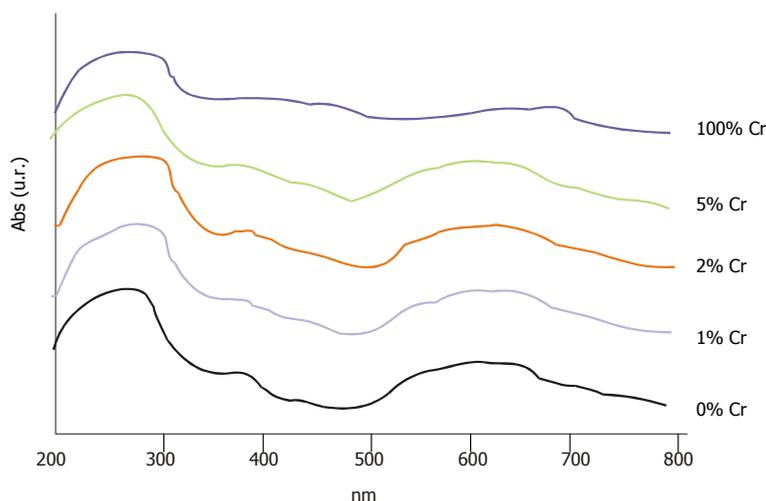
La muestra en la que la sustitución del Al(III) por Cr(III) ha sido total, de nuevo el comportamiento térmico es muy diferente a los casos anteriores por la ausencia de la formación de la fase tipo hidrotalcita. Dos picos endotérmicos centrados a 120, 240 y 320°C correspondientes a la pérdida del agua de hidratación y de los carbonatos, y un pico exotérmico a 500°C de la emisión de cloro.

Cuando estas muestras se calcinan a 1200°C, se observa la formación de la espinela  $\text{NiAl}_2\text{O}_4$ , pero a diferencia de los otros sistemas estudiados, en el caso de un 5% de sustitución de Al por Cr, no se observa ninguna desviación a valores de  $2\theta$  inferiores a los establecidos por la ficha de difracción que sea indicativo de un mayor tamaño de la celda unidad debido a esta sustitución. Lo que si se comprueba en todos los casos, la variación del color de las muestras con respecto a la muestra sin dopar. Para la muestra en que la sustitución ha sido total, la fase cristalina que se forma es la correspondiente a la espinela  $\text{NiCr}_2\text{O}_4$ , de color verde



**Figura IV.48.** DRX de las muestras sintetizadas a pH7 con diferentes sustituciones de Cr y calcinadas a 1200°C sin tiempo de retención (E-Ni= $\text{NiAl}_2\text{O}_4$ , E-NiCr= $\text{NiCr}_2\text{O}_4$ ).

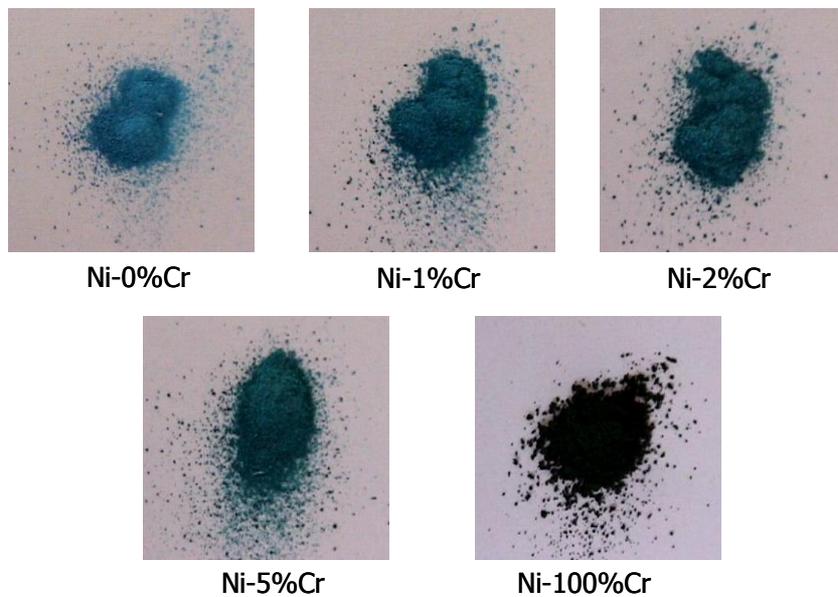
Los espectros de UV-Vis, que se han realizado a estas muestras, calcinadas a 1200°C sin tiempo de retención, son los que se muestran en la figura IV.49.



**Figura IV.49.** Espectros UV-Vis de las muestras sintetizadas a pH7 con diferentes adiciones de Cr, calcinadas a 1200°C sin tiempo de retención.

En el caso del sistema con níquel, tenemos un comportamiento muy similar, ya que las bandas debidas al Cr(III) pueden quedar enmascaradas por las propias bandas del Ni(II). Cuando se tiene una sustitución del 100% de Al(III) por Cr(III), si que se observa la banda próxima a 670nm, descrita por Jørgensen.

En la figura IV.50 se muestra una imagen de los colores desarrollados en este sistema cuando se calinan las muestras a 1200°C sin tiempo de retención.



**Figura IV.50.** Foto de los colores obtenidos (sin dopar 1, 2, 5 y 100%)

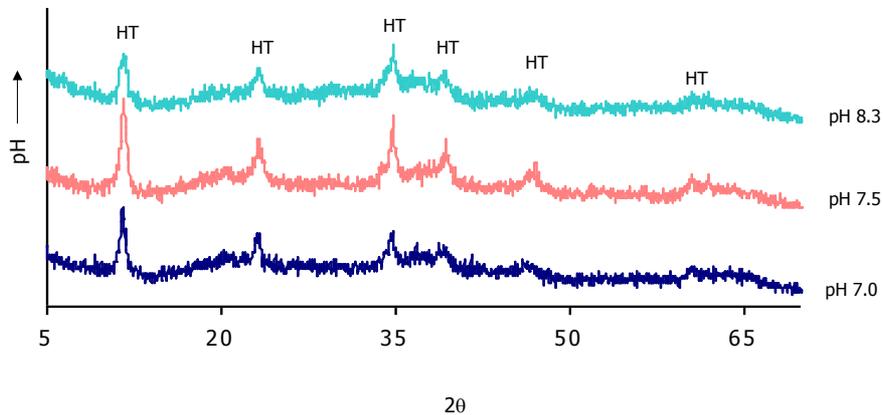
#### IV.2.4. SISTEMA $Zn_xAl_{1-x}(CO_3)_{0.17}(OH)_2$ .

Para finalizar con este apartado de síntesis de espinelas a partir de precursores tipo hidrotalcita, se plantea el estudio del sistema  $Zn_xAl_{1-x}(CO_3)_{0.17}(OH)_2$ , con una relación Zn:Al de 1:2.

- *Estudio de la influencia del pH de síntesis.*

El  $Zn(OH)_2$  tiene un pH de precipitación de 7.5. La síntesis de los compuestos tipo hidrotalcita de este sistema se ha realizado a pH 7.0, 7.5 y 8.3. Es en este sistema donde la fase tipo hidrotalcita se ha formado con una mayor claridad, y donde los picos de cristalización son más definidos. Los valores de pH a los que se han realizado la síntesis, inferiores al caso del sistema con magnesio, han sido los responsables de que no se forme fase bayerita como ocurría en este primer sistema estudiado.

Es la muestra sintetizada al pH de precipitación del  $Zn(OH)_2$ , la que presenta un mayor grado de formación de la fase tipo hidrotalcita, tal y como se puede comprobar en la figura IV.51.



**Figura IV.51.** DRX de las muestras con relación Zn:Al de 1:2 sintetizadas a diferentes pH, sin calcinar (HT=Compuesto tipo hidrotalcita).

- *Evolución térmica de las muestras sintetizadas.*

Los análisis térmicos realizados a las muestras sintetizadas del sistema  $Zn_xAl_{1-x}(CO_3)_{0.17}(OH)_2$ , reflejan que al igual que en el resto de casos, la descomposición de los carbonatos y del agua de la intercapa de la estructura tipo hidrotalcita se produce en torno a los 240-260°C, temperatura de descarboxilación inferior a la descrita por la bibliografía para las hidrotalcitas puras, debido a la diferente relación  $M^{II}:Al$  empleada en la síntesis.

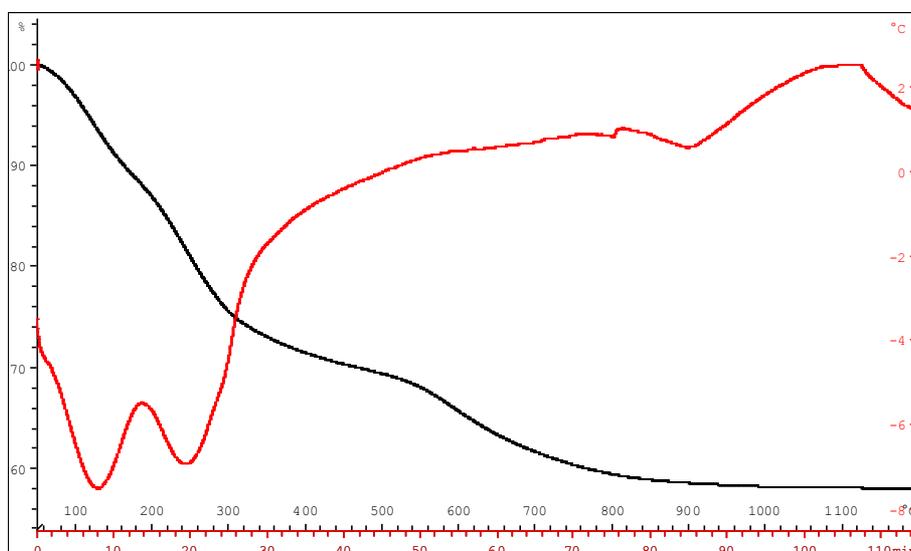


Figura IV.52. Análisis Térmico de la muestra con relación Zn:Al de 1:2 sintetizada a pH7.5. (en rojo ATD y negro TG)

La pérdida de cloro en estos sistemas se produce a partir de 700°C en la muestra sintetizada a pH7 y a partir de 750°C en los otros dos casos.

En este sistema, la formación de la fase espinela  $\text{ZnAl}_2\text{O}_4$  comienza a producirse a partir de 500°C sin tiempo de retención, y a 900°C, esta fase se ha formado totalmente, no observándose diferencias entre las muestras sintetizadas a los diversos valores de pH (figura IV.53).

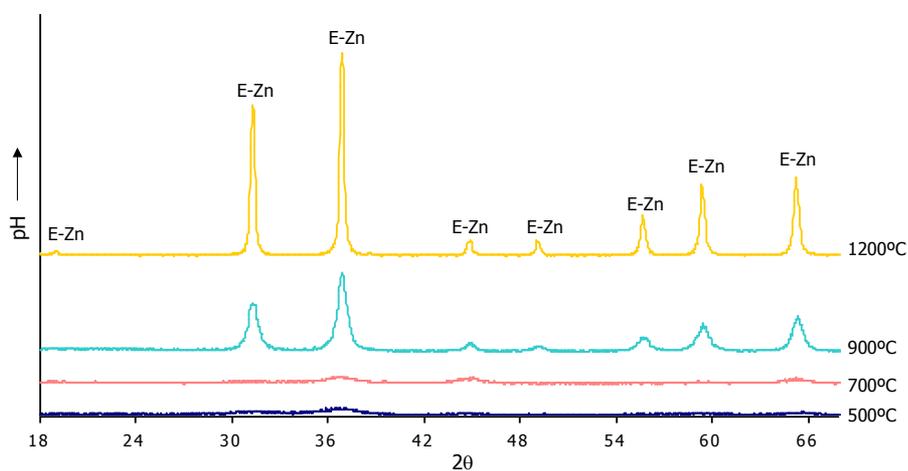
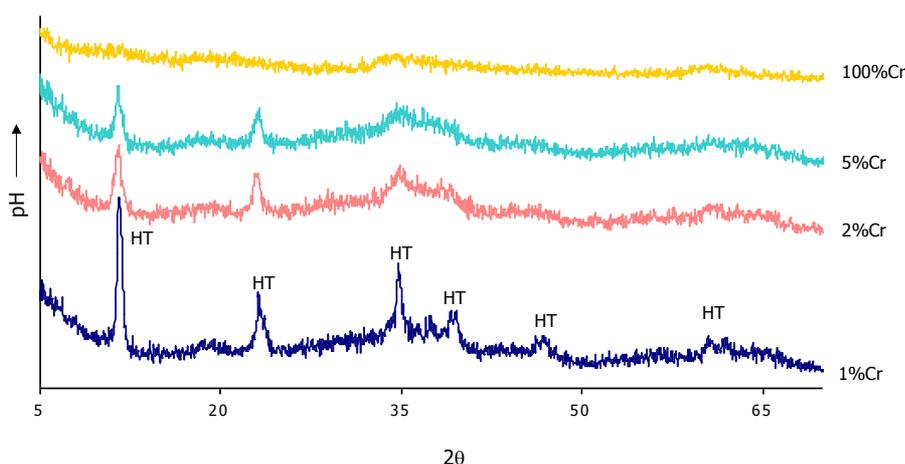


Figura IV.53. DRX evolución térmica de la muestra sintetizada a pH7.5 ( $E\text{-Zn}=\text{ZnAl}_2\text{O}_4$ )

- *Estudio de la sustitución de Al(III) por Cr(III) en la composición  $ZnAl_2O_4$ .*

En este caso, y al igual que en el sistema que contiene magnesio, el Cr(III) va a colorear la muestra, ya que se trata de una muestra de color blanco.

En las muestras preparadas con un contenido del 1, 2 y 5% de Cr(III), se forma el compuesto tipo hidrotalcita con unos picos de cristalización bastante intensos (tal y como ocurría en las muestras sin dopar). Ha medida que se incrementa el grado de sustitución, disminuye la intensidad de cristalización de la fase tipo hidrotalcita. Cuando la sustitución de Al(III) por Cr(III) es total, no se observa formación de ningún tipo de fase cristalina, tal y como ocurría en el resto de sistemas.



**Figura IV.54.** DRX de la muestra sintetizada a pH7.5 con diferentes adiciones de Cr(III) (HT=Compuesto tipo hidrotalcita).

El comportamiento térmico de las muestras sintetizadas con una sustitución de Al(III) por Cr(III) en 1, 2 y 5% es muy semejante al de la muestra donde no se ha realizado la sustitución, con el pico correspondiente a la pérdida del agua situada en la intercapa y del  $CO_2$  procedente de los aniones carbonato, en torno a los 240°C. Para la

muestra donde la sustitución ha sido completa, de nuevo el ATD es bastante diferente a las muestras donde se ha partido de compuestos tipo hidrotalcita. Se pueden observar tres picos endotérmicos a 120, 240 y 320°C atribuibles mediante el espectrómetro de masas, a las pérdidas de H<sub>2</sub>O y CO<sub>2</sub>, y otro pico endotérmico muy intenso (5°C en el ATD) a 400°C correspondiente a la emisión de Cl<sub>2</sub>.

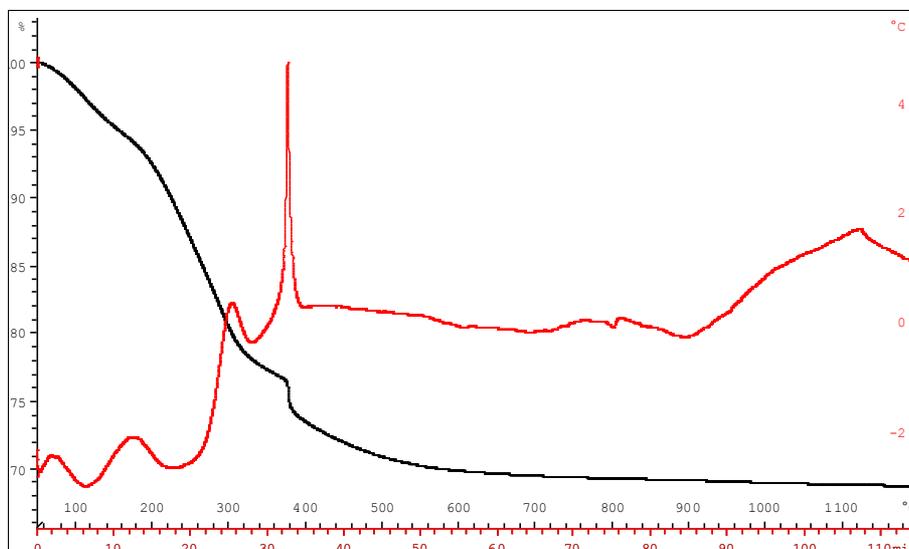
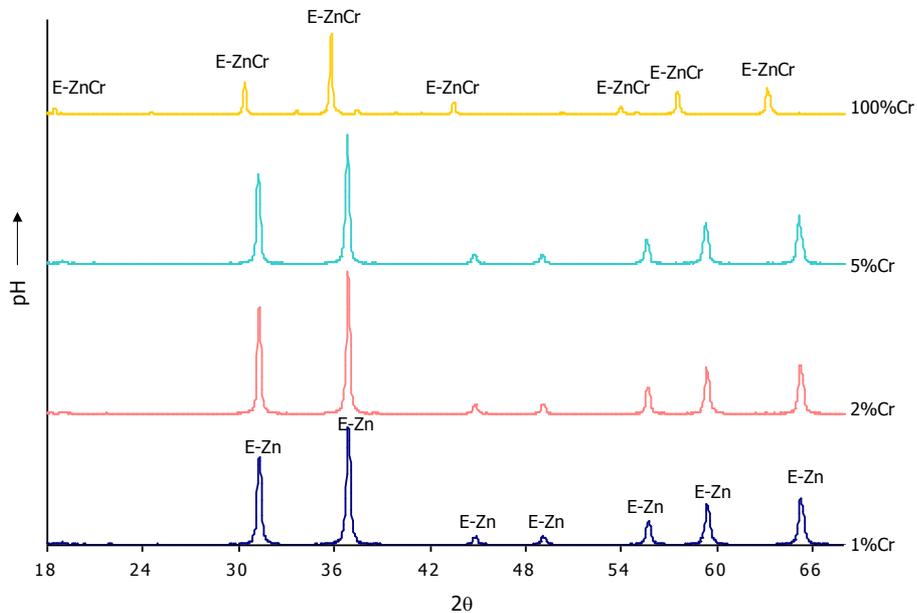


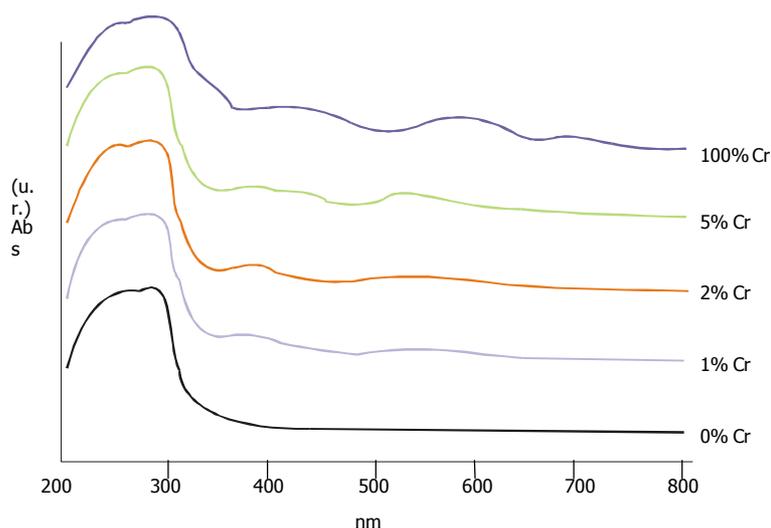
Figura IV.55. Análisis Térmico de la muestra sintetizada a pH7.5 con sustitución de Al(III) por Cr(III) total. (en rojo ATD y negro TG)

Cuando estas muestras se calcinan a 1200°C, se observa prácticamente por igual, la formación de la espinela ZnAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>. En todos los casos, el color de las muestras es rojo muy claro. Para la muestra en que la sustitución ha sido total, la fase cristalina que se forma es la Zincocromita (espinela ZnCr<sub>2</sub>O<sub>4</sub>), y se forma en muy pequeña proporción la Eskolaita (Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>), debido posiblemente a un pequeño exceso de cromo en la síntesis. La muestra es de color verde.



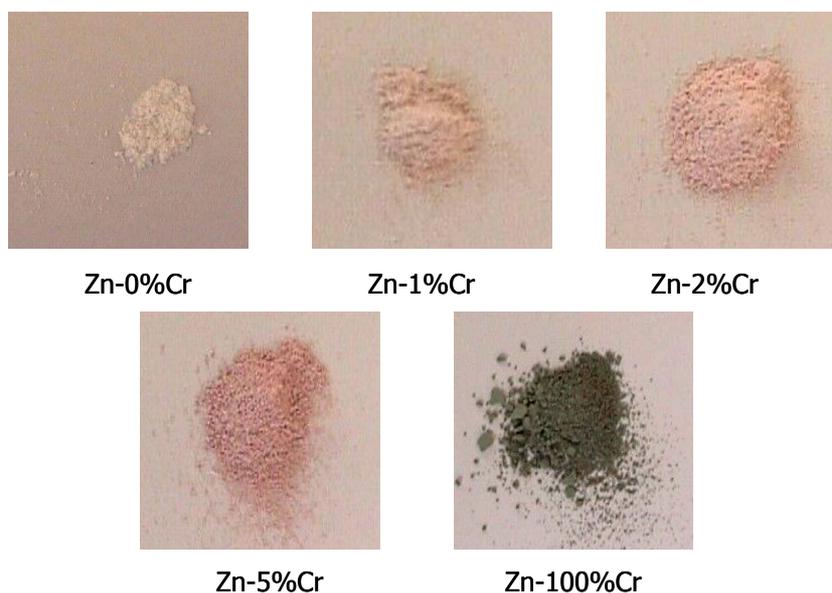
**Figura IV.56.** DRX de las muestras sintetizadas a pH7.5 y calcinadas a 1200°C sin tiempo de retención, con diferentes sustituciones de Cr(III) ( $E-Zn=ZnAl_2O_4$ ,  $E-ZnCr=ZnCr_2O_4$ ).

Los espectros de UV-Vis, que se han realizado a estas muestras, calcinadas a 1200°C sin tiempo de retención, son los que se muestran en la figura IV.57.



**Figura IV.57.** Espectros UV-Vis de las muestras con sintetizadas a pH7.5 con diferentes adiciones de Cr, calcinadas a 1200°C sin tiempo de retención.

La introducción del catión Cr(III) en sustitución por el Al(III), ha originado al igual que ocurrió en el sistema con magnesio, la aparición de dos bandas de absorción más intensas a medida que se aumenta el contenido en Cr(III), pero a valores relativamente inferiores, 360 y 540 nm en el caso de las sustituciones hasta el 5% de Cr(III), que se atribuyen a las transiciones  ${}^4A_{2g} \rightarrow {}^4T_{1g}$  y  ${}^4A_{2g} \rightarrow {}^4T_{2g}$  respectivamente [94]. Cuando la sustitución de Al(III) por Cr(III) es total, estas bandas se desplazan a valores superiores, aproximándose más a los valores teóricos del Cr(III) en coordinación octaédrica, correspondientes al catión  $[Cr(H_2O)_6]^{3+}$  que son a 406 y 575nm respectivamente. También en este caso aparece definida la banda en torno a los 680nm, correspondiente a la transición  ${}^4A_{2g} \rightarrow {}^2E_g$  descrita por Jørgensen.



**Figura IV.58.** Foto de los colores obtenidos (sin dopar 1, 2, 5 y 100%)

### IV.3. Desarrollo de esmaltes vitrocerámicos de Espinela.

#### IV.3.1. ESTUDIO DE LA COMPOSICIÓN PARA GENERAR EL ESMALTE VITROCERÁMICO DE ESPINELA.

Una vez diseñado el sistema para el desarrollo del esmalte vitrocerámico, y realizadas las diferentes pruebas a nivel de laboratorio (como se ha indicado en el capítulo III de desarrollo experimental), se procede a la caracterización de los materiales desarrollados.

Las composiciones que se han preparado, son las que se han mostrado en la tabla III.VII, y que se muestran de nuevo a continuación

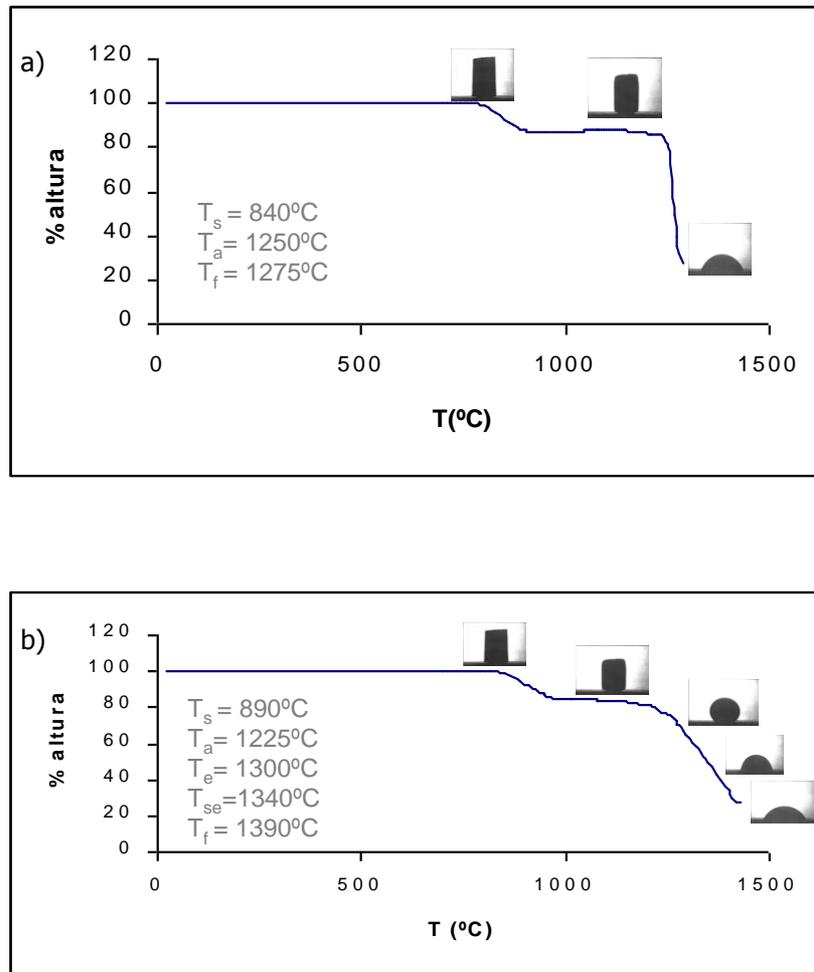
**Tabla III.VII.** Rango de composiciones estudiadas (% en peso) para la formulación de esmaltes vitrocerámicos de espinela.

<b>SiO<sub>2</sub></b>	<b>Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b>	<b>MgO</b>	<b>CaO</b>	<b>BaO</b>	<b>Na<sub>2</sub>O</b>	<b>B<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b>	<b>P<sub>2</sub>O<sub>5</sub></b>
15-28	30-40	12-18	4-10	3-8	1-3	2-4	10-15

Debido a la alta viscosidad del fundido, provocada por los altos contenidos en Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, se han estudiado diferentes adiciones de fundentes de alta temperatura como son el CaO y el BaO, así como Na<sub>2</sub>O, siempre reajustando la composición para estar dentro del campo de cristalización de la espinela (diagrama de fases de la figura III.3).

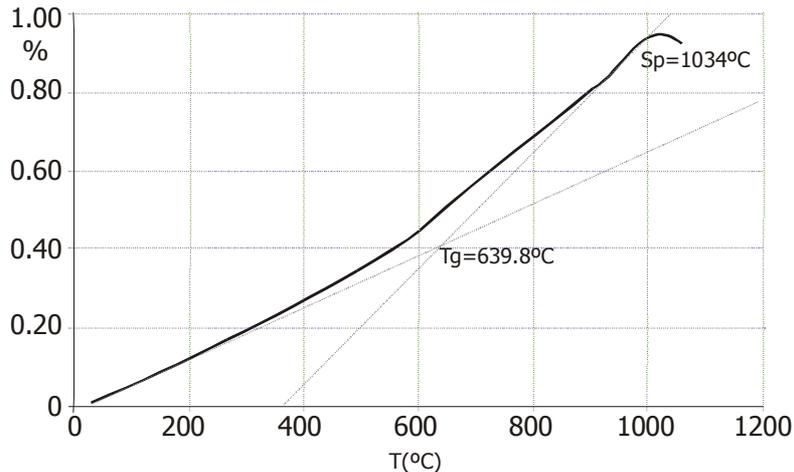
Estas adiciones se han reflejado mediante la técnica de microscopía de calefacción (figura IV.59), donde se comprueba como a bajos contenidos de fundentes el rango comprendido entre la temperatura de reblandecimiento y la de fusión de la probeta es de 25°C, mientras que si se aumenta este contenido se amplía este intervalo a más de 150°C. Con estos resultados se demuestra como con la adecuación de los fundentes de alta temperatura se puede ajustar la temperatura de aplicación del

esmalte, haciendo de este un sistema muy versátil y que con un pequeño reajuste de la composición se puede aplicar a diferentes ciclos de cocción.



**Figura IV.59.** Microscopía de calefacción del esmalte vitrocerámico, a) bajo contenido en fundentes, b) alto contenido en fundentes.

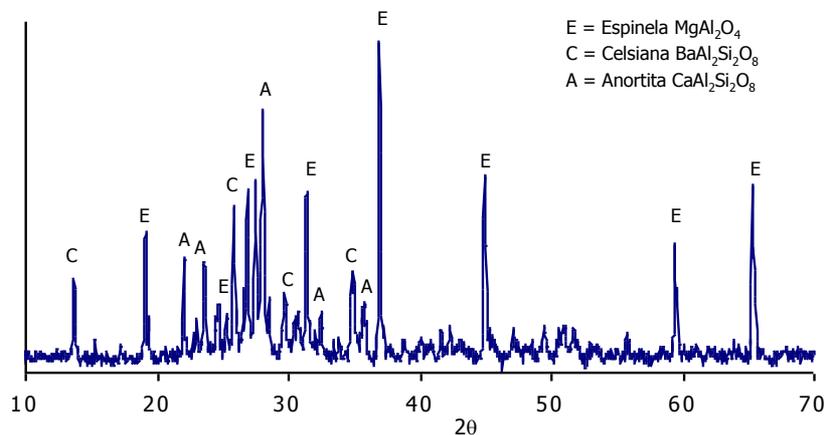
En cuanto al coeficiente de dilatación del esmalte, es interesante destacar que las diferentes composiciones estudiadas han presentado un valor de coeficiente de dilatación muy similar en todos los casos



( $60-85 \cdot 10^{-7}$  1/K, a medida que se incrementa el contenido en fundentes, se incrementa el coeficiente de dilatación), y que es perfectamente compatible con el coeficiente de dilatación del soporte de gres porcelánico donde se realizaban las pruebas de esmaltado ( $77,55 \times 10^{-7}$  1/K).

**Figura IV.60.** Coeficiente de dilatación del esmalte vitrocerámico con alto contenido en fundentes.

En cuanto a la formación de fases cristalinas durante el ciclo de cocción industrial empleado, los análisis por DRX realizados sobre las piezas esmaltadas, demuestran como se ha producido el fenómeno de desvitrificación y se generan esmaltes de naturaleza vitrocerámica. En la figura IV.61 se muestra un DRX de un esmalte vitrocerámico con un alto contenido en fundentes. Durante el proceso de cocción ha desvitrificado como fase mayoritaria la espinela de magnesio ( $MgAl_2O_4$ ), si bien la presencia de BaO y CaO como fundentes, ha permitido también la formación de anortita ( $CaAl_2Si_2O_8$ ) y celsiana ( $BaAl_2Si_2O_8$ ).

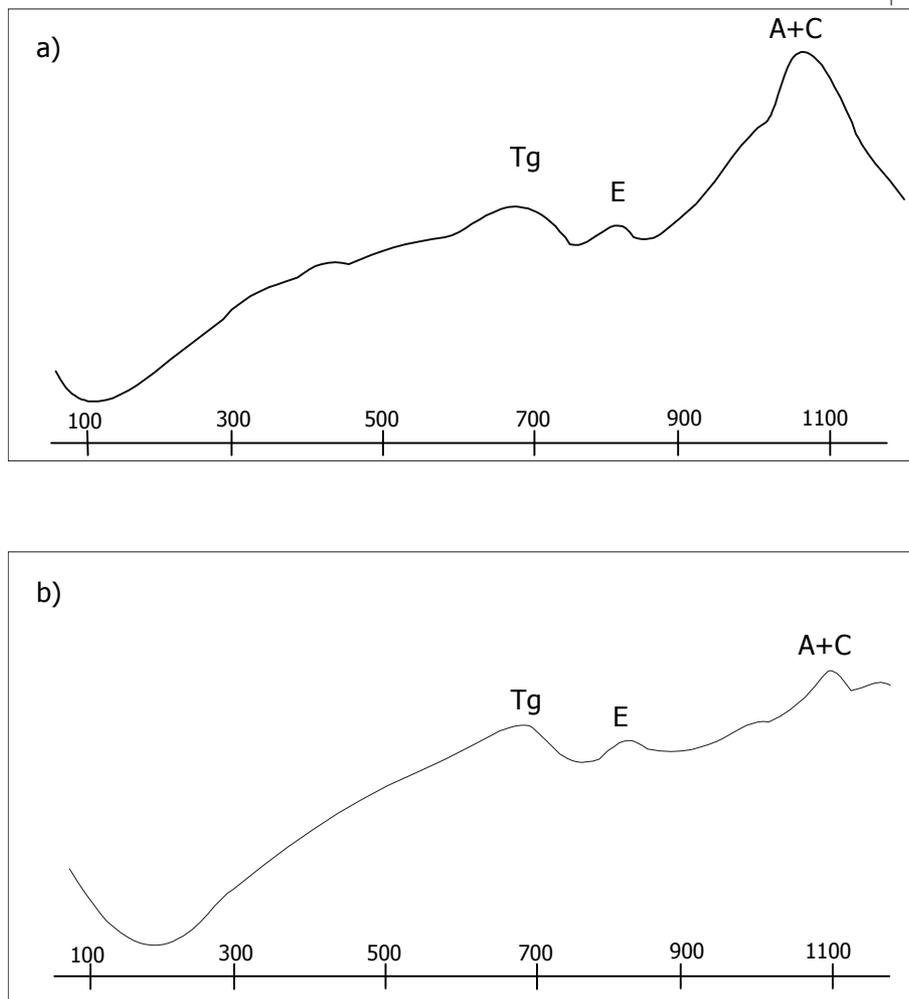


**Figura IV.61.** DRX del esmalte vitrocerámico con alto contenido en fundentes.

#### IV.3.2. ESTUDIO DEL PROCESO DE DESVITRIFICACIÓN DEL ESMALTE.

Para poder estudiar el proceso de desvitrificación del esmalte, se han realizado diferentes estudios. En primer lugar, se ha efectuado un análisis térmico diferencial para comprobar las temperaturas donde se producen los fenómenos de cristalización en la frita. Se ha partido de la misma composición que genera la desvitrificación de espinela, anortita y celsiana que se ha comentado en el apartado anterior.

Este ATD se ha realizado sobre la misma frita, molturada a un rechazo de 10 $\mu$ m, y a la misma frita en bloque sin molturar (Figura IV.62 a) y b) respectivamente)



**Figura IV.62.** Análisis Térmico Diferencial de la frita con alto contenido en fundentes, a) molidura y b) sin molidura.

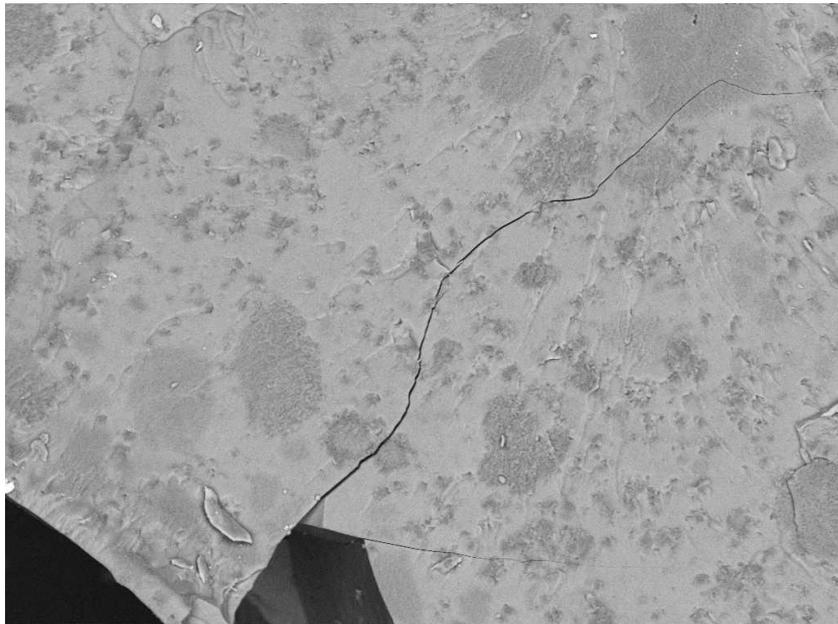
En el primer caso, la frita molidura a rechazo de  $10\mu\text{m}$ , se puede observar que la transición vítrea ocurre a una temperatura de  $700^\circ\text{C}$ . A la temperatura de  $800^\circ\text{C}$ , existe un pequeño pico exotérmico, que se puede correlacionar con la cristalización de la espinela (E). Por último aparece otro pico exotérmico mucho más intenso en torno a  $1100^\circ\text{C}$ , correspondiente a la cristalización de las fases anortita y celsiana (A+C).

En el caso de la frita sin molidura la primera parte del análisis es igual, es decir la temperatura de transición vítrea en torno a los  $700^\circ\text{C}$ , y el pequeño pico de cristalización de la espinela a  $800^\circ\text{C}$ . El pico

correspondiente a la cristalización de las fases anortita y celsiana es de menor intensidad que en el caso anterior.

Una explicación a este hecho es que en el caso de la frita molturada tenemos una mayor superficie específica, donde se favorece el proceso de nucleación heterogénea de anortita y celsiana, mientras que la cristalización de espinela, es una cristalización homogénea, la cual no se ve influenciada por el tamaño de grano.

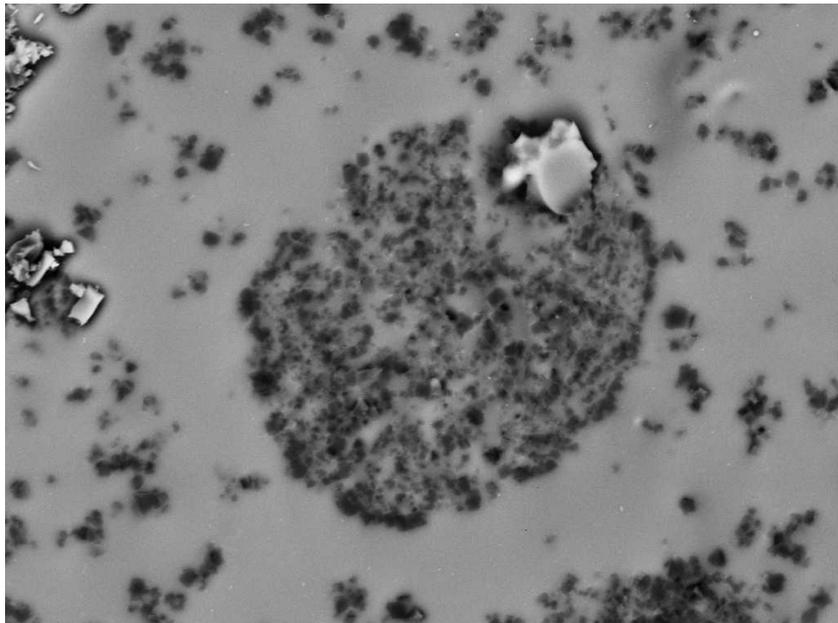
Para comprobar esta teoría, se ha calcinado la frita a 800°C durante 10 minutos y se ha observado mediante el microscopio electrónico de barrido, empleando el detector de electrones retrodispersados, como únicamente se han formado cristales de espinela en el seno de la matriz vítrea (figuras IV.63, IV.64 y IV.65). En ningún momento se observa la formación de esta fase cristalina a partir de otros gérmenes de nucleación, por lo que se deduce que la desvitrificación de la espinela ha tenido lugar a través de un mecanismo de nucleación homogénea.



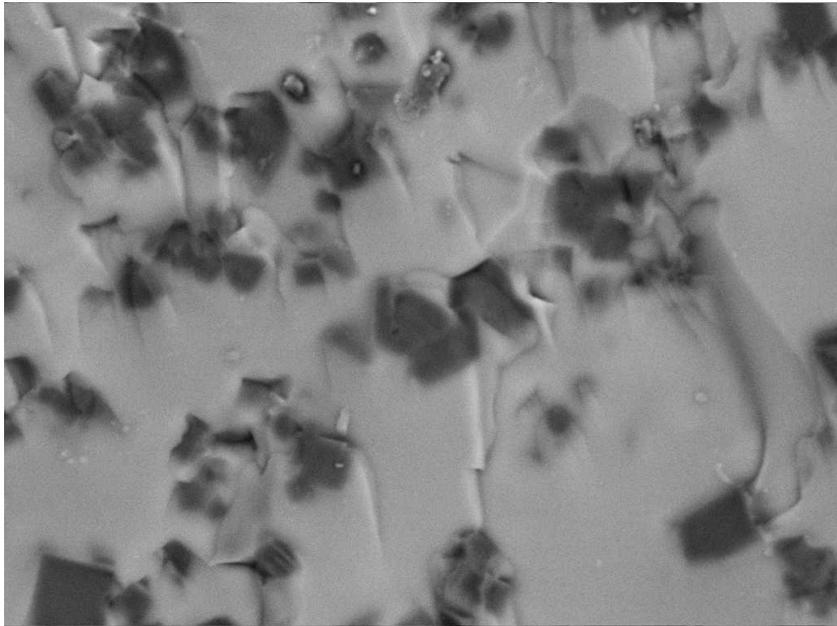
**Figura IV.63.** Micrografía en la que se observa la separación de fases, y las zonas donde ha cristalizado la espinela

Se observa como la cristalización de la espinela (zonas oscuras) tiene lugar en forma de círculos. Este hecho puede explicarse a que ha ocurrido

un proceso de separación de fases líquidas con posterioridad a la temperatura de transición vítrea, dando lugar a la formación de una fase minoritaria rica en  $\text{Al}_2\text{O}_3$  y  $\text{MgO}$  en forma de esferas (círculos en las secciones planas) en una matriz rica en  $\text{SiO}_2$ . Este proceso ya ha sido anteriormente observado en fundidos de composición similar por Vögel y colaboradores [95]. En la micrografía anterior, se puede observar como la espinela cristaliza en ambas fases, pero en proporción diferente.

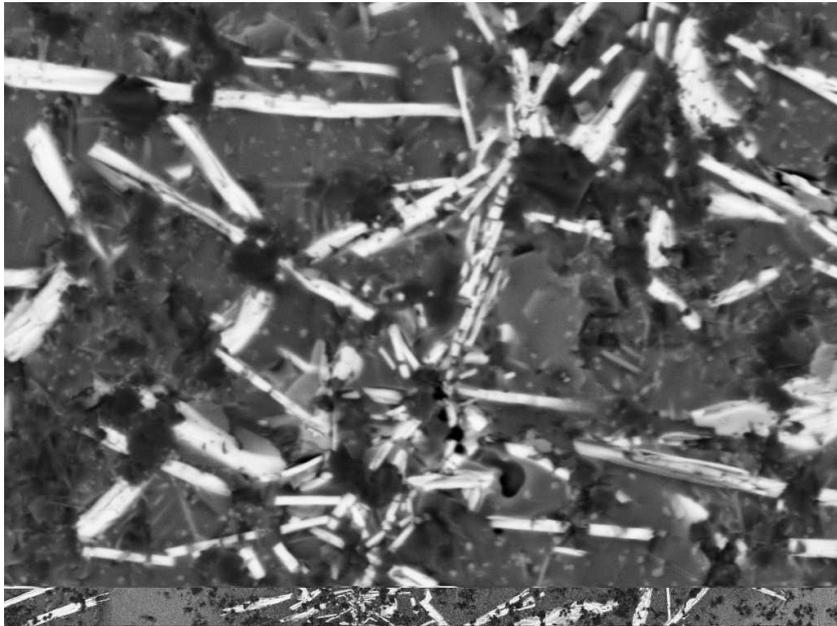


**Figura IV.64.** *Cristalización de espinela dentro de la fase rica en  $\text{MgO-Al}_2\text{O}_3$*

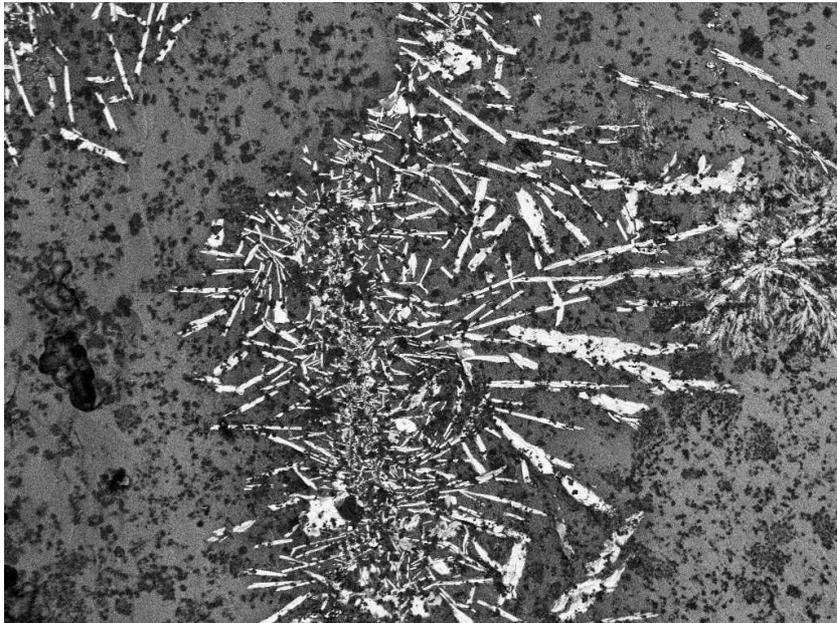


**Figura IV.65.** *Cristalización de espinela en la matriz vítrea.*

Cuando la frita se calcina a 1100°C durante 10 minutos, se puede observar la cristalización de anortita y celsiana en forma radial a partir de cristales de espinela que actúan como núcleos de cristalización (figura IV.66), o bien cristalización de estas fases cristalinas a partir de imperfecciones en la superficie de la frita, como puede ser el caso de grietas (figura IV.67). Este hecho corrobora la teoría de que la cristalización de la anortita y celsiana tiene lugar a través de un mecanismo de nucleación heterogénea.



**Figura IV.66.** Micrografía donde se observa la cristalización en forma radial de cristales de anortita y celsiana a partir de núcleos de espinela.



**Figura IV.67.** *Cristalización de la anortita y celsiana, empleando como germen de cristalización una grieta de la superficie de la frita.*

### IV.3.3. PROPIEDADES DEL PRODUCTO FINAL.

Una vez se tienen las piezas esmaltadas cocidas, se procede a la caracterización de las propiedades del producto final, según las diferentes normativas vigentes al respecto. Se ha hecho especial hincapié en la determinación de las propiedades mecánicas que confiere el esmalte al producto de gres porcelánico. En la tabla IV.II se detallan las propiedades obtenidas con el esmalte desarrollado con la frita con alto contenido en fundentes, y que ha servido para el estudio previamente mostrado.

**Tabla IV.II.** Medida de las propiedades mecánicas de la baldosa esmaltada con el esmalte vitrocerámico de espinela con alto contenido en fundentes.

<b>Microdureza Vickers (Kg/mm<sup>2</sup>)</b>	1325 ± 42
<b>Dureza Mohs (UNE 67-101)</b>	8
<b>Resistencia a la abrasión (ISO 10545-7)</b>	PEI Clase V
<b>Resistencia a las manchas (UNE 67-122/85)</b>	Clase 1
<b>Resistencia a los ácidos (ISO 10545-13)</b>	Clase AA

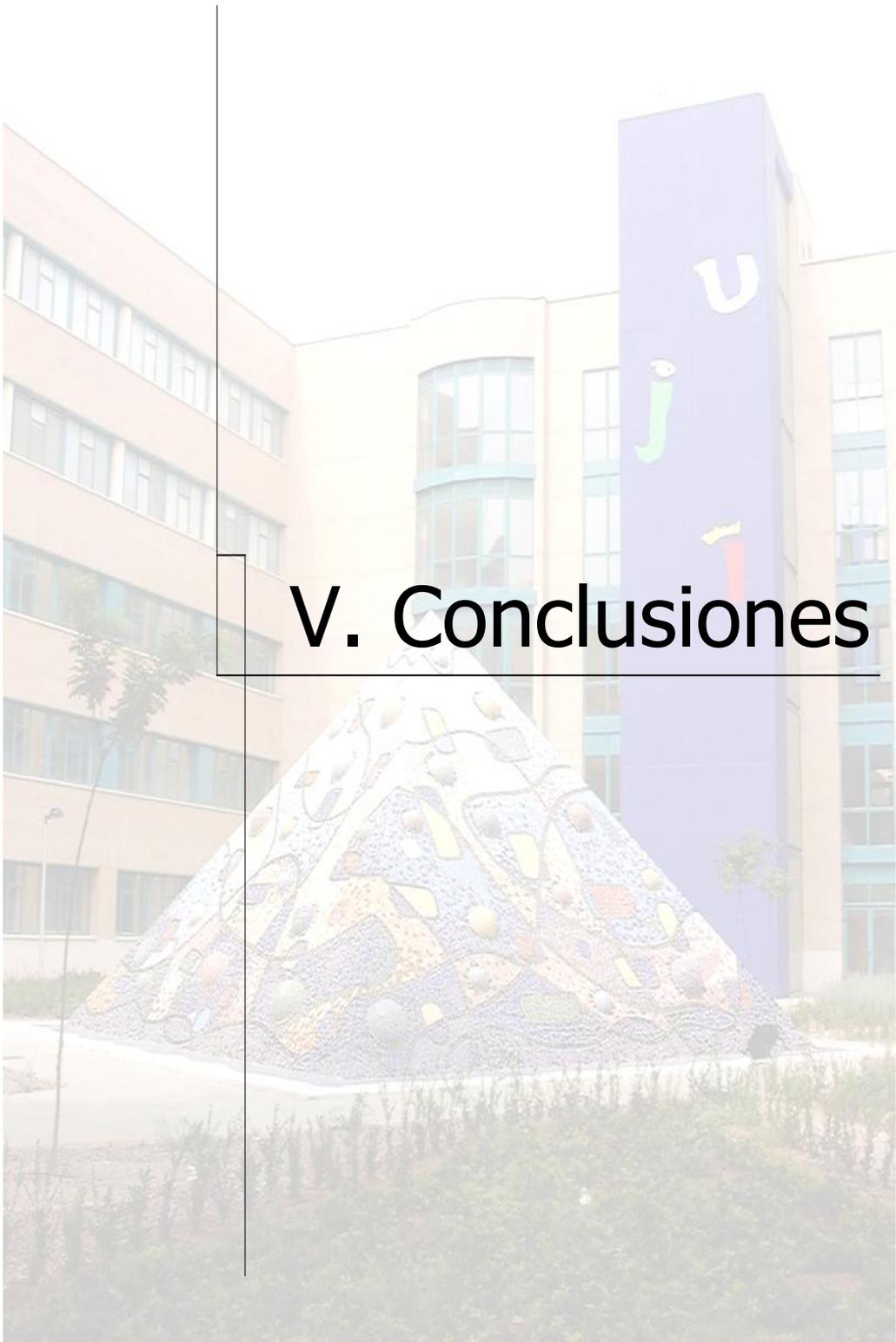
Es interesante hacer notar que las clasificaciones obtenidas dentro de los apartados de resistencia a la abrasión, manchas y ácidos, son las máximas contempladas por las normativas vigentes al respecto.

En cuanto a la capacidad decorativa, los esmaltes vitrocerámicos desarrollados, presentan una opacidad homogénea en toda la superficie, y un índice de blancura comprendido entre 60 y 70%. Un esmalte blanco de circonio, que son los blancos referencia dentro del sector cerámico, tiene un índice de blancura del 73%. Por lo tanto, se ha conseguido desarrollar un esmalte opaco con un índice de blancura muy similar a los empleados como referencia, sin recurrir a la introducción de ZrO<sub>2</sub> en la composición del mismo.

## IV.4. Bibliografía.

- [92] F.M.Labajos, V.Rives "Thermal Evolution of Chromium(III) Ions in Hydrotalcite-like Compounds" *Inorg.Chem.* **35**, pp.5313-5318 (1996)
- [93] C.K.Jørgensen, *Adv.Chem.Phys* **5** pp.33 (1963) (citado en [94])
- [94] M.del Arco, V.Rives, R.Trujillano, P.Malet "Thermal behaviour of Zn-Cr layered double hydroxides with hydrotalcite-like structures containing carbonate or decavanadate" *J.Mater.Chem.* **6**(8), pp.1419-1428 (1996)
- [95] W.Vögel, W.Höland "Nucleation and crystallization kinetics of an MgO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub> base glass with various dopants" *Adv. Ceram. Vol.4 Nucleation and Crystallization in Glasses*. Ed. American Ceramic Society, Ohio (USA) (1982).





## V. Conclusiones



## **V. CONCLUSIONES**

El trabajo realizado en la elaboración de la presente Tesis Doctoral, deja abiertas numerosas líneas de investigación en cuanto al desarrollo de nuevos pigmentos cerámicos mediante el empleo de precursores tipo hidrotalcita, y al desarrollo de una nueva familia de esmaltes de naturaleza vitrocerámica para la mejora de las propiedades de las baldosas cerámicas.

A continuación, se enumerarán las conclusiones más relevantes obtenidas tras la elaboración de la Tesis Doctoral, de acuerdo con los objetivos planteados.

## V. 1. CONCLUSIONES CONCRETAS.

Las principales conclusiones extraídas sobre el estudio realizado, son:

### Ruta cerámica

- Mediante la ruta cerámica, se consiguen obtener compuestos tipo  $\text{MAl}_2\text{O}_4$  mediante la introducción de  $\text{B}_2\text{O}_3$  como agente mineralizador en la síntesis.
- La introducción de otros agentes fundentes, como el bórax o el  $\text{Li}_2\text{CO}_3$ , no genera unos resultados tan satisfactorios como la introducción de  $\text{B}_2\text{O}_3$  en las composiciones de partida.
- Dependiendo del catión divalente con el que se realiza la síntesis, las condiciones óptimas de obtención de la espinela correspondiente varían.
- Para el caso de la espinela  $\text{MgAl}_2\text{O}_4$ , es necesario recurrir a la introducción de un 10% de  $\text{B}_2\text{O}_3$  y someterlo a  $1250^\circ\text{C}/1\text{hora}$ .
- La espinela  $\text{CoAl}_2\text{O}_4$ , se obtiene con la adición de un 3% de  $\text{B}_2\text{O}_3$  y calcinando a  $1250^\circ\text{C}$  sin tiempo de retención.
- La espinela  $\text{NiAl}_2\text{O}_4$  no se puede obtener como fase única, ya que siempre aparece como fase secundaria el  $\text{NiO}$ .
- Por último, la espinela  $\text{ZnAl}_2\text{O}_4$  se puede obtener mediante la introducción de un 7.5% de  $\text{B}_2\text{O}_3$  y calcinando la muestra a  $1000^\circ\text{C}/1\text{hora}$ .

*Precursores tipo hidrotalcita.*

- La relación M:Al para la síntesis de compuestos tipo hidrotalcita puede ser inferior a la 2:1, establecida por la bibliografía como límite para la obtención de este tipo de compuestos, si bien en relaciones inferiores, el grado de desarrollo de la fase tipo hidrotalcita es muy bajo.
- El pH de síntesis de los compuestos tipo hidrotalcita influye notablemente en el grado de formación de la fase tipo hidrotalcita. Es necesario realizar la síntesis al pH de precipitación del hidróxido del metal correspondiente, para que se forme esta fase.
- En el caso del sistema con Mg, debido a que el pH de precipitación del  $Mg(OH)_2$  es 9.5, se tiene la formación conjunta de la fase hidrotalcita y bayerita ( $Al(OH)_3$ ). En el resto de casos, el pH de precipitación del  $M(OH)_2$  correspondiente es inferior, y por lo tanto la formación de la bayerita no está tan favorecida.
- La variación introducida con respecto a la síntesis tradicional de compuestos tipo hidrotalcita, en cuanto a la fuente de  $CO_3^{2-}$  ( $(NH_4)_2CO_3$  en lugar de  $Na_2CO_3$ ), así como agente basificante ( $NH_3$  en lugar de  $NaOH$ ) es correcta. Esta nueva ruta de síntesis hace innecesario el proceso de lavado para eliminar  $Cl^-$ , ya que el  $NaCl$  no precipitará. En caso de precipitación del  $NH_4Cl$ , éste se descompone a temperaturas inferiores a los  $500^\circ C$ .
- La eliminación del  $Cl_2$ , se produce siempre a temperaturas inferiores a  $1200^\circ C$ , temperatura a la que se aplicarán estos compuestos en la industria cerámica, y por lo tanto no habrá problemas de posibles contaminaciones.
- Es posible la formación de espinela  $MAI_2O_4$  a partir del precursor tipo hidrotalcita correspondiente a partir de temperaturas de  $500^\circ C$  sin tiempo de retención, y sin la necesidad de introducir agentes mineralizadores como ocurría en el caso de la ruta cerámica.

- La sustitución de Al(III) por Cr(III), muestra como se puede variar el color de las espinelas desarrolladas en cada caso, debido a la introducción del Cr(III) en un entorno octaédrico, que genera el desdoblamiento de su estado fundamental en tres estados, permitiendo transiciones electrónicas, responsables de generar color.
- Cuando la sustitución de Al(III) por Cr(III) es total, no se forma el precursor tipo hidrotalcita, pero sí que se obtiene la espinela  $M\text{Cr}_2\text{O}_4$ , de color verde a temperaturas relativamente bajas en comparación con la ruta cerámica.

#### *Esmalte vitrocerámico de espinela.*

- Se ha conseguido desarrollar un sistema vítreo (frita) capaz de generar la desvitrificación de espinela, anortita y celsiana al someterlo a un ciclo de cocción de pavimento cerámico industrial (temperatura máxima de cocción de  $1200^\circ\text{C}$  durante 5 minutos de retención).
- Se ha modulado la composición de una frita mediante la introducción de diferentes agentes fundentes, que permite variar el intervalo de fusión del esmalte y adaptarlo a diferentes ciclos de calcinación.
- Los coeficientes de dilatación de los esmaltes desarrollados, permiten su adecuación en soportes de gres porcelánico, sin que se presenten defectos de doblado de piezas.
- El mecanismo de desvitrificación que tiene lugar en el sistema vítreo transcurre a través de un proceso de nucleación homogénea para la espinela, y un proceso de nucleación heterogénea para la anortita y celsiana.
- La cristalización de espinela, anortita y celsiana, permite la obtención de un esmalte blanco, de apariencia similar a los esmaltes

blancos de circonio de referencia, pero sin recurrir a la introducción de este elemento en la composición de la frita.

- Las propiedades mecánicas de superficie del esmalte desarrollado, mejoran de una forma espectacular las correspondientes a los esmaltes tradicionales, permitiendo su aplicación en ambientes con elevada tendencia al desgaste.

## **V.2. CONCLUSIONES GENERALES.**

Las conclusiones que se pueden extraer a modo general, son:

- La aplicación de la metodología científica al desarrollo de nuevos materiales de aplicación a la industria cerámica, ha proporcionado muy buenos resultados, que están en proceso de patente de explotación.
- Se ha demostrado como se puede rebajar la temperatura de síntesis de espinelas, mediante un proceso simple y económico, sin necesidad de recurrir a metodologías de síntesis complejas y que requieran usos de condiciones especiales y reactivos caros.
- El empleo de precursores tipo hidrotalcita para la obtención de compuestos tipo espinela, puede aplicarse a la industria de pigmentos cerámicos, lo que supondría una reducción de costes energéticos en el proceso de síntesis, así como la eliminación total de agentes mineralizadores, con la consiguiente ventaja medioambiental que supone. Todo ello sin que el proceso de síntesis suponga una modificación de las infraestructuras actuales de la industria.

- Mediante el diseño de nuevos compuestos con estructura espinela, se puede generar una gama de pigmentos que abarque todo el espectro, dotando a la industria de pigmentos cerámicos de nuevas gamas de colores.
- El desarrollo de esmaltes de naturaleza vitrocerámica, abre una nueva etapa en la obtención de materiales cerámicos con propiedades mecánicas mejoradas, y que hace su empleo muy interesante en el caso de aplicaciones en ambientes de tráfico elevado.
- Las espinelas, además de las múltiples aplicaciones que tienen, presentan una gama de materiales aplicables en la industria cerámica que generan propiedades de interés dentro de este sector.