

## SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DEL SISTEMA CaO - MgO

A. Garrido-Schaeffer, M. Cesare-Coral, N. Ale-Borja

Universidad Nacional Mayor de San Marcos - Facultad de Química e Ingeniería Química

Av. Venezuela s/n - Ciudad Universitaria Lima-PERU

**Abstract :** In the present work are synthesized a series of oxides of the system of MgO/CaO, with different proportions in the cations, by the method of coprecipitation of Rao on carbonates precursors and their subsequent calcination to 1173 °K. The carbonates precursors as the final oxides were analyzed by X Ray Fluorescence, Atomic Absorption and Neutronic Activation. The identification of the different crystalline phases are realized by X-rays Diffraction and the presence of adsorbates carbonates species by Fourier Transformed Infrared Spectroscopy.

**Keywords :** Oxides, Oxides System MgO - CaO.

**Resumen :** En el presente trabajo se sintetizan una serie de óxidos del sistema de MgO/CaO, con diferentes proporciones en los cationes, por el método de coprecipitación de Rao de carbonatos precursores y su posterior calcinación a 1173 °K. Los carbonatos precursores como los óxidos finales se analizaron por Fluorescencia de Rayos X, Absorción Atómica y Activación Neutrónica para un análisis elemental. La identificación de las distintas fases cristalinas se realizó por difracción de rayos X y la presencia de especies carbonatos adsorbidas por espectroscopia infrarroja con transformada de Fourier.

**Palabras Clave :** Oxidos, Sistema óxidos MgO - CaO.

### INTRODUCCION

El estudio de los sistemas de óxidos de magnesio y calcio es de mucho interés en la actualidad debido a sus propiedades básicas, las cuales son usadas para la formulación de nuevos catalizadores. Por ejemplo, en la reacción de acoplamiento oxidativo de metano, los óxidos de metales alcalinotérreos se presentan como los mejores en rendimiento, presumiblemente asociados a las características básicas de su superficie y al papel que jugaría la formación de carbonatos relativamente estables incluso a las temperaturas del proceso (973 -1173 °K). Además, se han reportado en algunos casos efectos de sinergia en la mezcla de estos tipos de óxidos, así como también en óxidos promovidos con metales alcalinos.

### PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

Se prepararon las soluciones de nitrato de Calcio y Magnesio 0.1 molar con las siguientes relaciones atómicas de Mg/(Mg+Ca) de 1.00, 0.75, 0.50, 0.25 y 0.00. Luego se preparó la solución de bicarbonato de sodio 1N. Esta solución es calentada en baño María, a temperatura constante, siendo la temperatura de calentamiento 353 °K, se hace burbujear dióxido de carbono sobre ella, constantemente. Luego se adicionó sobre esta, la solución

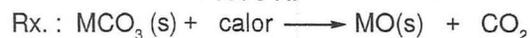
acuosa 0.5M de nitratos de los metales alcalinotérreos (Mg<sup>2+</sup> y Ca<sup>2+</sup>), gota a gota, agitando vigorosamente. La precipitación de los carbonatos se realizó a condiciones de laboratorio. Siendo la Reacción general:



Donde : M = Mg o Ca.

Se filtra y lava el precipitado rápidamente para eliminar otros elementos como el sodio que puede estar retenido en el propio precipitado. Este precipitado se seca en estufa por espacio de 4 horas, la muestra obtenida se denomina precursor de catalizadores. Los precursores obtenidos pueden ser carbonatos de Mg/Ca o carbonatos mixtos, según la concentración de los iones metálicos presentes en las muestras. Estos precursores secos se calcinan a 1073 K, siendo el tiempo de calcinación 5 horas, obteniéndose el catalizador (MO).

1073 K.



El análisis elemental cualitativo se llevó a cabo por Fluorescencia de Rayos X (FRX) en el Instituto Peruano de Energía Nuclear utilizando un analizador multicanal (PCA-II Nucleus) y una fuente de irradiación de Cd-109.

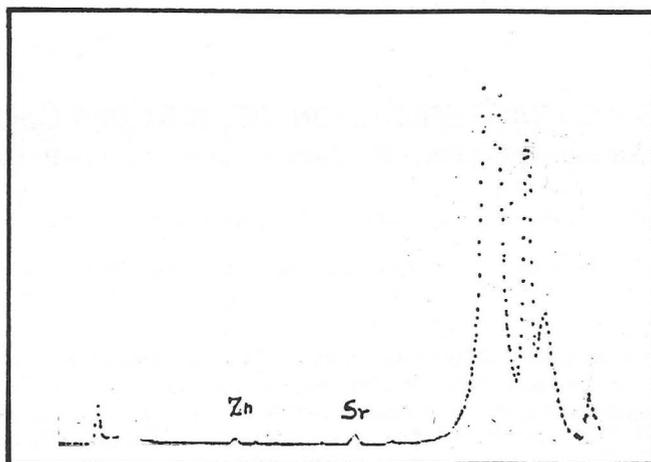


Figura 1(a): Espectros de Fluorescencia de Rayos X del óxido 1,00 Mg.

La presencia de las fases presentes, tanto de precursores carbonatos como de los catalizadores finales, se determinó por Difracción de Rayos X (DRX), en el Instituto Geológico, Minero y Metalúrgico, utilizando un difractómetro TUR-M62 provisto de un tubo de irradiación de Cobre y a una velocidad angular de 1 grado/min.

La naturaleza de las especies adsorbidas en la superficie de los óxidos, en especial de los carbonatos, se determinó por Espectroscopia Infrarroja de Transformada de Fourier (FTIR) por el método de Reflectancia, en la Unidad de Servicios de Análisis Químicos de la Facultad de Química de la UNMSM, para lo cual se utilizó un Espectrómetro Nicolet Impact 450. Se realizó el análisis elemental cuantitativo por el método de Activación Neutrónica en las instalaciones de la Unidad de Química Nuclear y analítica del Centro Nuclear Racso. La fuente utilizada fue el reactor RP-10 del Centro Nuclear.

Se realizó el análisis elemental cuantitativo por el método de Absorción Atómica en un

espectrofotómetro de Absorción Atómica modelo Thermo Jarry AHS 1600 utilizando una lampara de cátodo hueco.

## RESULTADOS

La **Figura 1** muestran los espectros de FRX para las muestras de MgO y CaO monocatónicas. Como se observa, sólo aparece el pico de Calcio debido a que el Magnesio se encuentra fuera de los límites de detección del sistema empleado. En las muestras con relaciones atómicas intermedias se observa un aumento relativo de los picos del calcio conforme aumenta el contenido de éste en el catalizador, en comparación con la señal debida a la fuente **Figura 2**.

En todas las muestras que contienen calcio se presentan picos de Zinc y Estroncio a nivel de trazas.

Los difractogramas siguientes mostrados en la **Figura 2(a)**, corresponden a los precursores carbonatos, estos son muy claros y presentan una buena relación señal/ruido.

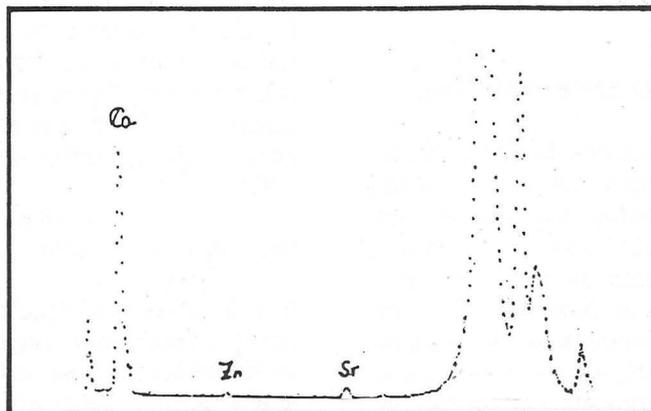


Figura 1(b): Espectros de Fluorescencia de Rayos X del óxido 1,00 Ca.

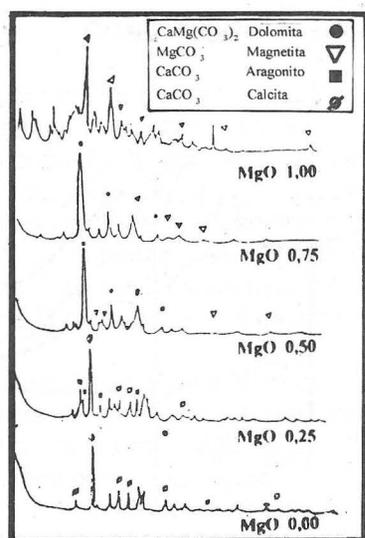


Figura 2(a): Difractograma de Rayos X de los carbonatos precursore s.

La Figura 2(b), muestran los difractogramas obtenidos para a los óxidos.

La Figura 3 muestra los espectros infrarrojos obtenidos para los diferentes catalizadores. En ella se pueden observar bandas ubicadas aproximadamente a los 668, 876-882, 976, 1071-1084, 1420, 1467, 1635 y 1776-1789  $\text{cm}^{-1}$ . Los desplazamientos de algunas de las bandas tienen una aparente correlación con el contenido de los cationes en el catalizador (4).

En la Tabla 1 se observan los resultados de absorción atómica y en la Tabla 2 los resultados de Activación Neutrónica.

Tabla 1: Resultados Absorción Atómica de los catalizadores (% molar).

Mg/(Mg + Ca)	%Mg	%Ca
1.00	0.99	0.00
0.75	0.65	0.34
0.50	0.59	0.41
0.25	0.17	0.83
0.00	0.00	0.99

Tabla 2: Resultados de Activación Neutrónica de los catalizadores

Mg/(Mg + Ca)	%Mg	%Ca
1.00	0.93	0.00
0.75	0.72	0.25
0.50	0.47	0.24
0.25	0.25	0.74
0.00	0.0	0.98

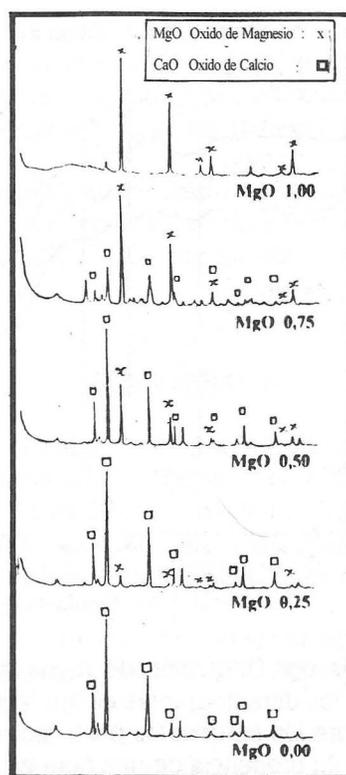


Figura 2b. Difractograma de Rayos X de los carbonatos precursore s

## DISCUSIÓN DE RESULTADOS

Los resultados obtenidos de los diferentes análisis para la caracterización de los catalizadores son los siguientes: El análisis químico elemental por Espectroscopia de Fluorescencia de Rayos X (FRX), nos proporcionan un análisis cualitativo, que si bien es superficial, es extrapolable a toda la masa de la muestra, ya que ésta es, en todos los casos, un catalizador másico que se encontraba en polvo durante el análisis. Los resultados coinciden con el nivel de pureza de los reactivos empleados y si bien no se ha podido detectar la señal del magnesio, debido a que la fuente utilizada no es la apropiada, se descarta la presencia de otros metales alcalinotérreos en una cantidad apreciable. Zn y Sr aparecen sólo en trazas (5). En todos los casos se aprecian picos propios de la fuente (Cd - 109). La intensidad de los picos varía de acuerdo a la proporción de los metales en la muestra (6).

Los resultados del análisis elemental cuantitativo dan valores cercanos a los nominales, es decir a la relación atómica deseada. Los resultados de Absorción atómica difieren con los de activación Neutrónica debido a las limitaciones del primer método para metales como el calcio.

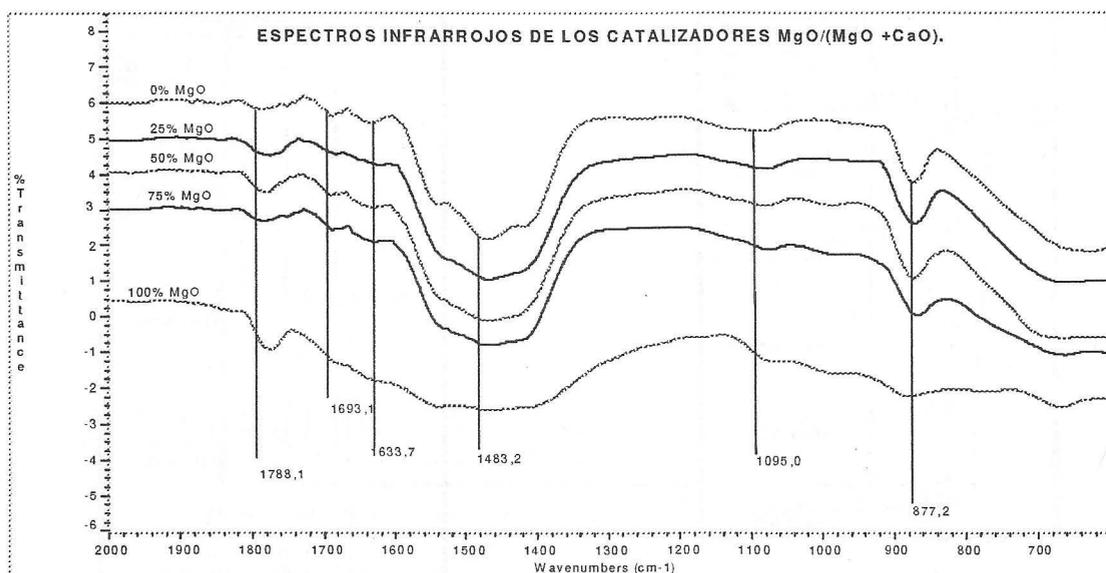


Figura 3: Espectros infrarrojos del sistema de óxidos.

El Análisis por Difracción de rayos X nos muestran los difractogramas de las fases obtenidos para los carbonatos precursores, observando la presencia de una fase carbonato bicatiónica, el carbonato doble de calcio y magnesio con estructura dolomita,  $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$ , en las muestras con relación 0.75 y 0.50 en Magnesio. Se descarta en los carbonatos precursores intermedios la presencia de otro carbonato doble, la Huntita ( $\text{CaMg}_3(\text{CO}_3)_4$ ) (9).

Los difractogramas de los óxidos, obtenidos por calcinación de los carbonatos precursores a 1073 K, una temperatura mayor a la de su descomposición, muestran los picos esperados de los óxidos alcalinotérreos. En ningún caso se observa la presencia de fases carbonatos en la masa de los óxidos (10).

El análisis por Espectroscopía Infrarroja de los catalizadores nos revela la presencia de bandas de vibración de carbonatos superficiales lo cual puede explicarse por las propiedades fuertemente básicas de los óxidos de Mg y Ca propio de los metales alcalino térreos, los cuales se carbonatan fácilmente con el dióxido de carbono del ambiente (1).

Observamos en los 5 espectros IR de los catalizadores una banda muy intensa, así como muy bien definida y ancha ubicada con máximos entre los 1400 y 1477  $\text{cm}^{-1}$ , correspondiente al modo de vibración  $\nu_3$  de estrechez simétrica y asimétrica, esta banda se encuentra desdoblada en un rango de 100  $\text{cm}^{-1}$  que nos indica la presencia de carbonatos monodentados coordinados a iones calcio (2). La banda correspondiente al modo de vibración  $\nu_4$ , a 668  $\text{cm}^{-1}$  aproximadamente, se observa claramente para los catalizadores con

mayor contenido de Mg, para los catalizadores con menor contenido de calcio esta se encuentra no muy bien definida apareciendo ligeramente desplazada hacia 650  $\text{cm}^{-1}$ . Esto correspondería a los carbonatos sobre los iones Mg y Ca (7).

A 877  $\text{cm}^{-1}$  se presenta una banda bien definida e intensa en los catalizadores con mayor contenido de calcio, correspondiente al modo de vibración  $\nu_2$ . La misma banda se encuentra desplazada hacia los 882  $\text{cm}^{-1}$  en las muestras con mayor contenido de Magnesio. El modo de vibración  $\nu_1$ , ubicada a 1095  $\text{cm}^{-1}$  corresponde a una vibración simétrica del ion  $\text{CO}_3^{2-}$  libre normalmente invisible en el Infrarrojo pero activo en Raman, sin embargo la formación del ion  $\text{CO}_3^{2-}$  superficial ligado al metal hace que esta vibración sea asimétrica y por lo tanto visible y desplazada ligeramente de su valor habitual 1063  $\text{cm}^{-1}$  (3) En este caso se presenta ubicado entre los 1075  $\text{cm}^{-1}$  para las muestras con mayor contenido de Magnesio y a 1090  $\text{cm}^{-1}$  en los de mayor contenido de Calcio.

Las bandas que se aprecian alrededor de los 1775-1789  $\text{cm}^{-1}$ , corresponden a multifotones productos de las vibraciones  $\nu_1 + \nu_4$  del carbonato, y que corresponderían la de 1783  $\text{cm}^{-1}$  al carbonato sobre Calcio y la de 1776  $\text{cm}^{-1}$  a la del carbonato sobre Magnesio. En este caso se puede deducir dos centros de adsorción de dióxido de carbono, muy claramente definidos para el Mg y el Ca.

La banda a 1633  $\text{cm}^{-1}$  proveniente de la interacción entre el  $\text{CO}_2$  y los grupos hidroxilos de la superficie del MgO y del CaO, pero no se han reportado evidencia en el infrarrojo de la presencia de grupos hidroxilos sobre la superficie de los catalizadores (2).

## CONCLUSIONES

Por el método de Fluorescencia de Rayos X, observamos la presencia de trazas de Zn y Sr. La pequeña proporción de elementos extraños está de acuerdo con la pureza de los reactivos empleados, Podemos comprobar que los reactivos empleados no presentan impurezas mayores, descartando con estos resultados la presencia de otros metales.

Por Difracción de Rayos X no se observa la presencia de carbonatos superficiales en la superficie del sistema MgO - CaO. La presencia únicamente de fases óxidos, muestra que se obtuvo una adecuada descomposición de las sales utilizadas en la preparación del sistema MgO - CaO por el método de coprecipitación. Debido a la naturaleza del sistema MgO-CaO que es altamente básico, adsorbe CO<sub>2</sub> del ambiente formando carbonatos superficiales, lo cual se pudo comprobar por la Técnica de Espectroscopia Infrarroja de Transformada de Fourier. Observamos que una mayor exposición al ambiente permite una mayor formación de especies carbonato en la superficie del sistema, la basicidad del sistema aumenta con el contenido de óxido de calcio en este (1).

Se concluye que los óxidos al ser expuestos al ambiente, el CO<sub>2</sub> reacciona con la superficie del catalizador para formar especies carbonatos superficiales, observables por IR a 1400 y 1490 cm<sup>-1</sup> para los óxidos con mayor contenido de magnesio y para los de mayor contenido de calcio a 1424 - 1455 cm<sup>-1</sup>(1).

Los resultados muestran pequeños desplazamientos desde los valores teóricos mostrados en la tabla debido a la adsorción química del carbonato. Así para el óxido de calcio muestran que el modo de vibración  $\nu_2$ , se encuentra desplazado en un pico ubicado a 877,2 cm<sup>-1</sup>, mientras que el modo de vibración  $\nu_1$ ,

visible en Raman se detecta ahora en IR. Debido a la falta de simetría del grupo ocasionado por la adsorción que se encuentra además desplazado sobre los 1095 cm<sup>-1</sup>(1).

**Agradecimiento:** Nuestro agradecimiento al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología del Perú (CONCYTEC), por su apoyo económico.

## BIBLIOGRAFIA

- (1) R. PHILIPP, K. OMATA, A. AOKI, K. FUJIMOTO; *J. Catal.*, **134**, 422 (1992).
- (2) Y. FUKUDA, K. TANABE, *Chem. Soc. Bull. of Japan.*, **46**, 1616 (1973).
- (3) G. BUSCA, V. LORENZELLI, *Materials Chemistry*, 89 (1982).
- (4) W.B. WHITE, *The Infrared Spectra Of Minerals. Mineral. Soc. Monograph.*, **4**, 258 (1974).
- (5) L. DE PABLO-GALAN, P. ALTUZAR - CUELLO, *Inst. Geología*, **8** (1), 100 (1989).
- (6) P. OLIVERA DE LESCANO, *Guía de Laboratorio de Análisis por Fluorescencia de Rayos X*, Instituto Peruano de Energía Nuclear, p. 25, 1994, Lima-Perú.
- (7) K. A. MARTIN, *Recent Advances in Near-Infrared Reflectance Spectroscopy*, Chicago p. 45, 1992.
- (8) C. S. HURLBUT JR., *Manual de Mineralogía de Dana*, 4ta. Edición, p. 315, 1986.
- (9) D. J. YUSÁ, *FRX*, p. 24, 1996.
- (10) J. AMIGÓ, J.L. BRIANSÓ, M.C. BRIANSÓ, R. COY-YLL, J.S. HUGUET, *Cristalografía*; Editorial Rueda Madrid - España, p. 143, 1981.
- (11) A.D. SKOOG, D.M. WEST, *Análisis Instrumental*, Edit. Interamericana, México. p. 362, 1995.
- (12) I. HISHIDA, A. ISHITANI, *Catal.Lett.*, **4**, 241(1990).