

Efecto catalítico de las microondas en la producción de $MgAl_2O_4$

Juan A. Aguilar Garib, Zarel Valdez Nava*

Abstract

The $MgAl_2O_4$ spinel production was taken in this work for performing a realistic comparison to seek for arguments related with "catalytic effects" that are often attributed to microwave processing. The tests were conducted at $1200^\circ C$ and it was confirmed that temperature measurements were reliable in order to accept that processes conducted both conventionally and under a microwave field were at the same temperature. Tests at $2000^\circ C$ were also carried out for calculating the activation energy and give kinetic parameters. The results showed that there are differences in the reaction rates between the processes, yet they are far from the commonly reported increments.

Palabras clave: Catalytic, effects, spinel, kinetic, microwave.

INTRODUCCIÓN

Desde hace algunos años se han reportado «efectos catalíticos» de las microondas durante el procesamiento de materiales utilizando este método como medio para suministrar energía. Existen muchos reportes que muestran evidencia de mejora de materiales sinterizados, e incluso se menciona una reducción en la temperatura de sinterización,^{1,2} incremento en la rapidez de reacción³⁻⁸ y reducción de la energía de activación.^{1,3-5}

Por ejemplo, para el caso de alúmina, los investigadores de Oak Ridge National Laboratory realizaron una serie de experimentos comparativos entre las maneras de suministrar energía.³ Las energías de activación que ellos reportan son de 160 KJmol^{-1} para el caso del sinterizado mediante microondas y 575 KJmol^{-1} para el caso convencional. Por otra parte para el crecimiento de cristales reportan 480 KJmol^{-1} y 590 KJmol^{-1} para los casos de microondas y convencional respectivamente.



El conjunto que se observa en esta imagen consiste en un crisol rodeado de material aislante que se encuentra dentro de un horno de microondas. La parte más brillante, localizada al centro, corresponde a la parte del crisol que alcanzó más de $1200^\circ C$.

En otro ejemplo, Boch⁸ sugiere que las microondas reducen la temperatura de procesamiento de la mulita y del titanato de aluminio en hasta $100^\circ C$ comparado con el proceso convencional.

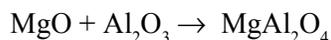
En la FIME se han desarrollado diversos trabajos relacionados con la obtención de espinel $MgAl_2O_4$ mediante microondas⁹ y se desea conocer si en este caso las microondas además de proporcionar la energía al proceso también tiene la capacidad de favorecer la reacción.

Dado lo anterior, el objetivo de este trabajo fue evaluar si las microondas tienen «efecto catalítico» en la formación de espinel $MgAl_2O_4$ a partir de MgO y Al_2O_3 , tratando de igualar las condiciones de temperatura entre los procesos convencional y por microondas para llevar a cabo una comparación realista.

* Programa de Doctorado en Ingeniería de Materiales FIME-UANL.

PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

Mezclas equimolares de MgO y Al_2O_3 (20 gr) fueron colocadas en un crisol de alúmina para llevar a cabo la siguiente reacción a $1200^\circ C$:



Se realizaron dos tipos de prueba, la primera de ellas consistió en calentamiento convencional en un horno de resistencia eléctrica, la temperatura fue tomada directamente con un termopar tipo K insertado dentro de la mezcla. En este caso el crisol se colocó simplemente dentro del horno a una temperatura pre-determinada. En el segundo tipo, la mezcla se calentó dentro de una cavidad multimodo con microondas a 2.45GHz y una potencia nominal de 800Watts. Aquí también se utilizó un termopar de la misma clase siguiendo las recomendaciones surgidas de la experiencia previa.

Una diferencia entre los dos tipos de pruebas, además de la obvia, es que en el caso de las microondas se utilizó un lecho de grafito como auxiliar térmico para llevar los reactivos desde la temperatura ambiente hasta $500^\circ C$, que es la temperatura a la que son capaces de absorber energía.

También para este caso el crisol estaba aislado con fibra cerámica para disminuir las pérdidas de calor y propiciar la uniformidad térmica dentro de la mezcla.

El control de temperatura se llevó a cabo mediante un sistema de encendido/apagado que se retroalimentaba de la señal del termopar.

Dado el tipo de control utilizado y la complejidad con la que el sistema responde a las microondas, se hicieron coincidir, al menos en el intervalo de temperatura en que las reacciones pueden tener lugar, (arriba de $600^\circ C$), las temperaturas de las pruebas convencionales y mediante microondas. Adicionalmente se llevaron a cabo pruebas con microondas que alcanzaron los $2000^\circ C$, en este caso la temperatura se autocontroló debido al balance

entre el suministro de energía y las pérdidas del propio sistema crisol-mezcla.

El tiempo de exposición fue variado con la finalidad de poder construir curvas cinéticas. Se tomó una porción del material obtenido de una zona localizada dentro de un centímetro alrededor del termopar y se caracterizaron mediante difracción de rayos X. Se llevó a cabo una calibración cuidadosa de manera que se pudo determinar la cantidad de espinel presente.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Confiabilidad de los termopares

La figura 1 muestra el registro de temperatura de las pruebas, ya que es necesario para llevar a cabo una comparación realista entre los métodos de calentamiento.

Una manera de estar seguros de las mediciones de temperatura cuando se utilizan microondas es observando las curvas de calentamiento en los momentos en los que el control de temperatura enciende o apaga. En el recuadro de la figura 1 se aprecia la conti-

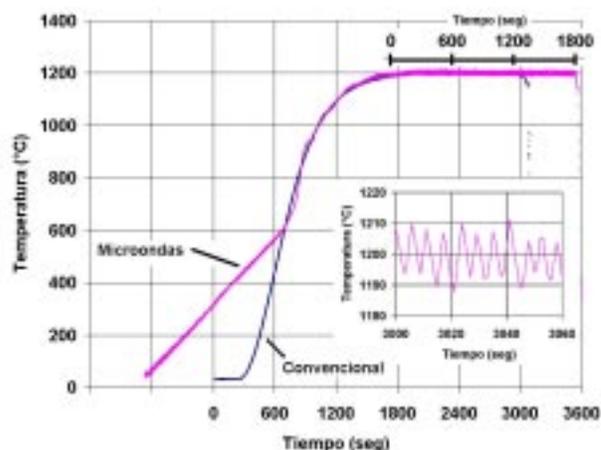


Fig.1. Curvas de calentamiento mediante microondas y convencional en un horno de resistencias. Esta prueba de microondas duró 30 minutos a partir de que se llegó a la temperatura de $1200^\circ C$. El recuadro es una ampliación de la curva de calentamiento mediante microondas.

nuidad (sin sobresaltos) que hay en la curva de calentamiento durante los ciclos de encendido y apagado del controlador.

Este comportamiento pone en evidencia que el termopar es capaz de registrar la temperatura del medio en contacto con él. Dado que la alúmina no absorbe energía de manera significativa a temperaturas por debajo de los 600°C^{10} , resulta difícil tener un control real por debajo de esta temperatura.

La cinética de reacción

Una vez que se ha confirmado que la medición de temperatura es confiable se procede a observar el aspecto cinético.

Aceptando que el proceso es de naturaleza difusional¹¹ y que sigue la expresión:

$$R^2 = 2kt \tag{1}$$

En donde R es la fracción molar de espinel MgAl_2O_4 formado, k es la constante de reacción y t es el tiempo.

Entonces se puede graficar R^2 contra el tiempo nominal de prueba, como lo muestran las figuras 2 y 3.

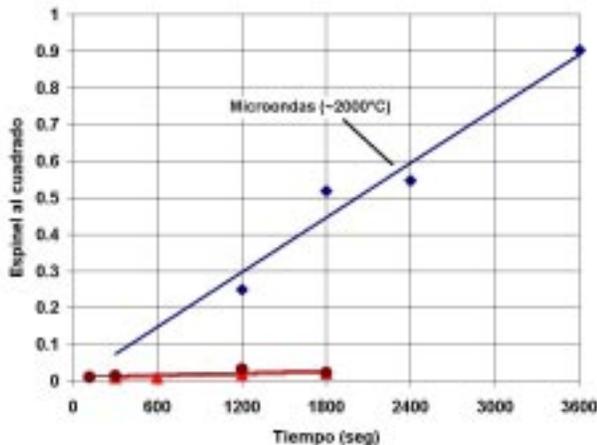


Fig. 2. Resultados experimentales y regresiones parabólicas para las diferentes pruebas. Fracción molar de espinel formado al cuadrado contra tiempo.

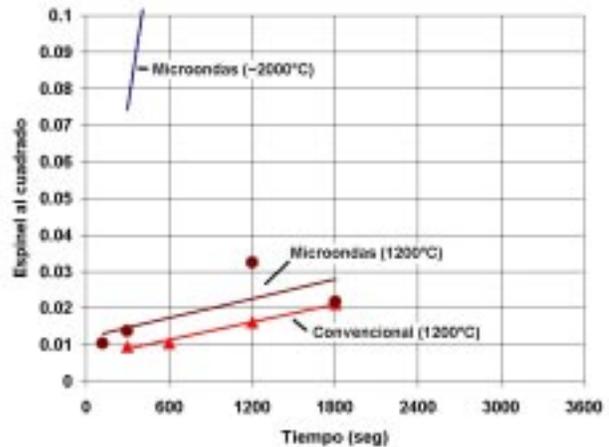


Fig.3. Ampliación de la Figura 2 sobre las pruebas llevadas a cabo a 1200°C . Fracción molar de espinel formado al cuadrado contra tiempo.

El valor de la pendiente representa $2k$, en la Tabla I se presenta el valor de k y tal como se espera, la ordenada al origen no puede ser nula porque el tiempo de prueba se empieza a contar a partir del momento en que la mezcla alcanza los 1200°C y puede haberse presentado formación de espinel al llegar a este punto.

Se puede observar que los valores de k son prácticamente los mismos para ambos procesos a 1200°C

Tabla I. Constantes de reacción en las diferentes condiciones.

Prueba	$K(\text{seg}^{-1})$	Ordenada
Convencional (1200°C)	4.0763×10^{-6}	0.00640114
Microondas (1200°C)	4.41935×10^{-6}	0.01198263
Microondas (2000°C)	1.23855×10^{-4}	0

lo cual sugiere que las microondas no tienen influencia en el proceso, a reserva de la ordenada al origen, que puede estar relacionada con el hecho de que la mezcla calentada con microondas permaneció a mayor temperatura que el caso convencional antes de haber alcanzado el punto en que se empataran las curvas, tal como se mostró en la figura 1. De cualquier manera la diferencia se encuentra muy alejada de los incrementos en la rapidez de reacción de por lo menos tres veces que comúnmente se reportan.

No se esperaba que se presentara alguna diferencia que se pudiera atribuir a las historias térmicas por debajo de los 600°C , ya que se habían realizado pruebas a esta temperatura por 20 horas sin detectar formación de espinel. De hecho, al analizar los resultados en los que se estimó la energía de activación del proceso se corroboró la validez de esta consideración.

En la tabla I se observa además la k de reacción para el caso de procesamiento mediante microondas a 2000°C . La prueba se llevó a cabo sin control de temperatura y la rapidez de calentamiento fue de tres a cuatro veces mayor, por lo que el tiempo de prueba tiene mejor correspondencia. Esto se aprecia en el hecho de que de modo natural la regresión va al origen. La temperatura se estimó basándose en que la muestra exhibió fusión incipiente, lo que demuestra que en esos lugares la temperatura fue de al menos 2135°C , que corresponde al punto de fusión de este espinel.

Con esta prueba ya es posible calcular k como función de la temperatura siguiendo la expresión de Arrhenius:

$$k = Ae^{-Q/RT} \quad (2)$$

En donde T es la temperatura absoluta y utilizando los valores de k para las pruebas de microondas en la tabla I, el valor de Q/R es: -13949.64006 mientras que el de A es $0.0573092144 \text{ seg}^{-1}$.

Estos valores permiten decir que la fracción de

espinel que se tendría a 600°C en 20 horas es de 0.03, lo cual es inferior al límite de detección práctica de la técnica de difracción de rayos X y por lo tanto está de acuerdo con el caso en el que no se observó formación de espinel en ese tiempo.

Con los valores encontrados se construye una curva de grado de reacción formación del espinel contra tiempo que incluye la reacción que pudo ocurrir antes de llegar a la temperatura de 1200°C considerando toda la historia térmica.

La figura 4 muestra este cálculo, el tiempo cero está dado al inicio de la prueba y el aspecto interesante es que los valores de k calculados a partir de las pruebas mediante microondas permiten seguir perfectamente la reacción que se llevó a cabo de modo convencional a 1200°C (curva 1).

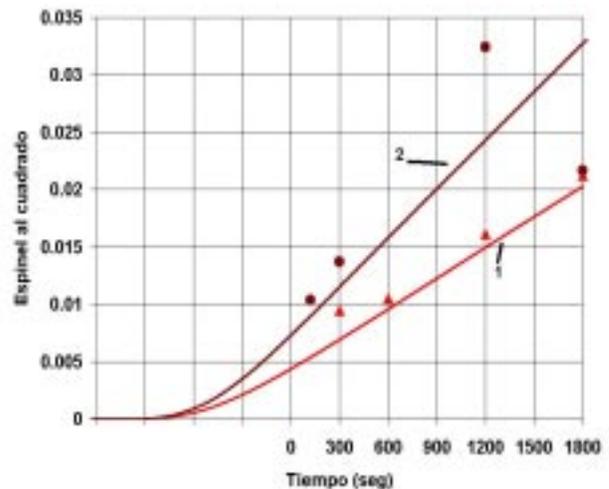


Fig.4. Gráfica de fracción molar de espinel formado al cuadrado contra tiempo de prueba. La curva 1 corresponde al cálculo del grado de reacción considerando toda la historia térmica y los valores de A y Q/R estimados en este trabajo. La curva 2 corresponde al mismo cálculo pero suponiendo que existe un sobre-calentamiento del 6.4%. Los círculos son las pruebas con microondas y los triángulos son las pruebas convencionales.

Esta figura es muy interesante porque a pesar de la sugerencia de que las microondas no favorecen la cinética de reacción, en esta gráfica se observa que los puntos obtenidos mediante microondas y sin considerar la gran dispersión de los datos, se encuentran arriba de los convencionales. Esto puede hacer pensar que se debió haber forzado la regresión al origen (y de paso forzando a que las cinéticas sean diferentes), esto obligaría a tener constantes de reacción diferentes, a saber $6.5095 \times 10^{-6} \text{ seg}^{-1}$ para el caso convencional y $8.7025 \times 10^{-6} \text{ seg}^{-1}$ para el caso de las microondas. Lo cual resuelve el asunto del que se ha llamado la atención en la figura 4. Sin embargo, al hacer esto no se está aceptando que al iniciar la prueba ya hay una fracción de la mezcla reaccionada, de manera que la curva de reacción obtenida no satisface ninguna de las pruebas en ninguna de las condiciones, por lo que se puede asegurar que ésta no es la respuesta.

Dado que los puntos con microondas siguen invitando a pensar que éstas en efecto favorecen la cinética y se sabe que el proceso en cuestión es térmicamente activado se decidió suponer que aunque el termopar es confiable era posible que hubiera un gran gradiente térmico dentro de la muestra que hiciera que la zona analizada hubiera estado sobre-calentada, se hizo un análisis y se encontró que un sobre-calentamiento del 6.4% era capaz de desplazar la cinética calculada hasta la curva 2 en la figura 4. Lo que es importante aquí es que tanto la curva 1 como la curva 2 están construidas con las mismas constantes ($Q/R=-13949.64006$ y $A=0.0573092144 \text{ seg}^{-1}$) la única diferencia es que para la curva 2 se da un sobre-calentamiento de 95 K (95°C) cuando se ha llegado a los 1473 K (1200°C). El 6.4% fue utilizado a lo largo de la evolución térmica de las pruebas mediante microondas.

Entonces es posible que cuando se dice que las microondas tienen «efectos catalíticos» en realidad estén involucrados factores térmicos. Esta situación no desacredita la actuación de los termopares, así como

el pirómetro óptico solo puede dar lecturas sobre lo que puede ver, el termopar solo lo puede hacer sobre lo que esté tocando directamente. Se debe considerar además que el espinel es un buen absorbedor de microondas y que mejora considerablemente esta capacidad cuando se le calienta a más de 500°C.¹² Debido a la cantidad de variables involucradas en el calentamiento mediante microondas, tales como el acomodo de los polvos, ubicación relativa del termopar, al patrón de formación del espinel y las diferentes cantidades presentes de éste en cada prueba, se tiene un proceso complejo en el que no se puede predecir el perfil térmico como se hace en el método convencional por simple transferencia de calor siguiendo la ley de Fourier. Sin embargo, si las microondas tuvieran un «efecto catalítico» para este caso sería mucho más evidente y todas estas condiciones no impedirían que se manifestara sin lugar a dudas.

CONCLUSIÓN

Considerando el objetivo de este trabajo que busca evaluar el posible “efecto catalítico” que pudieran tener las microondas en la reacción para obtención de espinel MgAl_2O_4 a partir de MgO y Al_2O_3 , se encuentra que suministrar la energía convencionalmente o por microondas es esencialmente lo mismo y que las variaciones que se observan no son de la magnitud que se reportan y pueden ser explicadas fácilmente a través de la consideración de aspectos térmicos. El único argumento que puede justificar un cambio de la energía de activación es un cambio del mecanismo gobernante del proceso. Tal cambio no es evidente en las condiciones en las que se desarrolló este trabajo. Se pone nuevamente en evidencia la importancia crucial que tiene el conocimiento de la temperatura o la consideración de la variación de ésta cuando se hacen análisis cinéticos. Lo que si resultó claro es que el calentamiento mediante microondas permite sobrepasar los límites que la conducción dada por la ley de Fourier impone.

REFERENCIAS

1. M. Janney, H. Kimrey, «Ceramic Powder Science II», American Ceramics Society, Westerville OH, 1988, p.919.
2. M. Janney, C. Calhoun, H. Kimrey; «Microwave Theory and Applications in Materials Processing», Ceramics Transactions 21, American Ceramics Society, Westerville OH, 1991, p.311.
3. M. Janney, H. Kimrey, «Microwave Processing of Materials II», Materials Research Society, Proceedings, Vol. 189, 1991, p.215.
4. M. Janney, H. Kimrey, M. Schmidt, O. Kiggans; Journal of the American Society, 74 (1991), 1675, p.215.
5. D. Lewis, «Microwave Processing of Materials III», Materials Research Society Proceedings, Vol. 269, 1992, p.21.
6. J. Katz, R. Blake, H. Kimrey; V. Kenkre; «Microwave Theory and Applications in Materials Proceedings», Ceramics Transactions 21, American Ceramics Society, Westerville OH, 1991, p. 95.
7. M. Willert-Porada, T. Krummel, B. Rohde, D. Moormann «Microwave Processing of Materials III», Materials Research Society Proceedings, Vol. 269, 1992, p. 199.
8. M. Boch, N. Lequeoux, P. Piluso «Microwave Processing of Materials III», Materials Research Society Proceedings, Vol. 269, 1992, p. 211.
9. Z. Valdez, J. Aguilar «Influence of the Al_2O_3 in the production of spinel $MgAl_2O_4$ at $1200^\circ C$ with microwaves», Proceedings of the 35th International Microwave Power Institute Meeting, Montreal, Canadá, 2000, p. 72.
10. J. Aguilar, J. Pearce; Aguilar «Study of the thermal behavior of materials exposed to microwaves achieving temperatures over $650^\circ C$ », 33rd Inter. Microwave Power Institute Meeting, Chicago, IL, 1998, p. 47.
11. A. West; «Chemistry of solid state and applications», John Wiley, 1985, p. 5-17.
12. W. Wesphal: Tables of dielectric materials. Vol. IX, Laboratory of Insulation Research, MIT, Cambridge, MA, 1975.

AGRADECIMIENTOS

Los autores expresan su agradecimiento al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología y al Programa de Apoyo a la Investigación Científica y Tecnológica de la Universidad Autónoma de Nuevo León, por el financiamiento de este trabajo. También se desea reconocer el apoyo del Instituto Tecnológico de Saltillo a través del Dr. Miguel Ángel Cisneros Guerrero y el Dr. Eduardo Valdés Covarrubias.