

Resumen

El objetivo del presente trabajo es determinar la influencia de la alúmina en la reacción de formación de espinel cuando es procesado por medio de microondas. Debido a que en la reacción de formación del espinel, la alúmina es la responsable de absorción de energía de microondas, y como no existe evidencia de que la magnesia absorba energía de microondas, se planteó la hipótesis de que esto podría contribuir a la cantidad de espinel formado.

En un trabajo anterior [1] se observó que la alúmina parecía no contribuir a la reacción al ser absorbadora de microondas, sin embargo se continuó observando un efecto de las microondas que hacía que la reacción se llevara a cabo más rápidamente, lo que dejaba dudas acerca de la contribución real de la alúmina y las microondas.

En el presente trabajo la metodología que se siguió fue determinar el efecto cinético de variar la cantidad de alúmina en la mezcla inicial para formar espinel mediante un procesamiento convencional, para comparar los resultados con el espinel producido utilizando microondas como fuente de energía. Utilizando un sistema de encendido y apagado, se tuvieron grandes logros igualando las historias térmicas de las muestras para los procesos de calentamiento convencional y de microondas.

Después de un análisis por medio de difracción de rayos X, comparando los resultados con un enfoque cinético, se concluye que no existe una contribución de las microondas relacionado con el contenido de la alúmina en los reactivos, más allá de su contribución termodinámica y cinética en la formación de espinel alúmina-magnesia.

Una aportación importante del presente trabajo es que invita a investigar más acerca de las condiciones en que las microondas representen una verdadera ventaja contra otros métodos de calentamiento de materiales, ya que los resultados apuntan a que el efecto catalizador que se le atribuye a las microondas en la literatura está fuertemente relacionado con las condiciones del procesamiento.

Capítulo 1. Introducción

Cuando mencionamos la palabra microondas, de inmediato nos imaginamos un horno casero de microondas, o para quienes se encuentran en la rama de las comunicaciones, un sistema de transmisión de datos. Pero realmente, ¿qué son las microondas y para qué sirven?

Al principio los generadores de microondas fueron un desarrollo tecnológico, como muchos otros, producto de la guerra que fue empleado en los radares. Al terminar la guerra, estos generadores de microondas necesitaban ser utilizados, de manera que se empezó a buscar otras aplicaciones para ellos. El invento que resultó ser la aplicación más famosa de los generadores de microondas fue el horno casero de microondas.

Este último invento abrió la posibilidad de calentar materiales de ingeniería. La pregunta en ese momento fue: ¿Qué materiales se pueden calentar con las microondas?. Para contestar esa pregunta se pusieron en marcha varias líneas de investigación, una de ellas probaba diferentes materiales, irradiándolos con microondas para ver si éstos se calentaban; otra línea de investigación buscaba las propiedades ópticas que los materiales exhibían ante las microondas y relacionarlas con su capacidad de calentamiento.

De estas primeras investigaciones surgieron muchas preguntas y se resolvieron pocas, se logró encontrar materiales que efectivamente se podían calentar con relativa facilidad al ser expuestos a las microondas, hubo otros que no era posible calentarlos y también se encontró que la absorción de microondas a diferentes temperaturas cambia, inclusive para un mismo material, hasta llegar al extremo de que un material puede no calentarse a cierta temperatura, pero a otra puede ser un excelente absorbedor de microondas.

Lo que sucedió después fue la descripción de los procesos o eventos que sucedían al calentar los materiales utilizando microondas. En este sentido, se encontró que debido a su naturaleza, era posible calentar un material volumétricamente, es decir, todo el cuerpo del material al mismo tiempo. Esto llamó mucho la atención por las posibilidades tan amplias que este fenómeno podría tener, sin embargo, la utilización del calentamiento volumétrico no ha resultado tan fácil como parecía al principio.

Siguientes investigaciones encontraron que las microondas tenían un efecto *catalítico*, sin embargo nunca ha quedado demostrado cual es dicho efecto, ni como ocurre. En realidad hasta la fecha, ésta es una de las preguntas básicas que se hacen en el campo de la investigación de microondas aplicadas sobre los materiales.

Muchos trabajos describen los procesos involucrados en la aplicación de microondas en la síntesis y procesamiento de materiales [2-12]; el presente trabajo se enfoca en aquellos que aportan información de los mecanismos de interacción entre las microondas y los materiales.

Existen varias formas de estudiar la interacción de las microondas con los materiales, en una de ellas se analizan las perturbaciones de la onda y sus efectos en los materiales, para estimar sus propiedades dieléctricas.

La otra forma de averiguar más acerca de los mecanismos de absorción de microondas y su influencia en los procesos, es analizando estos últimos desde distintos puntos de vista. Algunos trabajos se enfocan a analizar los grados de sinterización de un material [13], un proceso químico [14], y otros como el presente, la cinética de reacción de un material [15].

En trabajos anteriores [1, 16-22], se ha encontrado que es posible obtener espinel alúmina-magnesia a partir de sus reactivos alúmina y magnesia utilizando microondas como fuente de energía. Además quedaba demostrado que la alúmina es muy buen absorbedor de microondas, pero sólo por arriba de los 600°C, y que la magnesia no mostraba evidencias de absorber energía de microondas.

Si los datos anteriores son correctos podría pensarse que como la alúmina es la responsable de absorber las microondas, entonces el desarrollo de la reacción puede depender de la proporción presente en la muestra. En experimentos llevados a cabo anteriormente [1,16], se trató de determinar la influencia de la alúmina en la reacción final comparando los resultados de procesar con microondas y convencionalmente diferentes mezclas para obtener espinel, como resultado se encontró que la alúmina aparentemente no tenía una influencia por el hecho de ser absorbedor de microondas sobre la reacción, sin embargo, el no haber seguido la evolución de la reacción en el tiempo, aunado a un control de temperatura rudimentario, que aunque permitió equiparar las historias térmicas de los procesos aún podía tener algunas desviaciones. Lo anterior obligó a un estudio más preciso de la reacción en donde se determinase el efecto cinético de cambiar el contenido de alúmina en la mezcla para obtener espinel, sólo para tratar de contestar una pregunta simple: ¿Las microondas afectan la forma en que se da la reacción?

Debido a que esta pregunta ha sido y seguirá siendo una de las preguntas a resolver en el campo de investigación de la aplicación de microondas a materiales, es necesario plantear un objetivo específico que aporte información valiosa acerca de la interacción de las microondas con los materiales y que al mismo tiempo aporte datos acerca de esta supuesta interacción. Por lo tanto, el objetivo del presente trabajo es determinar la influencia de la alúmina como absorbedor de microondas en la reacción de formación de espinel cuando es procesado por medio de microondas.

Capítulo 2. Materiales cerámicos

2.1 Introducción.

Los materiales de ingeniería se clasifican de la manera más general en metales, polímeros, cerámicos y compuestos. Según Askeland [23], los materiales cerámicos son compuestos químicos y soluciones que contienen tanto elementos metálicos como no metálicos, tienen enlaces iónicos y covalentes, y la mayoría de ellos presentan características físicas como alta dureza, alta resistencia a la compresión, fragilidad, un punto de fusión alto, estabilidad térmica y química así como baja conductividad eléctrica y térmica.

Muchos de los materiales cerámicos presentan un ordenamiento espacial de los átomos, por lo que también se les clasifica de acuerdo al tipo de arreglo cristalino que posean, por ejemplo, sal gema, blenda de zinc, wurzita, fluorita, anti-fluorita, rutilo, corindón, perovskita, espinel y espinel inverso. En los arreglos atómicos de los cerámicos es muy común que existan átomos colocados en arreglos de tipo FCC (estructura cúbica centrada en las caras) y HCP (estructura hexagonal compacta), como se muestra en la Figura 1, además los espacios que existen entre dichos átomos (intersticios) también pueden alojar otros átomos. En las redes espaciales hay intersticios de dos tipos: los octaédricos (O) y tetraédricos (T) (Figura 2).

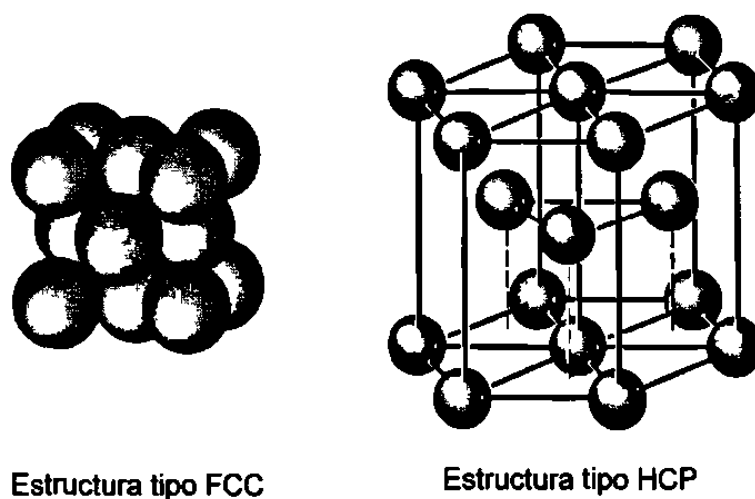


Figura 1. Estructuras básicas que se presentan en los materiales cerámicos.

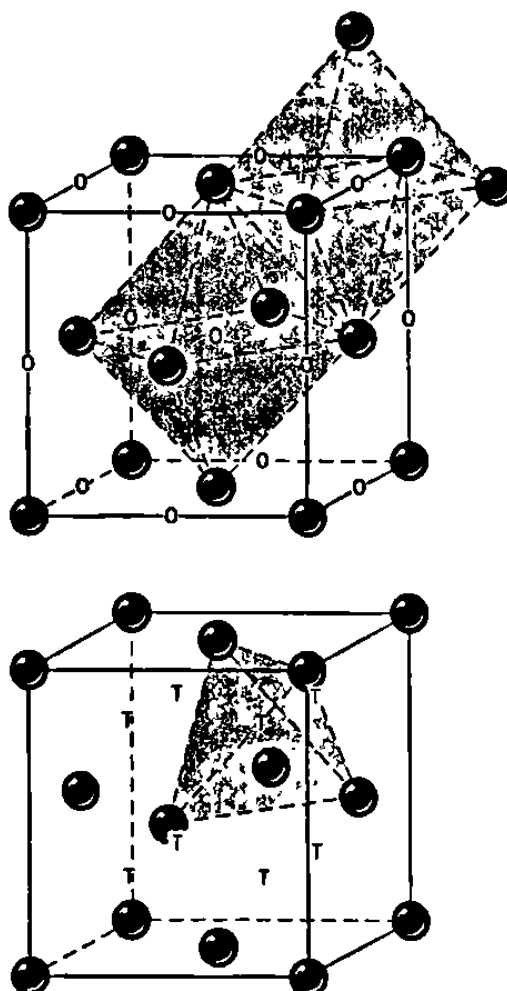


Figura 2. Tipos de sitios en las celdas, sitios octaédricos (O) y sitios tetraédricos (T).

2.2 Espinel alúmina-magnesia.

Los espineles son aquellos compuestos cerámicos que poseen una estructura cristalina basada en una red tipo FCC, con los sitios octaédricos y los tetraédricos parcialmente ocupados, con una estequiometría atómica de tipo AB_2O_4 .

La celda unitaria del espinel alúmina magnesita (Figura 3) presenta ocho sub-celdas de tipo FCC formadas por oxígeno en un arreglo cúbico. La mitad de los sitios octaédricos y un octavo de los sitios tetraédricos se encuentran ocupados. Los cationes de aluminio ocupan los sitios octaédricos y los cationes de magnesio ocupan los sitios tetraédricos.

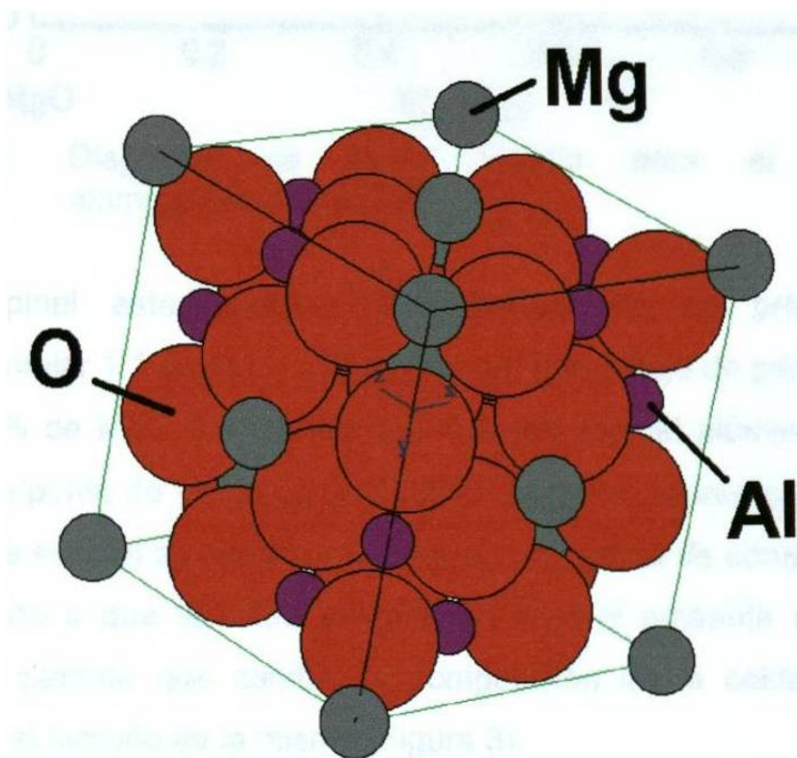


Figura 3. Celda unitaria del espinel alúmina-magnesita.

El diagrama de fase binario de la mezcla de alúmina y magnesita se muestra en la Figura 4.

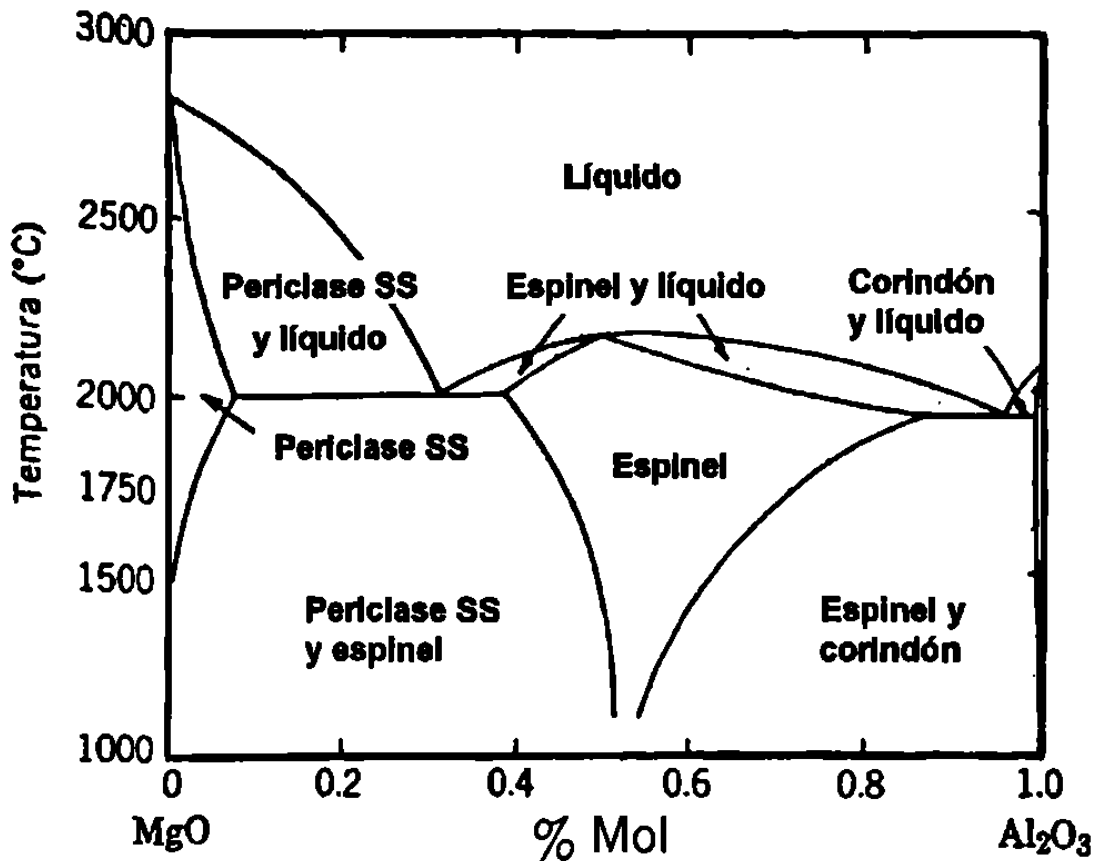


Figura 4. Diagrama de fases binario para el sistema alúmina-magnesia [24].

El espinel estequiométrico alúmina-magnesia se presenta a una composición molar 1:1 de Al₂O₃ y MgO, con un porcentaje de peso de 71.8% de Al₂O₃ y 28.9% de MgO. La fórmula química del espinel alúmina-magnesia es MgAl₂O₄, y su punto de fusión es de 2135°C. Se puede apreciar en el diagrama que la fase de espinel se puede presentar en una gama de composiciones muy variada, debido a que la celda unitaria del espinel presenta un arreglo con oxígeno que permite que cambie la composición de la celda con cambios pequeños en el tamaño de la misma (Figura 3).

Las diferentes estequiometrías que puede presentar la fase espinel se encuentran determinadas por la temperatura de procesamiento, debido a que a una mayor temperatura la celda se encuentra más abierta y los movimientos atómicos tienen más energía, esto hace más probable que lugares en que a temperaturas más bajas debería haber un átomo específico ya no lo haya, tomando su lugar otro átomo o generándose una vacancia. En general,

temperaturas de procesamiento más altas aumentan la probabilidad de dichos defectos en la red del espinel [25].

2.3 Fabricación y usos del espinel alúmina-magnesia.

La primera forma en que se produjo el espinel alúmina-magnesia a nivel industrial fue mediante hornos rotatorios [26], siguiendo el proceso que se presenta en el esquema de la Figura 5.

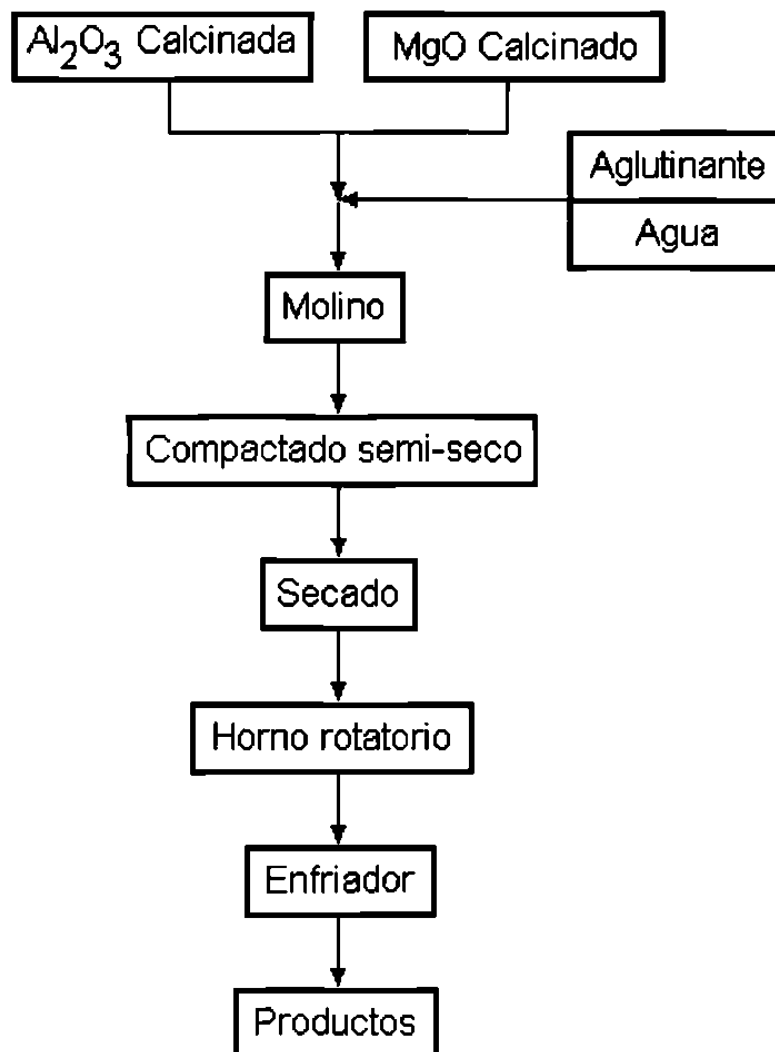


Figura 5. Producción del espinel con el uso de hornos rotatorios [27].

En un proceso más reciente, se produce espinel mediante electrofusión, en donde las materias primas se colocan en un horno de arco eléctrico y por efecto Joule se calientan hasta temperaturas de formación del espinel

($T \approx 2000^\circ\text{C}$). Una vez que se obtiene el espinel, se muele en diferentes tamaños para posteriormente sinterizarlo. Este proceso toma ventaja del hecho de que algunos materiales cerámicos, como la magnesia, presentan una temperatura a la cual su conductividad eléctrica aumenta lo suficiente para sostener una corriente que caliente el material a temperaturas elevadas, cercanas a las de fusión [28].

En 1975 se utilizó el espinel por primera vez en Japón como refractario en los hornos rotatorios para la fabricación de cemento, en donde se observaron las siguientes propiedades [27].

- 1) Presentan menor susceptibilidad a la atmósfera del horno que los ladrillos de magnesia-cromita utilizados anteriormente, los que se degradaban al ser reducida la cromita en presencia de los gases del horno.
- 2) Los refractarios a base de espinel no se combinan con las sales alcalinas generadas en el horno.
- 3) Hay una mayor resistencia a los esfuerzos por choque térmico que se producen cuando el horno está girando.

Además de la utilización del espinel en los hornos de fabricación de cemento, también se utilizan ladrillos de espinel y de espinel-magnesia en los hornos de producción de vidrio, donde el espinel presenta propiedades como la resistencia al ataque químico y al choque térmico. Sin embargo, la utilización de ladrillos refractarios con contenidos de 100% espinel tiene un costo muy alto, por lo que para su fabricación se prefiere combinar el espinel con magnesia o alúmina, siempre y cuando hacerlo no afecte las propiedades necesarias en la aplicación.

2.4 Fenómeno de difusión.

La forma en que reaccionan los materiales cerámicos, como en el caso de la síntesis de espinel a partir de alúmina y magnesia, se da a través de un fenómeno conocido como difusión.

La difusión se presenta debido a que los átomos de un material se encuentran en constante movimiento, que es función de la temperatura a la que se encuentren, y consiste en una vibración aleatoria. El movimiento vibratorio de los átomos les permite cambiar de posición y eventualmente desplazarse, sin embargo, el átomo únicamente puede desplazarse a los lugares que se encuentren desalojados y que sean suficientemente grandes. Los lugares que pueden ser ocupados se les llama vacancias e intersticios (Figura 6), los cuales están siempre presentes en los materiales.

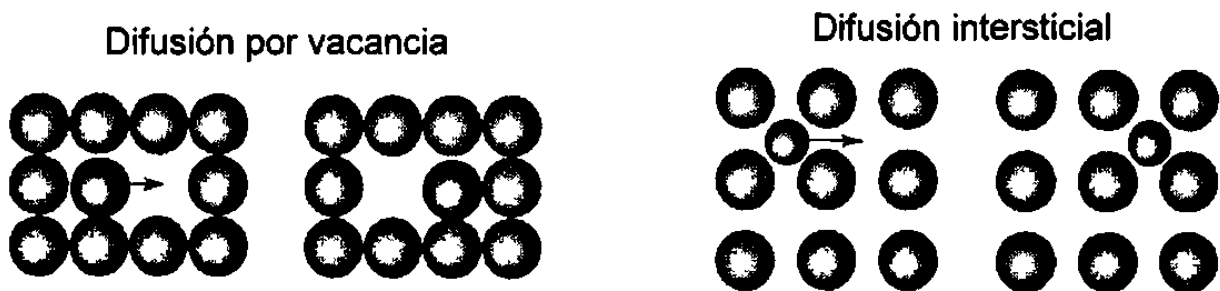


Figura 6. Tipos de difusión. Difusión entre vacancias e intersticial.

La vibración de los átomos y la existencia de los lugares a donde se pueden desplazar, es lo que permite la difusión o el movimiento de los átomos dentro de un material.

Cuando se incrementa la temperatura de un material, la amplitud de los movimientos de vibración y distancia entre los átomos aumenta, en consecuencia el coeficiente de difusión se ve incrementado porque los átomos tienen mayor energía para saltar hacia los intersticios y las vacancias.

La relación que define el proceso de difusión sigue la ecuación de Arrhenius:

$$\text{Coeficiente } D = D_0 \exp^{(-Q/RT)}$$

En donde D_0 es una constante, Q es la energía de activación para el proceso de difusión, esta energía, al igual que la constante D_0 son específicas para cada sistema; R es la constante de los gases y T es la temperatura.

Como se puede apreciar, el coeficiente de difusión es función de la temperatura, por lo tanto el tiempo necesario para llevar a cabo un proceso controlado por difusión también depende de ésta. Se sabe que la reacción de formación de espinel mediante el método convencional (sólo transferencia de calor) está gobernada por difusión en fase sólida [29].

Este trabajo supone que la difusión es el mecanismo gobernante de la reacción de formación de espinel alúmina-magnesia, y aún cuando no se hace un análisis de otro mecanismo no se descarta que pueda haber más de uno involucrado en la reacción.

Capítulo 3. Ingeniería de microondas

3.1 Introducción.

Las ondas electromagnéticas como las microondas, constituyen una perturbación tanto eléctrica como magnética en el espacio que tiene como características cambios en la intensidad del campo eléctrico y magnético con respecto al tiempo y espacio que se repiten de manera periódica. Es decir, las ondas electromagnéticas tienen una frecuencia, una longitud de onda y una amplitud (Figura 7). El espectro electromagnético se presenta en la Figura 8.

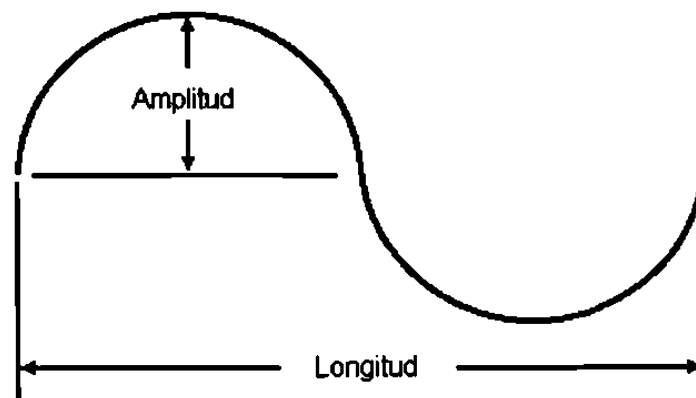


Figura 7. Representación de una onda cambiante en el tiempo.

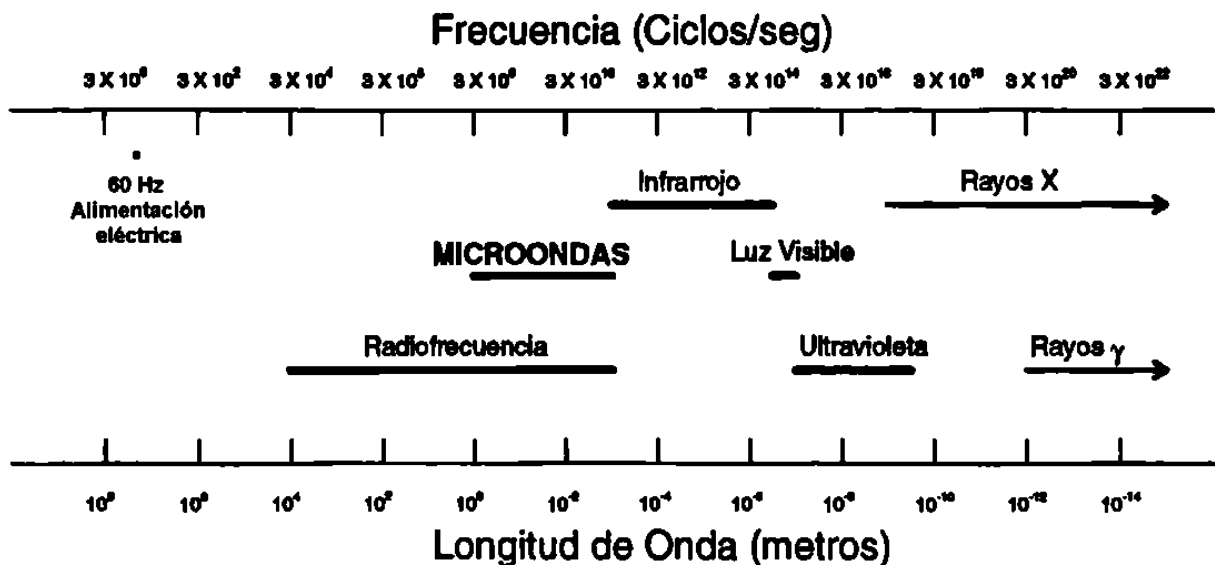


Figura 8. El espectro electromagnético.

Las microondas se ubican en el espectro electromagnético entre una frecuencia de 300 MHz y 300 GHz, con longitudes de onda comprendidas entre 1 metro y 1 milímetro.

La utilización de microondas para la generación de calor fue descubierta de "manera accidental" en 1950. Una de las primeras consecuencias de este descubrimiento fue el hecho de que se podía convertir de manera rápida la energía eléctrica en calor, además conforme se siguió observando la forma en que este calentamiento se manifestaba, se pudo ver que las microondas generaban un calentamiento uniforme a lo largo de la sección transversal de un material [30]. A partir de entonces se han seguido investigando las características que tiene el calentamiento de los materiales mediante el uso de microondas como fuente de energía, inclusive se han desarrollado modelos que proponen la forma en que interactúan la materia y las microondas [29].

Después de la aparición de los hornos de microondas caseros la cantidad de aplicaciones de las microondas para la generación de calor ha crecido enormemente, en la actualidad hay plantas de producción de cerámicos que cuentan con esta tecnología en sus procesos [31], en donde algunas operaciones de secado se realizan utilizando microondas.

3.2 Mecanismos de calentamiento en microondas.

Una de las formas en que se explica el calentamiento de los materiales por microondas es relacionando la interacción de los campos eléctricos y la materia, una de estas teorías se basa en que los materiales presentan un fenómeno llamado polarización, que consiste en modificar la distribución de las cargas en un material.

Al aplicar un campo eléctrico a un material dieléctrico se origina un cambio en la orientación de la carga de la partícula, esta desviación de las

cargas induce dipolos que a su vez responden al campo aplicado. Es a este fenómeno al que se le conoce como polarización. Existen varias formas de polarización, la polarización electrónica, que se produce al cambiar la distribución de la nube electrónica en el átomo (Figura 9); la polarización iónica o atómica, en donde se desplazan los iones cambiando la interacción entre ellos; otro tipo es la polarización de orientación, que se presenta cuando en el material existen dipolos permanentes (que ya existían sin la presencia del campo eléctrico) que tienden a alinearse al ser expuestos a un campo eléctrico; una última forma de polarización es la de las cargas espaciales, en la que cargas que se encuentran atrapadas en el cuerpo sobre todo en las interfases, o discontinuidades en la materia son alteradas por el campo eléctrico [24].

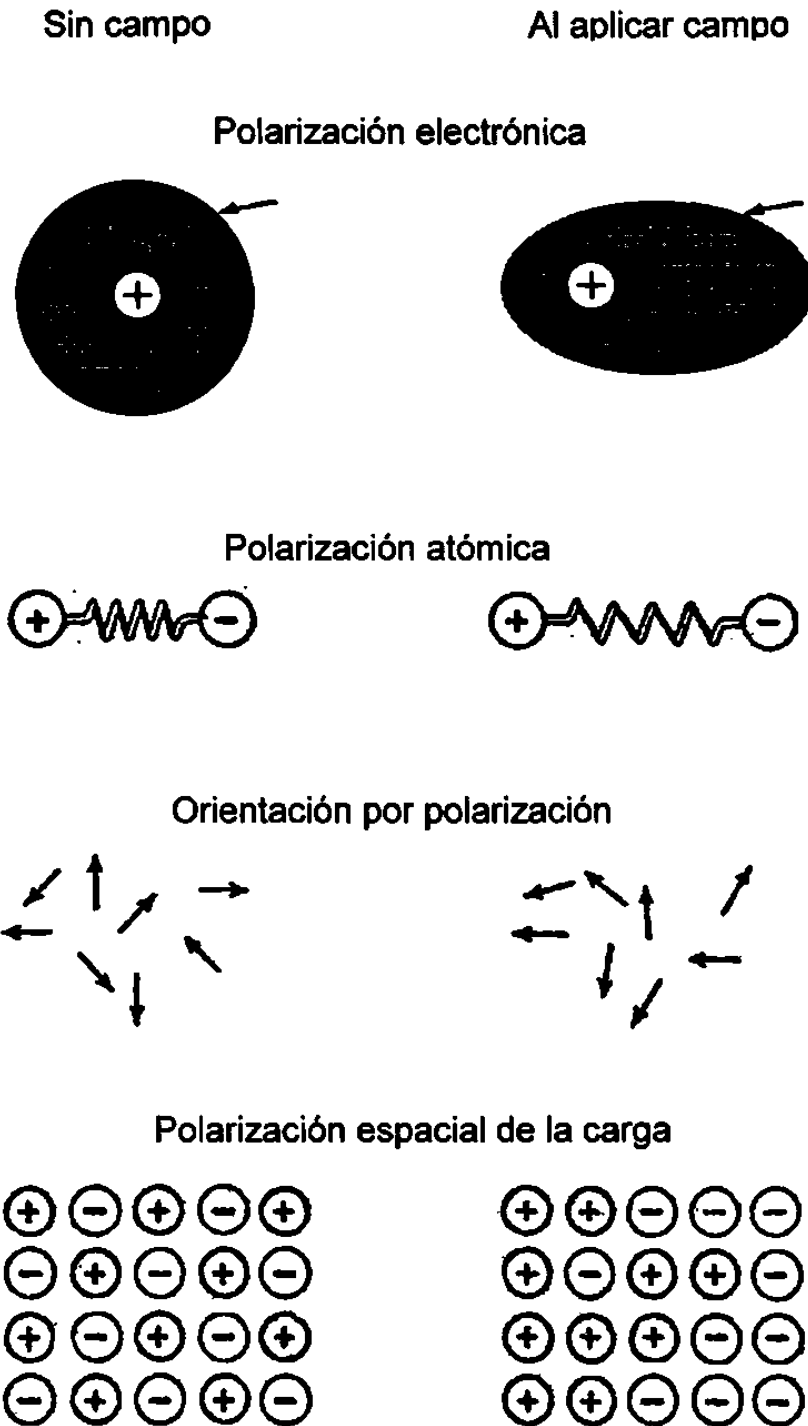


Figura 9. Distintos tipos de polarización que se presentan en los materiales.

La relación que existe entre el calentamiento de los materiales y el fenómeno antes descrito se presenta cuando la polarización se efectúa mediante un campo electromagnético fluctuante, se inducen dipolos, que a veces dependiendo del material y sus propiedades dieléctricas, no son capaces de regresar a su posición original durante la inversión del campo eléctrico,

teniendo como consecuencia que la polarización de los dipolos se retrasa con respecto al campo aplicado, el resultado es que la energía se transfiere al material en forma de calor [32].

Una ecuación que describe la potencia que un material puede absorber de las microondas es la siguiente [32]:

$$P = 2\pi f \epsilon_0 \epsilon_r \tan\delta E^2$$

P, potencia absorbida

f, frecuencia

ϵ_0 , permitividad del aire

ϵ_r , permitividad relativa

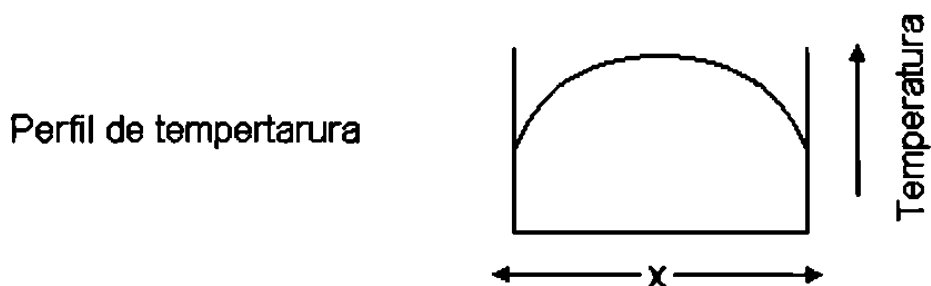
$\tan\delta$, factor de pérdida

E, campo eléctrico

3.3 Calentamiento volumétrico.

Uno de los atractivos que ofrece el calentamiento por medio de microondas es el calentamiento volumétrico, en donde todo el material genera calor por igual, este tipo de calentamiento tiene características como: una distribución uniforme de temperaturas en las muestras calentadas y gradientes de temperatura reducidos en materiales de baja conductividad térmica, como los cerámicos. En la Figura 10, se hace una representación de los perfiles térmicos que se obtienen al someter un material al calentamiento mediante microondas, además se muestra el perfil de un material que es calentado mediante conducción térmica.

Calentamiento Volúmetrico



Calentamiento mediante transferencia de calor por conducción

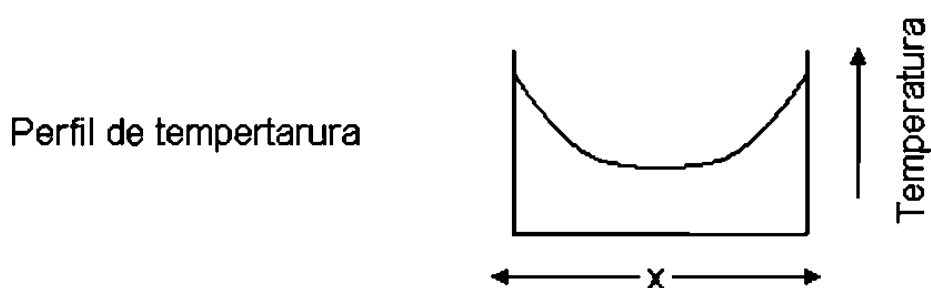


Figura 10. Comparación de perfiles térmicos en el calentamiento volumétrico y el calentamiento por conducción térmica.

El calentamiento volumétrico por medio de microondas, depende en gran medida de la distribución del campo eléctrico en la muestra, aspecto que está determinado por la geometría de la cavidad y de la penetración de la onda en el material; un material en el cual las microondas penetren un pequeño espesor en comparación con el tamaño de la muestra presentará el mismo perfil térmico que si fuera calentado por conducción. Además, en una cavidad de un horno de microondas doméstico no existe una distribución homogénea del campo eléctrico, sino que hay sitios con máximos y mínimos de potencia; ésta es la razón por la cual los alimentos se giran al calentarlos.

3.4 Control de temperatura en un campo de microondas.

En el calentamiento mediante microondas una de las grandes incógnitas es la temperatura. Existen dos tipos de soluciones a este problema, la primera

consiste en obtener de la muestra evidencias de que temperatura se alcanzó determinando las fases que se formaron en la muestra, esto induce el error de que la fase que se encuentre fundida puede ser especialmente absorbidora y no represente la temperatura real de toda la muestra; la otra solución consiste en la medición directa de la temperatura durante el experimento, mediante algún instrumento de medición.

Existen varias opciones en cuanto a la instrumentación que existe para medir temperatura dentro de una cavidad donde hay microondas:

1. Fibra óptica
2. Pirómetro óptico
3. Termopar

Analizando las opciones tenemos que la fibra óptica presenta la desventaja que sólo se puede utilizar a temperaturas relativamente bajas y debido a que se funden por debajo de los 1200°C no se pueden utilizar para realizar una medición en este experimento; el pirómetro óptico es un instrumento que requiere que exista una línea de visión directa entre el pirómetro y la muestra para poder realizar la medición de manera confiable, sin embargo, por el aislamiento de seguridad que se requiere al trabajar con microondas esto no es posible; de tal manera que sólo queda una opción, el termopar, debido al funcionamiento por medio de corrientes eléctricas es obvio suponer que van a existir problemas al utilizar este instrumento de medición de temperatura en un campo de microondas, sin embargo en trabajos previos se ha comprobado que siguiendo un esquema de aplicación, es posible utilizar los termopares para que registren temperatura de manera confiable en un campo de microondas [33, 34], el control de temperatura se ha intentado con buenos resultados [1], y uno de los intentos en la parte experimental de este trabajo es de mejorar el control de temperatura en el horno de microondas.

3.5 Reacción del espinel desde el punto de vista de microondas.

Se han hecho estudios de la formación de espineles $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-MgO}$, $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-ZnO}$, [1, 16-22], en los cuales se ha observado que al momento de exponer los materiales a la energía de microondas, al principio éstos se comportan como si no estuvieran absorbiendo la energía suministrada; debido a que la cantidad de energía que absorben no les permite calentarse sensiblemente, posteriormente, cuando un largo período de tiempo transcurre, conforme la temperatura de los materiales se va incrementando, llega un momento en que la rapidez de calentamiento y la absorción de energía se vuelven tan grandes que parece que no se pueden controlar, a este fenómeno se le conoce como corrimiento térmico (thermal runaway), y las temperaturas alcanzadas son de alrededor de 2200°C , suficientes para fundir los reactivos y conseguir una conversión total a espinel.

Pero si tratamos de ver la de formación de espinel como un proceso en el cual la temperatura esté controlada, tenemos que ver como se van a comportar cada uno de los materiales que están involucrados en la reacción. Por lo tanto la reacción de formación de espinel en microondas se va a dividir en al menos dos partes, el calentamiento de la alúmina y el calentamiento de la magnesia.

El calentamiento de la alúmina presenta el fenómeno de corrimiento térmico (Figura 11), es decir, hay una temperatura en la cual la absorción de energía de microondas cambia drásticamente, elevándose la temperatura hasta el punto en que se puede sinterizar [35] o fundir. Se ha detectado que para la alúmina y el espinel la temperatura donde se da el fenómeno de corrimiento térmico es a los 600°C aproximadamente.

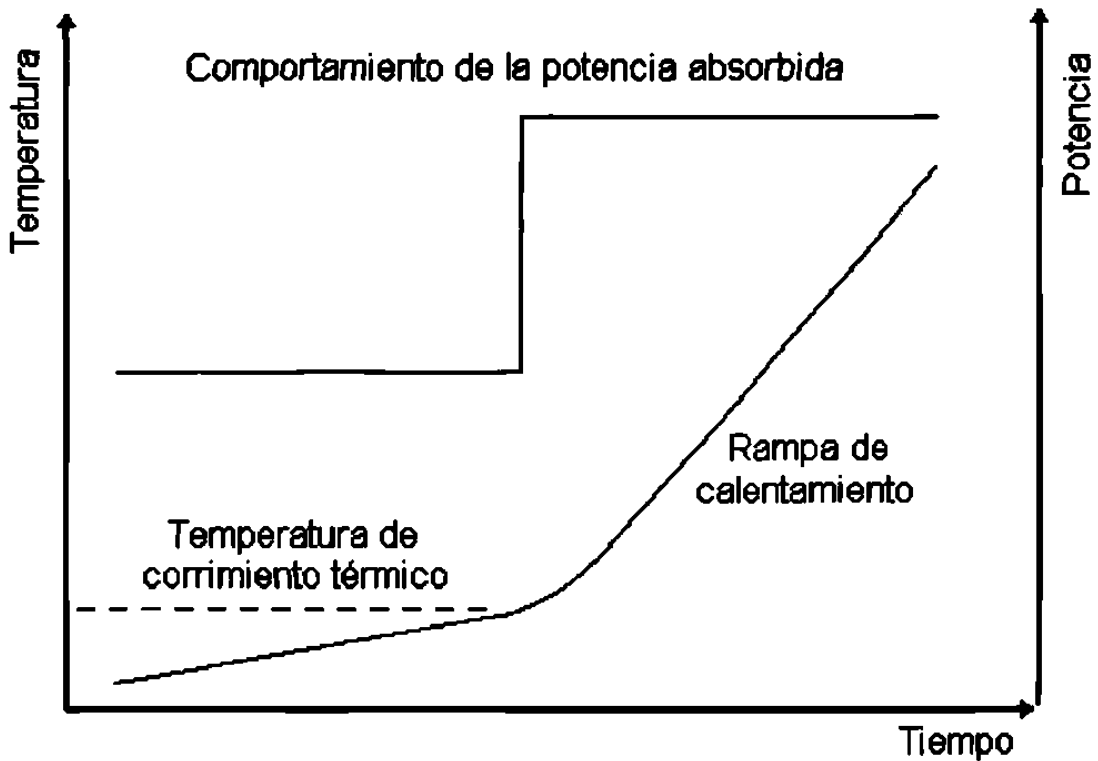


Figura 11. Esquema del comportamiento de los materiales que presentan el fenómeno de corrimiento térmico al ser calentados en microondas.

La magnesia, en cambio, presenta un comportamiento en donde la absorción de microondas se mantiene constante (Figura 12), de hecho es bastante difícil saber si también presenta el fenómeno de corrimiento térmico puesto que la pérdida de calor hacia el ambiente impide que se alcancen temperaturas muy altas. En experimentos hechos con un auxiliar de calentamiento (grafito) se pudo apreciar que a temperaturas de alrededor de 1000°C la magnesia no presentaba una ganancia de energía de microondas importante.

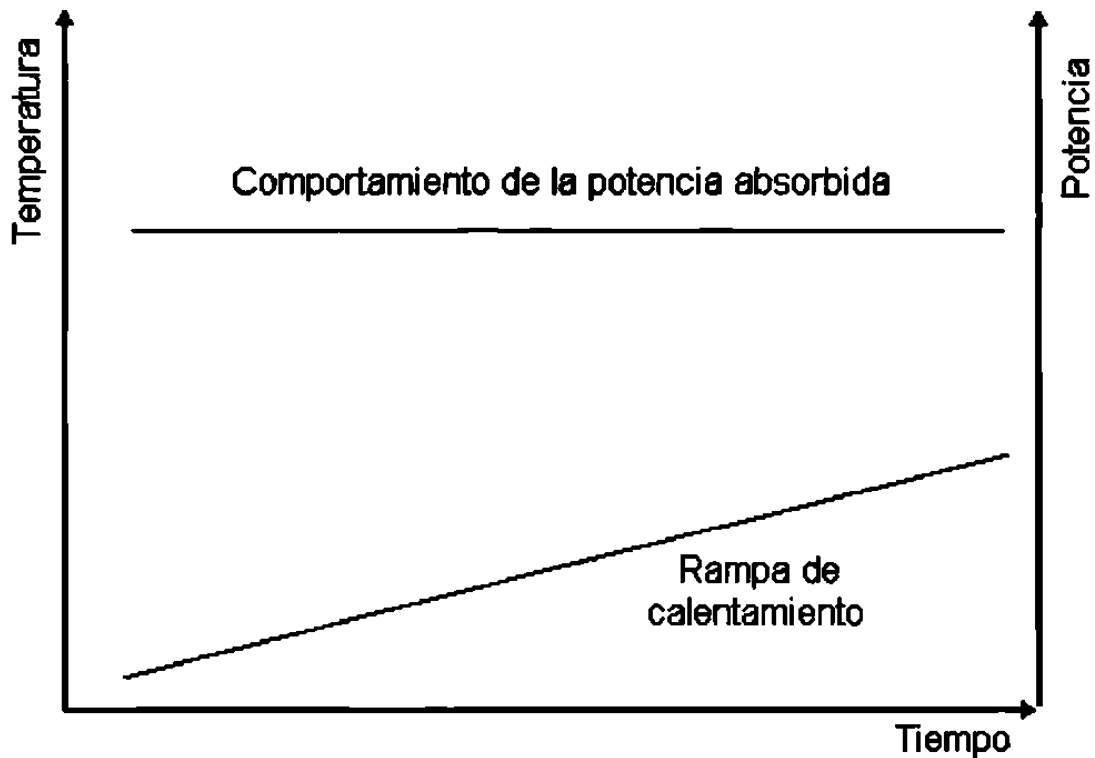


Figura 12. Esquema del comportamiento de los materiales que se calientan de manera uniforme en microondas.

En los casos en que se ha conseguido la producción de espinel alúmina-magnesia, se han seguido dos formas de procesamiento, una en la cual se van calentando los reactivos hasta que alcanzan la temperatura en que la alúmina se vuelve muy buen absorbedor, y se deja que reaccionen sin haber un control de las temperaturas alcanzadas; en la segunda forma se acelera el proceso mediante un auxiliar para el calentamiento, ya que el tiempo necesario para calentar los reactivos a la temperatura en que inician a ser buenos absorbedores es muy largo. Se ha demostrado que el grafito no se calienta más allá de los 1000°C (aproximadamente) mediante microondas [22], por lo que no influye en el calentamiento de la alúmina y la magnesia por arriba de dicha temperatura, pero sí lleva los reactivos a una zona de temperaturas en las cuales la alúmina es buena absorbidora de microondas. En ambos casos se ha dejado que los reactivos lleguen a una temperatura elevada que se encuentra alrededor del punto de fusión (2135°C), y sólo se han hecho mediciones de temperatura con pirometría óptica, la cual ha sido corroborada mediante la evidencia de fusión en los productos de la reacción.

Tomando en cuenta lo anterior es de esperarse que la reacción de formación de espinel alúmina-magnesia en un campo de microondas siga un camino en el cual los reactivos van a ser inicialmente calentados por medio de grafito, proceso en el cual la forma en que llega el calor a la muestra es por conducción; para que posteriormente la alúmina se vuelva absorbedor de microondas y caliente el resto de la mezcla, en adelante el calentamiento es volumétrico.

3.6 Difusión en materiales expuestos a microondas.

Se han observado varios fenómenos al aplicar las microondas para procesar un material, entre ellos se encuentran disminuciones en la energía de activación aparente de difusión, inclusive al comparar procesos convencionales contra el calentamiento con microondas [13] se plantea la posibilidad de que los mecanismos que actúan en un campo de microondas son diferentes a los de un método de calentamiento convencional.

Esto parece indicar que las microondas actúan de alguna manera para favorecer la difusión o cambiar los mecanismos en que ocurren las reacciones. Existen algunos intentos de explicar este efecto microondas, algunos autores proponen que en la red cristalina existe un fonón no térmico que es excitado por las microondas, otros proponen inclusive que un desequilibrio temporal de la red debida a defectos puntuales puede ocasionar una polarización y que el factor de frecuencia de la red se modifica por las microondas [15], sin embargo no se ha dado una explicación completa del fenómeno de la difusión cuando los materiales se encuentran bajo la acción de un campo de microondas.

3.7 Cinética de las reacciones.

La cinética consiste en la evolución de una reacción a lo largo del tiempo, esto quiere decir, que para procesar un material y obtener un producto es necesario además de cumplir con las condiciones termodinámicas, que transcurra un determinado tiempo para que ocurra dicha transformación.

Cada reacción tiene una forma específica de evolución en el tiempo, que depende como se efectúa la reacción a nivel atómico, a estas formas de reacción se les conoce como mecanismos y entenderlos significa conocer por que se llevan a cabo las reacciones.

Frecuentemente en las reacciones se encuentran involucrados más de un mecanismo, sin embargo es difícil identificar todos los mecanismos presentes, en este caso el primer paso para estudiar las reacciones es la construcción de las curvas cinéticas.

Existen reacciones que se encuentran bien estudiadas y en ellas se han identificado mecanismos que a su vez presentan curvas cinéticas características, de manera que cuando se estudia una reacción de la cual se conoce poco o nada la curva cinética puede aportar información acerca de los posibles mecanismos involucrados en la reacción. Aunque existan reacciones en las cuales las curvas cinéticas aparentemente sean distintas, pero tengan la misma función, es altamente probable que estos procesos se encuentren regulados por los mismos mecanismos.

Es muy importante analizar los resultados del presente trabajo evaluando las curvas cinéticas para ambos procesos, puesto que esto puede dar información respecto a los mecanismos que ocurren tanto en el proceso de calentamiento convencional y en los que se utilizan microondas como fuente de energía.

3.8 Modelos cinéticos para la difusión.

Los procesos difusionales han sido descritos de varias maneras, sin embargo tiene que tomarse en cuenta del proceso en específico que se trate, una aproximación general para el crecimiento de una fase mediante difusión es dada por Darken [36], quien plantea que el crecimiento se da de manera parabólica de acuerdo a la siguiente ecuación:

$$R^2 = 2kt$$

en donde,

R	Fracción reaccionada
k	Constante de reacción
t	Tiempo

como se observa la ecuación describe un proceso de crecimiento que depende del tiempo transcurrido, esta ecuación es ampliamente utilizada en la descripción del crecimiento de fases por oxidación y tiene como característica principal que la rapidez de reacción disminuye continuamente, como es de esperarse en un proceso difusional.

Otro modelo que se reporta en la literatura es el de Ginstling-Brounshtein en un trabajo en donde se sintetizan varios tipos de espinel [37], la ecuación es la siguiente:

$$1 - 2R/3 - (1 - R)^{2/3} = kt$$

en donde,

R	Fracción reaccionada
k	Constante de reacción
t	Tiempo

de la misma manera que el modelo parabólico, este modelo describe la reducción progresiva de la rapidez de la reacción.

En general los modelos cinéticos tratan de ajustarse lo mejor posible a los fenómenos observados, en el caso de un proceso controlado por difusión, la función siempre describe una reducción progresiva de la rapidez de reacción.

Capítulo 4. Experimentación

4.1 Introducción.

Hay varias formas de llegar al objetivo del trabajo, el cual es determinar el efecto de la alúmina como absorbedor de microondas en la reacción de formación de espinel. En el presente trabajo la metodología seleccionada fue comparar el efecto de la alúmina en la cinética de formación de espinel en un proceso convencional comparada con el procesado por medio de microondas. Cualquier diferencia en las cinéticas para ambos procesos relacionada con el contenido de alúmina indicaría un efecto de la alúmina como absorbedor de microondas.

Como el determinar la cinética de cualquier proceso requiere establecer el grado de avance de la reacción a distintos tiempos, existían dos condiciones básicas para el diseño del experimento, la primera, que las mezclas no reaccionaran completamente, condición obligatoria para un estudio cinético; otra condición es que las historias térmicas entre cada tipo de proceso sean lo más parecidas posible debido a la influencia que las diferencias en la evolución térmica pueda tener en los resultados.

Para determinar la cinética de formación del espinel se seleccionaron tiempos de procesamiento que, de acuerdo a experimentos previos [1], producían espinel en cantidades suficientes para evaluar el contenido final de producto.

En el trabajo antes mencionado [1] había quedado demostrado que es condición necesaria que las historias térmicas sean iguales para evitar el posible efecto que tenga la diferencia de temperatura en el procesamiento de los materiales. Esta condición se conserva en la presente metodología y se le pone especial atención a su cumplimiento.

Por último, el análisis de las muestras deberá de hacerse en la zona más cercana al termopar que sirve como instrumento de medición para ambos procesos, con el fin de asegurarse de que la muestra haya estado a la temperatura seleccionada.

4.2 Diseño del experimento.

Como el objetivo es determinar la influencia del contenido de alúmina en la cinética de formación de espinel, se utilizaron mezclas con diferentes contenidos de alúmina. Las cuatro composiciones utilizadas se muestran en la Tabla 1.

Tabla 1. Composiciones de las mezclas utilizadas en los experimentos.

	Alúmina (Al ₂ O ₃) % molar	Magnesia (MgO) % molar	Alúmina (Al ₂ O ₃) % peso	Magnesia (MgO) % peso
Mezcla 1 (baja alúmina)	30	70	52.02	47.98
Mezcla 2 (baja alúmina)	40	60	62.78	37.22
Mezcla 3 (estequiométrica)	50	50	71.67	28.33
Mezcla 4 (alta alúmina)	60	40	79.14	20.86

Los reactivos utilizados fueron:

- 1) Alúmina (Al₂O₃)
 - Fabricante: Alpha Resources.
 - Tamaño del polvo: 1 µm.
 - Lote: 527
- 2) Magnesia (MgO)
 - Fabricante: Productos Químicos Monterrey.
 - Pureza: 95%
 - Lote: KJ 053

Para asegurar la homogeneidad de las mezclas los reactivos se mezclaron por un periodo de 40 minutos, en un molino de bolas operado manualmente.

Los tiempos de permanencia que se utilizaron para observar el comportamiento cinético de la reacción en las diferentes composiciones se presentan en la Tabla 2.

Tabla 2. Tiempos de procesamiento utilizados.

Tiempo (minutos)	Convencional	Microondas
2		X
5	X	X
10	X	X
20	X	X
30	X	X

Los crisoles utilizados en todas las pruebas son de alta alúmina (ZEDMEX) y para cada prueba la masa de la mezcla contenida en el crisol fue de 20 gr.

El procedimiento que se siguió en los experimentos consistió en calentar las mezclas hasta una temperatura de 1200°C y a partir de ese momento se mantenía la temperatura constante hasta que transcurriría el tiempo correspondiente a la mezcla en particular; por último, se dejaba enfriar al aire sin ningún tipo de aislamiento. A continuación se presentan los procedimientos experimentales para cada tipo de proceso, ya sea calentamiento convencional o mediante microondas.

4.3 Experimento con horno convencional.

Para realizar los experimentos se utilizó un horno de resistencias eléctricas que cuenta con un sistema de control de temperatura de encendido/apagado y un termopar integrado. Las muestras se colocaron en el

interior del horno que ya se encontraba a 1200°C. La puerta de acceso se encuentra en la parte superior y como se observa se encuentra lejos de la zona de las muestras (Figura 13).

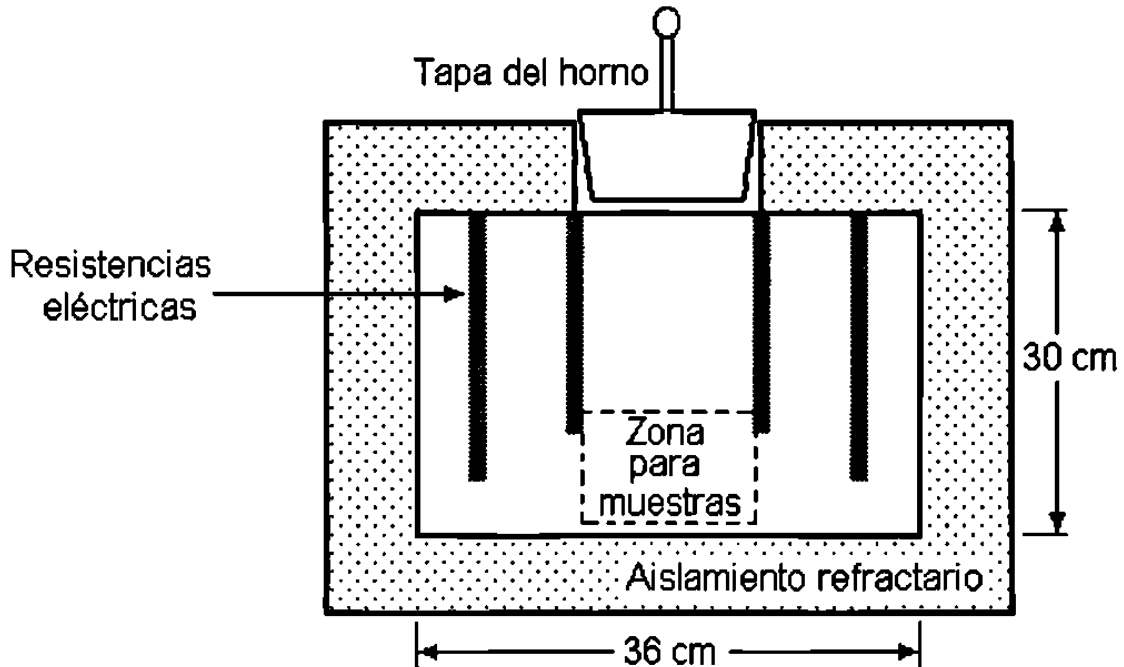


Figura 13. Esquema del horno de calentamiento convencional mediante resistencias eléctricas.

Se adaptó un sistema de monitoreo de temperatura con termopares insertados en las mezclas para saber en que momento alcanzaban los 1200°C (Figura 14).

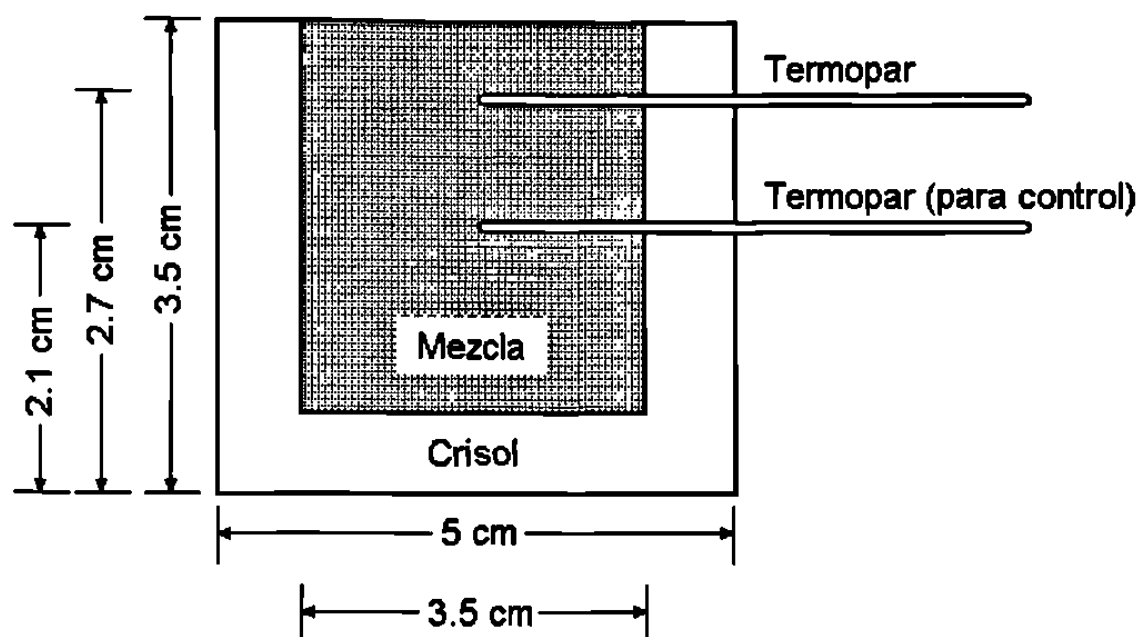


Figura 14. Esquema del crisol que se colocó en horno convencional.

Las pruebas se realizaron colocando las tres muestras que correspondían a un mismo tiempo en el horno que ya se encontraba a 1200°C, se esperó a que la temperatura en el centro de la muestra llegara a los 1190°C, a partir de este momento se comenzó a contar el tiempo que estaba programado para esta prueba. Una vez que transcurrió el tiempo que correspondía a la prueba, el horno se abrió y se sacaron las muestras para enfriarlas al aire, sin ningún tipo de aislamiento, para reducir su temperatura lo más rápido posible. Se realizó una prueba para cada uno de los tiempos seleccionados en la Tabla 2 en el horno convencional.

La razón por la que se comenzó a contar el tiempo cuando las muestras alcanzaban los 1190°C fue por que el tiempo necesario para pasar de los 1190°C a los 1200°C en el horno convencional es mucho más largo (varios minutos) que el requerido en el horno de microondas (segundos) [1].

4.4 Experimento en horno de microondas.

Debido a que los mecanismos por los cuales se lleva a cabo la reacción de formación de espinel dependen fuertemente de la temperatura, se puso una especial atención a igualar la historia térmica para ambos procesos. Para este fin se utilizó el sistema de control de temperatura que se describe a continuación.

Se adaptó al horno de microondas un sistema de control de temperatura que consiste en un circuito electrónico que tiene acoplado un sensor, en este caso el sensor es el termopar que envía una señal hacia un dispositivo que registra la temperatura y decide, de acuerdo a un valor preestablecido conocido como punto de ajuste, si la temperatura es inferior a este punto de ajuste o no; la condición es que si la temperatura es inferior a la del punto de ajuste, se activa un relevador que permite que el magnetrón se active, por lo tanto al calentar la mezcla a una temperatura que supera el punto de ajuste, el relevador se apaga; a este sistema se le conoce como control de encendido/apagado. La temperatura se monitorea continuamente en una computadora donde se almacenan los datos de temperatura y tiempo. La imagen del sistema de control de temperatura acoplado al horno de microondas se muestra en la Figura 15.

Cabe mencionar que el sistema controlador permite cambiar el punto de ajuste de manera continua y programar dicha rapidez de cambio, de tal forma que se puede controlar la temperatura y se pueden programar las rampas de calentamiento.

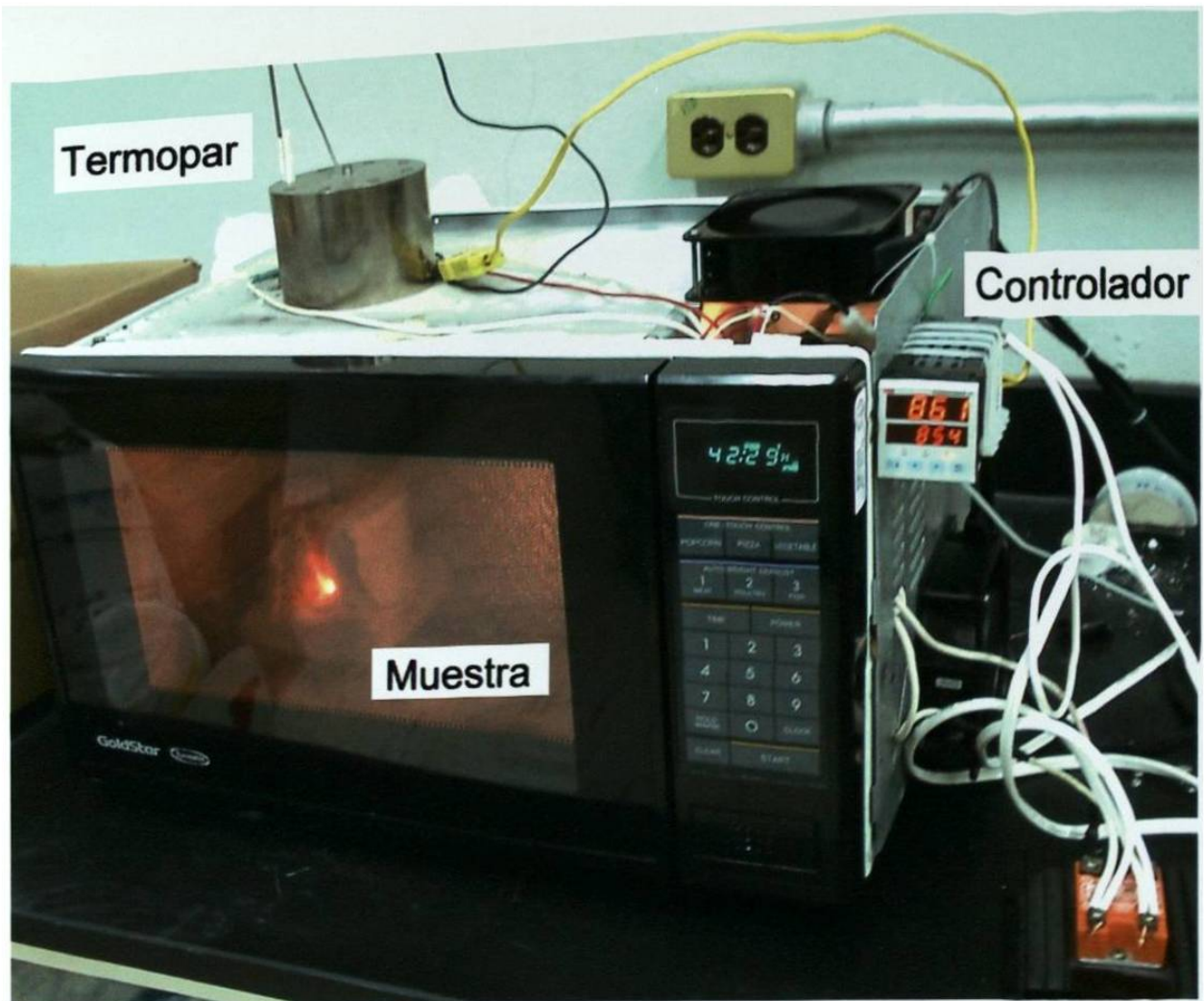


Figura 15. Fotografía del sistema de control de temperatura.

El arreglo que se utiliza para el sistema de control de temperatura consiste en un crisol con la mezcla como se muestra en la Figura 16.

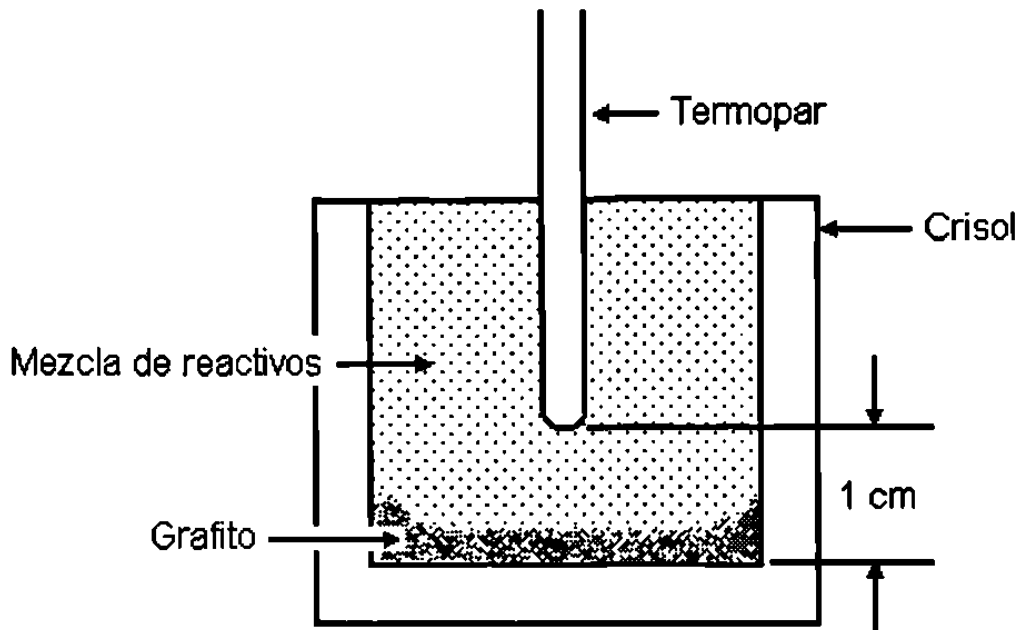


Figura 16. Esquema del arreglo del termopar y grafito en las mezclas procesadas mediante microondas.

El sistema controlador de temperatura se probó previamente para ver si el campo eléctrico que se encontraba en la cavidad del horno de microondas afectaba el funcionamiento del termopar. Para realizar esta prueba se colocó un multímetro que medía el voltaje generado por el termopar, después se sometió el sistema a una serie de encendidos y apagados, cualquier salto en el voltaje mostrado por el voltímetro durante la transición de encendido a apagado o viceversa, indicaría que existe una perturbación debida a la presencia de corrientes inducidas por el mismo campo, sin embargo no se observó ninguna variación.

Una razón por la cual el termopar no se ve afectado por el campo eléctrico dentro de la cavidad es que se encuentra blindado, como consecuencia las corrientes inducidas se descargan a tierra y no llegan a los alambres del termopar, otra explicación pudiera ser que la ubicación y orientación del termopar sea tal que el campo magnético es mínimo. Otro motivo podría ser que la propia muestra evita que las ondas lleguen al termopar [34].

Cuando se está calentando un material como la alúmina, cuya absorción de energía de microondas a temperaturas bajas es muy pequeña, es necesario utilizar un auxiliar en el calentamiento, como puede ser el grafito. Este auxiliar permite llevar la temperatura de la mezcla rápidamente a un nivel donde sea absorbidora de microondas. La temperatura máxima que alcanza el grafito al ser expuesto a microondas es de alrededor de los 1000°C [37], por lo que no afecta al calentamiento de la mezcla más allá de esta temperatura.

Para los experimentos en el horno de microondas se tomaron las mismas composiciones de los experimentos convencionales, cabe mencionar que antes de realizar los experimentos en el horno de microondas se analizaron las historias térmicas de los experimentos que se realizaron en el horno de resistencias eléctricas, con el fin de tratar de reproducir la historia térmica en el horno de microondas

La curva de calentamiento que se obtiene en el horno de calentamiento convencional se puede ver en la Figura 17, además se muestran las cuatro pendientes de calentamiento que se programaron en el control de temperatura del horno de microondas.

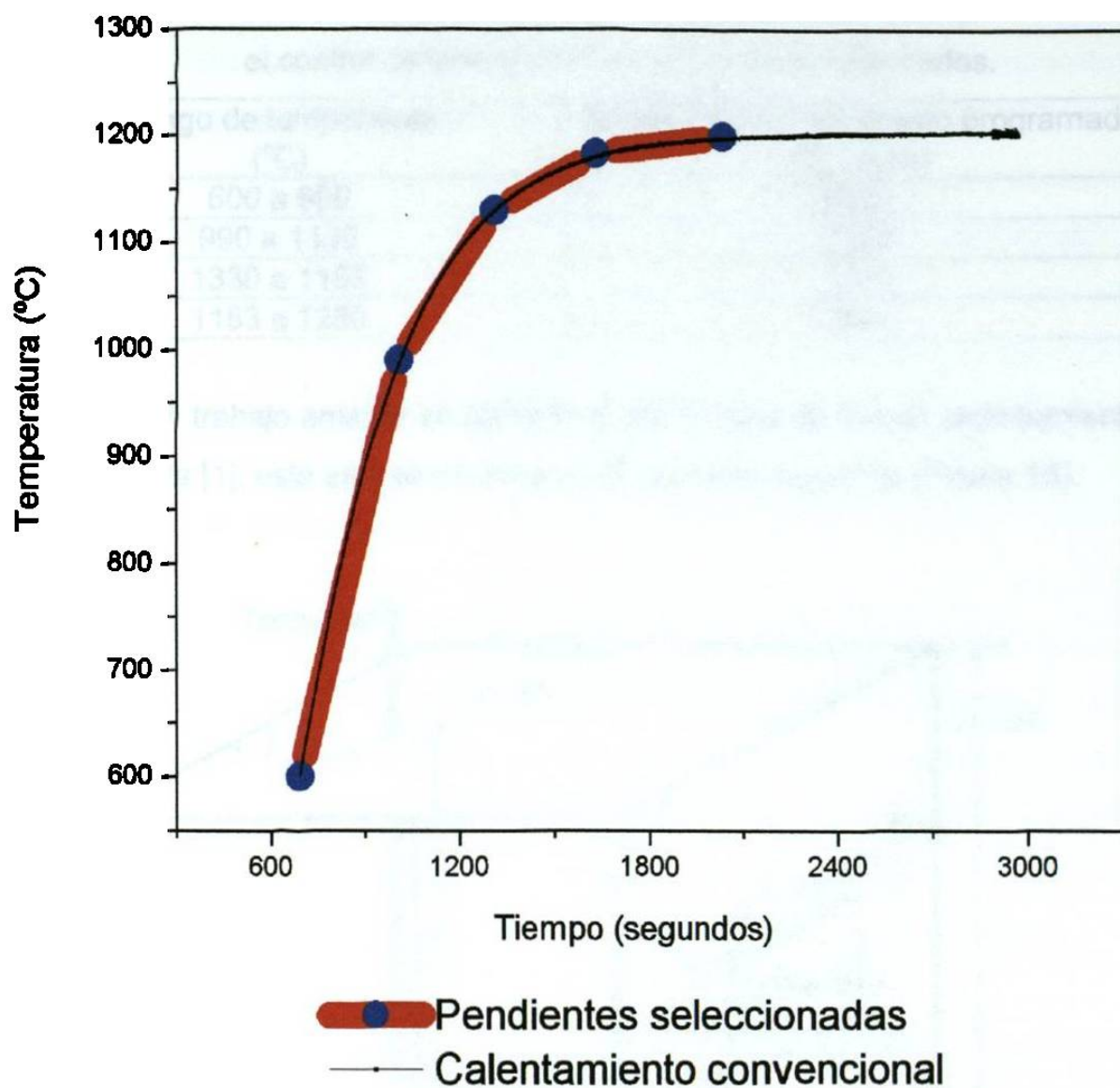


Figura 17. Pendientes utilizadas para el calentamiento de las muestras.

Las pendientes de calentamiento utilizadas en los experimentos utilizando microondas se presentan en la Tabla 3.

Tabla 3. Pendientes de calentamiento utilizadas para programar el control de temperatura en el horno de microondas.

Rango de temperatura (°C)	Rapidez de calentamiento programada (°C / hora)
600 a 990	8888
990 a 1130	3329
1330 a 1183	1210
1183 a 1200	301

De un trabajo anterior se sabía cual era la zona de mayor calentamiento de la muestra [1], este sitio se muestra en el esquema siguiente (Figura 18).

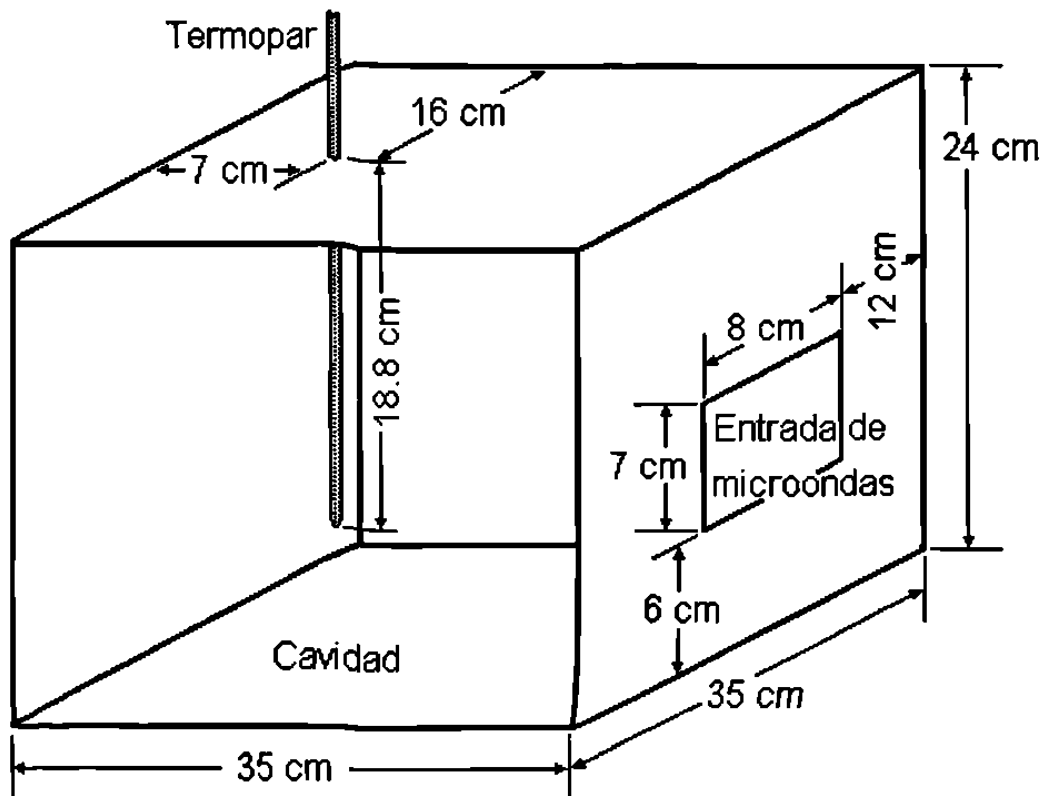


Figura 18. Esquema del horno de microondas y posición del termopar en la cavidad.

La rapidez con que se calientan los materiales depende mucho de la geometría, el tipo y cantidad de materia que se encuentre en la cavidad, la razón por la cual la muestra se calienta más rápidamente en este sitio es que el campo eléctrico en esta zona tiene un máximo local.

Se realizó un experimento para cada tiempo de la Tabla 2, para cada composición de la Tabla 1. Las muestras se calentaron de temperatura ambiente hasta los 600°C con una rapidez de calentamiento de 3000°C/hora, a partir de ese momento se fueron programando las pendientes de calentamiento que se mencionaron en la Tabla 3. El tiempo de la prueba comenzaba a transcurrir cuando las muestras llegaban a los 1190°C y al concluir cada prueba la muestra se sacaba del horno de microondas para ser enfriada al aire, de la misma manera que las muestras procesadas convencionalmente.

4.5 Selección de las muestras.

Debido a que para los experimentos sólo fue posible determinar la temperatura en la zona cercana al termopar, la selección de las muestras para su análisis mediante difracción de rayos X se realizó de la zona inmediata al termopar (0.5 cm en todas las direcciones alrededor del extremo del termopar).

4.6 Determinación del contenido de espinel mediante difracción de rayos X.

Cuando se trata de analizar la composición de materiales cerámicos uno de los métodos de elección es la difracción de rayos X. Este método ofrece la ventaja de poder identificar las diferentes estructuras cristalinas presentes en la misma. El método de difracción de rayos X se fundamenta en la ley de Bragg, en la que se plantea que las diferentes estructuras atómicas difractan los rayos X incidentes a diferentes ángulos.

Existen ciertas limitantes para el procedimiento de análisis mediante rayos X, una es que sólo se pueden analizar muestras que tengan un arreglo cristalino debido a que las fases amorfas no son detectadas; otra limitante es que cuando se realizan estudios semicuantitativos, hay que asegurarse que siempre se trate de la misma sustancia, en este caso el espinel analizado puede presentar diferentes grados de orden de la estructura, por lo que una

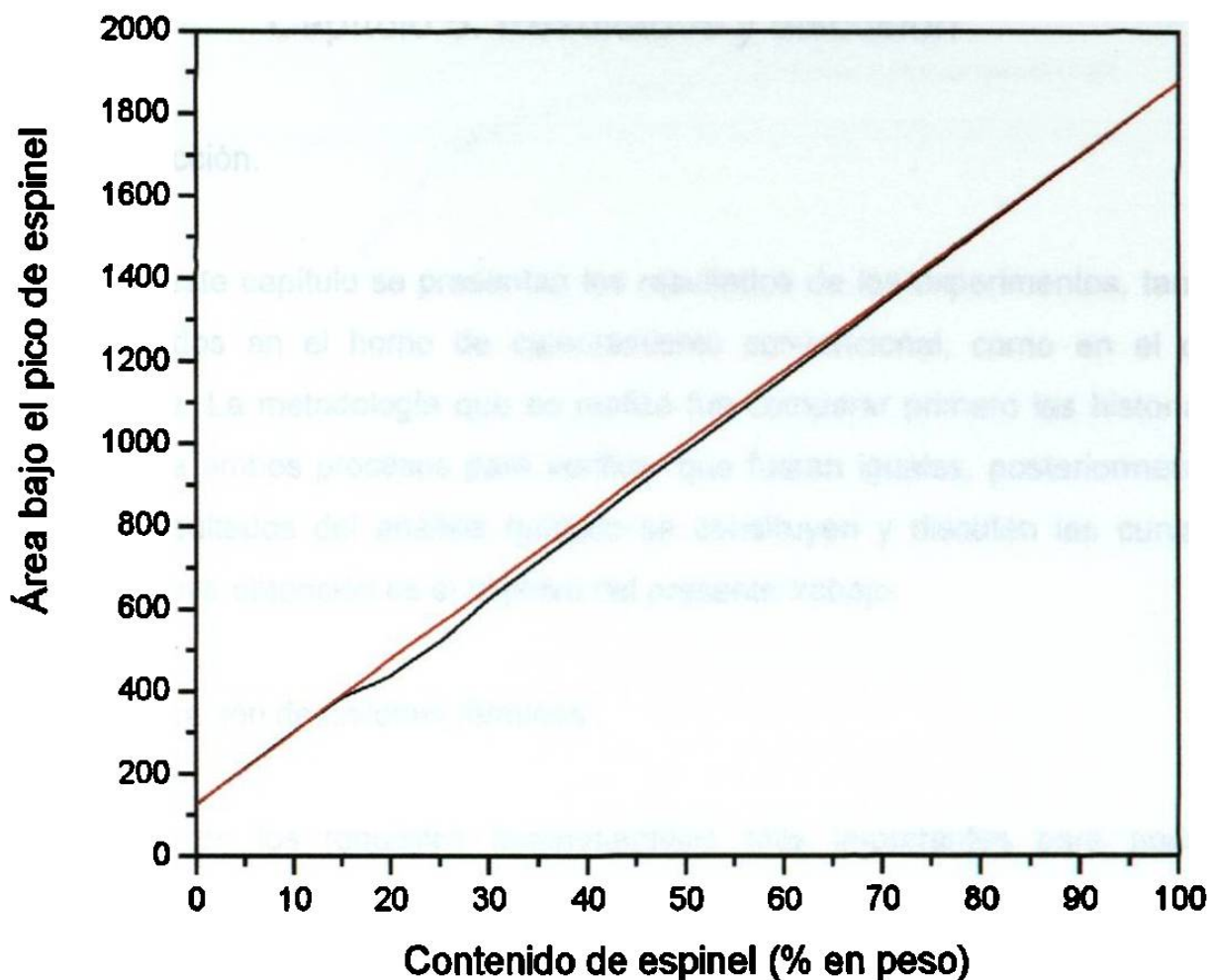
curva de calibración realizada con un cierto tipo de espinel no serviría para evaluar los contenidos reales de espinel en una muestra que presente una estructura con otro grado de orden.

Para determinar los contenidos de espinel de las muestras, se procedió a realizar una curva de calibración del difractómetro de rayos X, para obtener una relación entre la intensidad de los picos difractados y la fracción en peso del espinel en las muestras.

Antes de realizar la calibración se preparó espinel alúmina-magnesia procesando una mezcla estequiométrica de alúmina y magnesia por un periodo de 96 horas a una temperatura de 1400°C. Se realizó un análisis de difracción de rayos X en donde sólo se encontró espinel lo cual indicó que efectivamente se obtuvo 100% espinel.

Una vez que se contaba con los tres compuestos, se prepararon muestras con cantidades conocidas de espinel, alúmina y magnesia y se sometieron a un barrido en picos específicos, uno para cada compuesto. De esta manera se obtuvo una función entre el área bajo el pico difractado y el porcentaje en peso de las muestras conocidas (Figura 19).

Ya que se conocía la relación entre el área de los picos difractados por el espinel y su proporción en peso de la muestra, se calculó el contenido de espinel para cada una de las muestras de los experimentos.



Resultados de linealización

$$Y = A + B * X$$

$$A = 112.35207$$

$$B = 17.49516$$

— Áreas calculadas

— Linealización para contenido de espinel

Figura 19. Curva de calibración para el estudio semicuantitativo mediante difracción de Rayos X.

4.7 Estudio cinético.

Los resultados del análisis químico se emplearon para construir las curvas cinéticas, que a su vez se ajustaron al modelo de crecimiento parabólico.

Capítulo 5. Resultados y discusión

5.1 Introducción.

En este capítulo se presentan los resultados de los experimentos, tanto los realizados en el horno de calentamiento convencional, como en el de microondas. La metodología que se realizó fue comparar primero las historias térmicas de ambos procesos para verificar que fueran iguales, posteriormente con los resultados del análisis químico se construyen y discuten las curvas cinéticas cuya obtención es el objetivo del presente trabajo.

5.2 Comparación de historias térmicas.

Uno de los requisitos experimentales más importantes para poder comparar los resultados de dos procesos distintos como el procesamiento utilizando microondas y el convencional, es el de asegurarse de que la historia térmica es la misma, puesto que la difusión depende enormemente de la función temperatura-tiempo, grandes diferencias en las historias térmicas pueden inadvertidamente modificar los resultados, llevándonos hacia falsas conclusiones.

El primer paso consiste en observar la forma de la historia térmica para el proceso de calentamiento convencional.

La Figura 20 muestra la historia térmica de un experimento realizado en el horno convencional con una duración de 20 minutos, como todas las muestras de las diferentes composiciones se sacaron del horno en el mismo orden en que se introdujeron, y los coeficientes de transferencia de calor son aproximadamente los mismos, entonces es razonable asumir que la historia térmica para todas las composiciones es la misma.

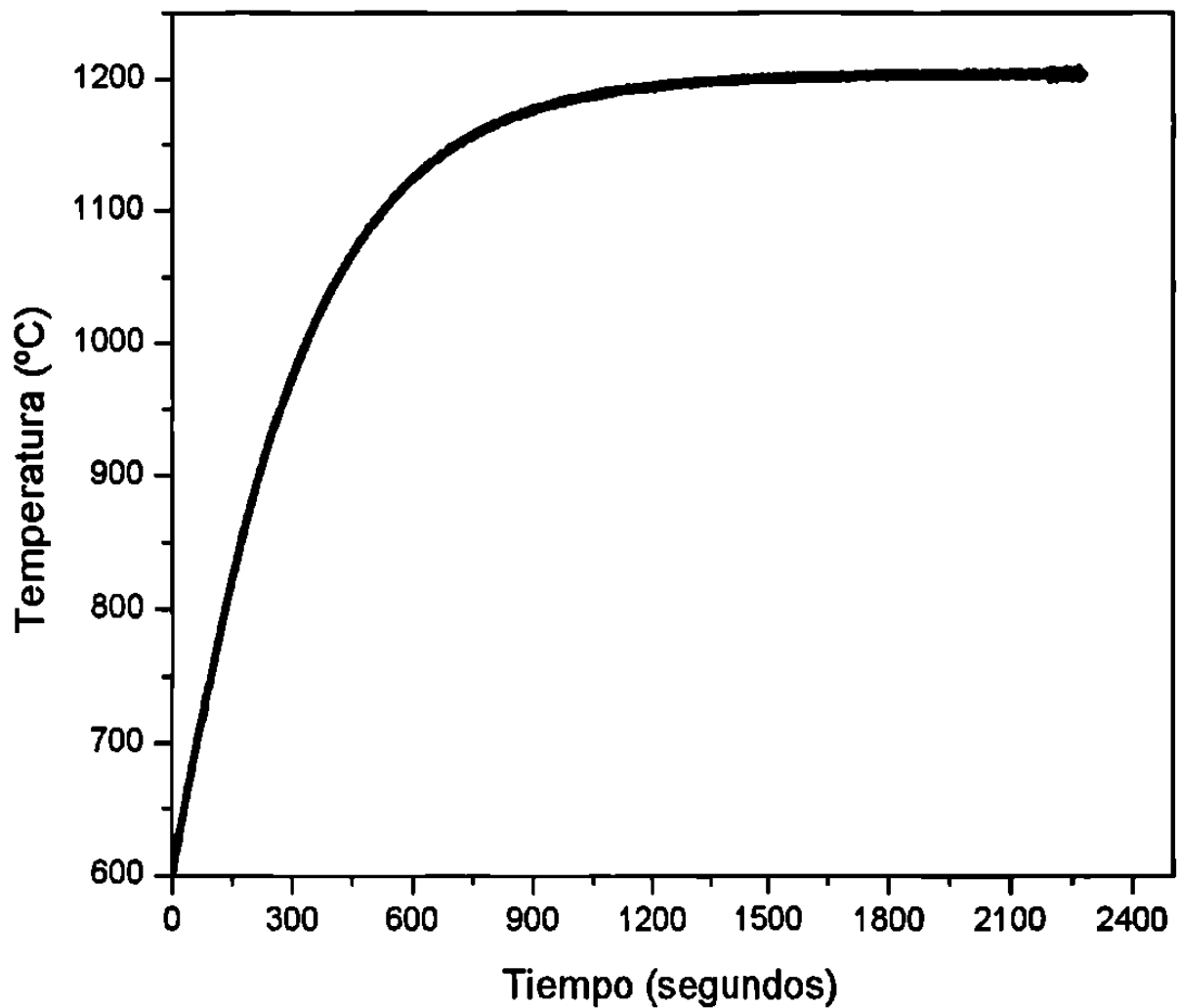


Figura 20. Curva de temperatura de prueba realizada en horno convencional con tiempo de permanencia de 20 minutos.

Posteriormente, en la Figura 21 se muestran las distintas curvas para cada uno de los experimentos en microondas con 30 minutos de duración (de acuerdo al diseño de experimentos).

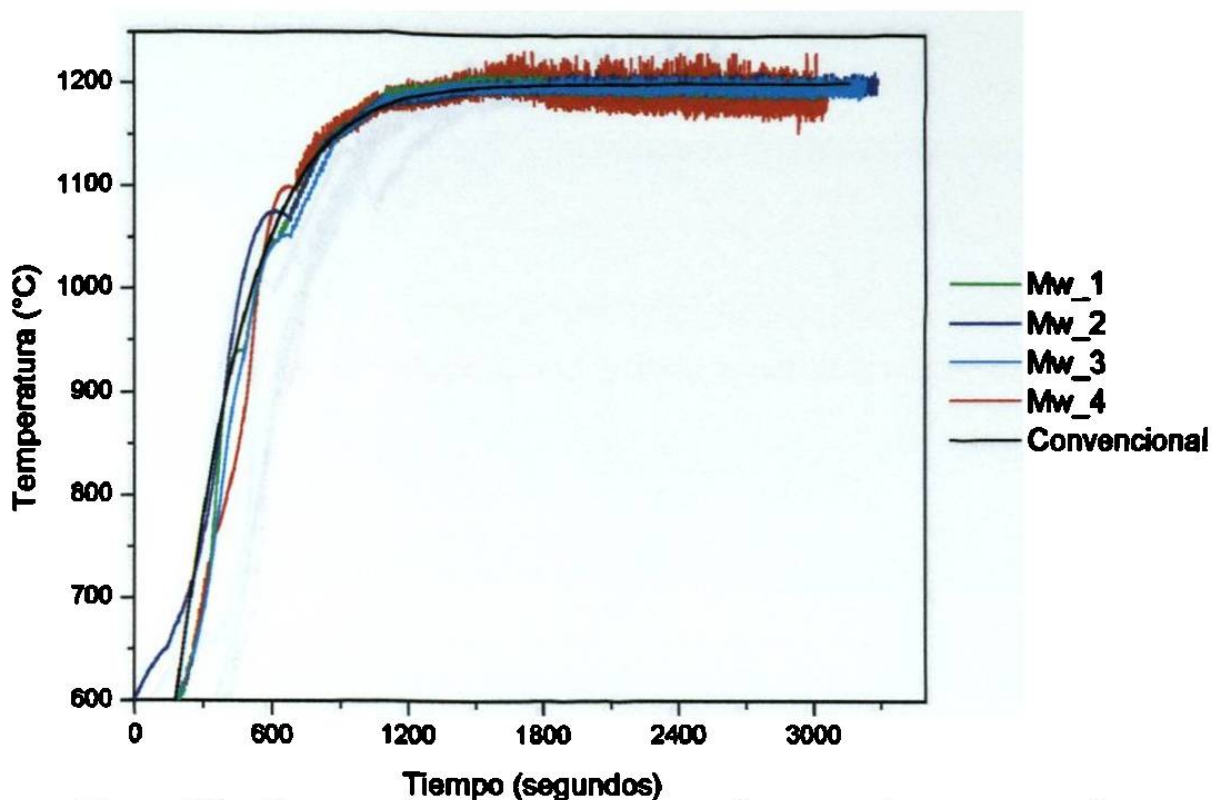


Figura 21. Curvas de temperatura para las muestras procesadas durante 30 minutos.

Para poder corroborar que las historias térmicas para cada proceso son iguales, hay que hacer un corrimiento en la escala del tiempo. De esta manera observamos que las curvas de calentamiento de las muestras son similares a partir de 600°C, lo que permite hacer una comparación entre los resultados de ambos procesos. La razón por la cual se considera la historia térmica a partir de los 600°C es que por debajo de esta temperatura no se espera que la cantidad de espinel reaccionado contribuya lo suficiente para modificar el resultado final. Además, en un experimento realizado para comprobar lo anterior, no se encontró que a esta temperatura se forme espinel en cantidades detectables mediante difracción de rayos X en 40 horas.

De la misma manera se analizaron el resto de las muestras, para verificar que las historias térmicas son similares (Figuras 22 a 24).

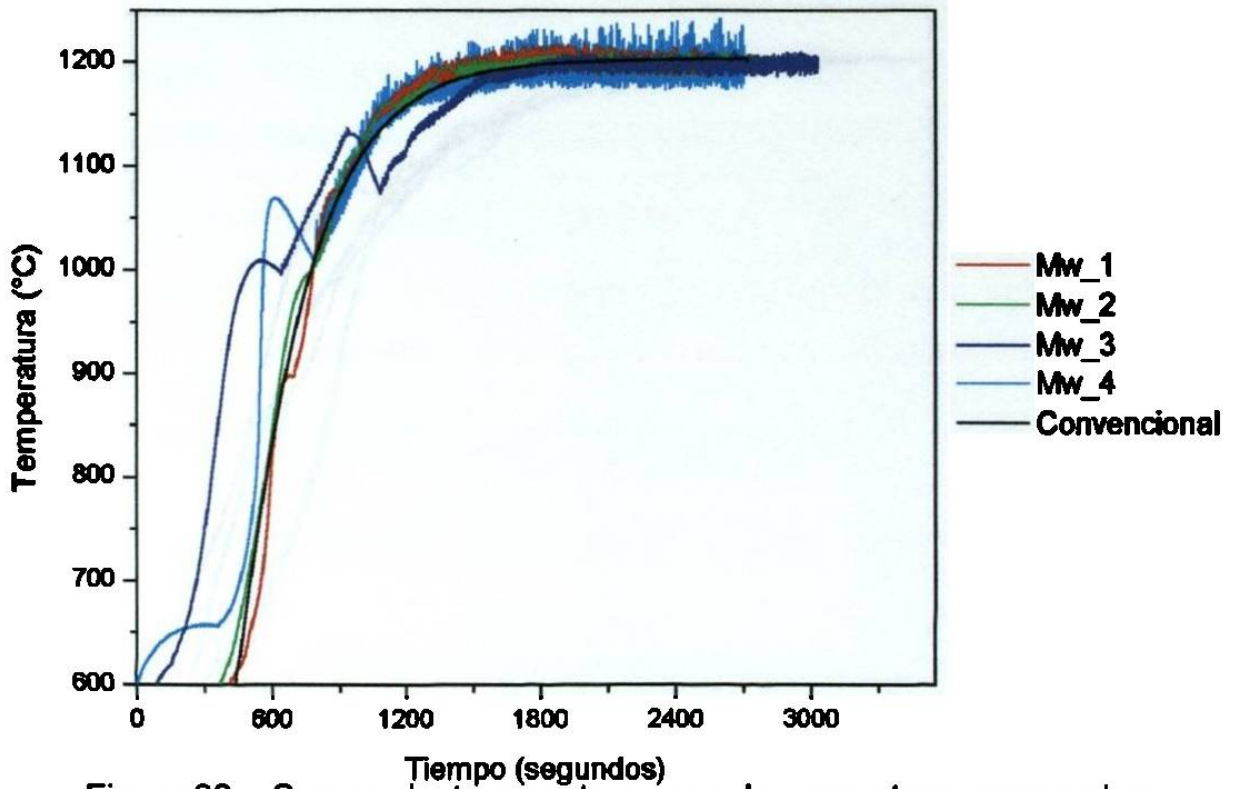


Figura 22. Curvas de temperatura para las muestras procesadas durante 20 minutos.

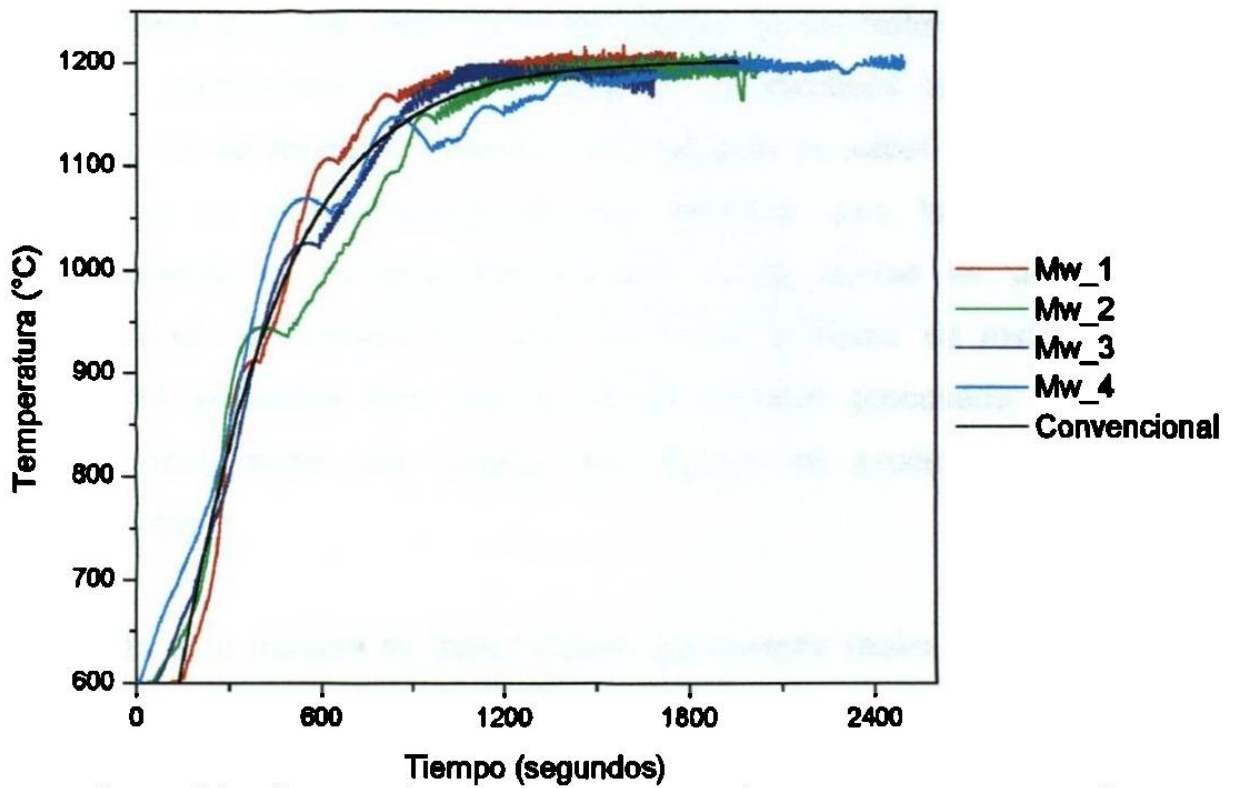


Figura 23. Curvas de temperatura para las muestras procesadas durante 10 minutos.

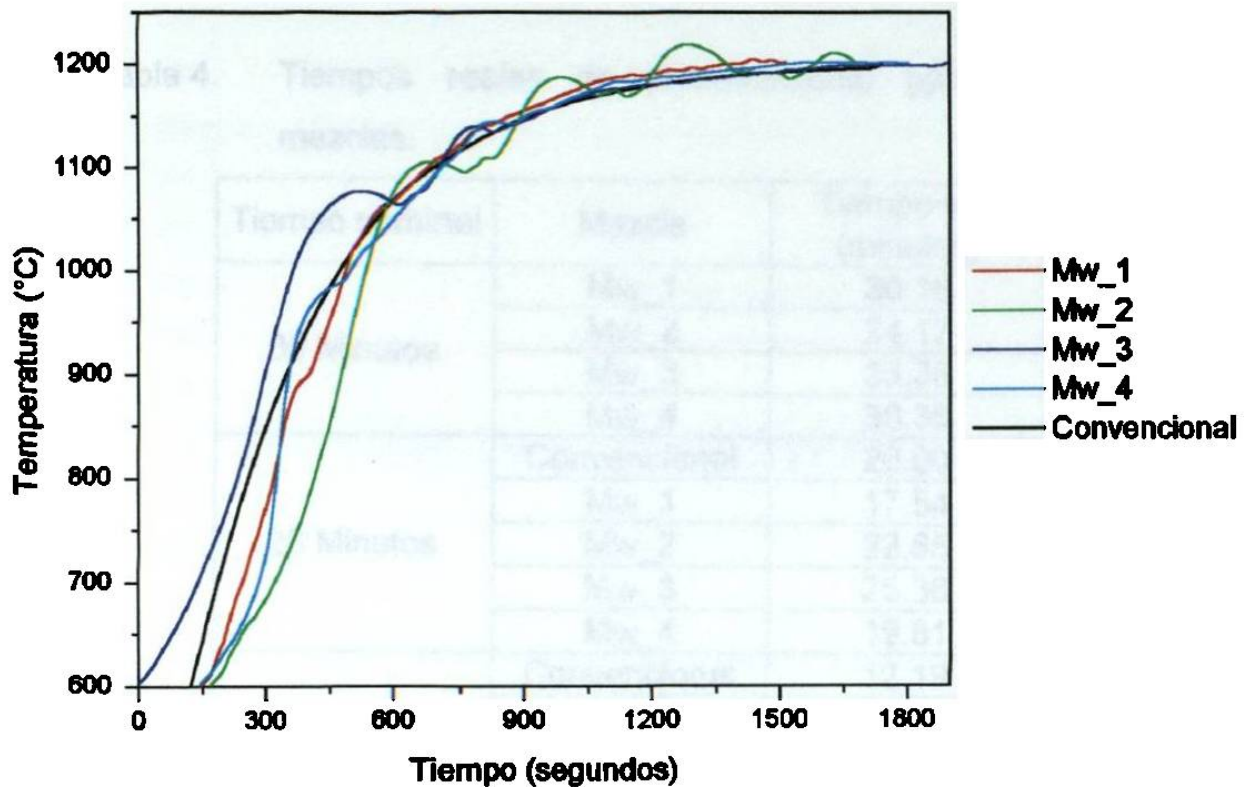


Figura 24. Curvas de temperatura para las muestras procesadas durante 5 minutos.

Como se puede observar en las gráficas de las historias térmicas de los procesos, los tiempos de procesamiento no son idénticos, sin embargo para la construcción de las curvas cinéticas lo importante es saber realmente cual fue el tiempo de procesamiento de las mezclas. Los tiempos reales de procesamiento se tomaron con respecto a las curvas de procesamiento convencional, de manera que una prueba en el horno de microondas que durara 30 segundos más que la de 20 minutos procesada en el horno convencional, sería una prueba con tiempo de procesamiento real de 20.5 minutos.

De esta manera se determinaron los tiempos reales de procesamiento para cada una de las pruebas (Tabla 4).

Tabla 4. Tiempos reales de procesamiento para todas las mezclas.

Tiempo nominal	Mezcla	Tiempo real (minutos)
30 Minutos	Mw 1	30.18
	Mw 2	34.17
	Mw 3	33.38
	Mw 4	30.38
20 Minutos	Convencional	20.00
	Mw 1	17.54
	Mw 2	22.65
	Mw 3	25.36
	Mw 4	19.81
10 Minutos	Convencional	12.19
	Mw 1	8.70
	Mw 2	13.06
	Mw 3	7.39
	Mw 4	20.90
5 Minutos	Convencional	8.80
	Mw 1	4.88
	Mw 2	7.76
	Mw 3	11.34
	Mw 4	9.72

De la Figura 21 a la 23, se puede apreciar que las historias térmicas para los experimentos llevados a cabo en el horno convencional y en el horno de microondas son similares por arriba de los 600°C.

Para apreciar con mayor claridad se presentan las diferencias entre las historias térmicas de microondas con respecto a las de los experimentos utilizando el horno convencional de calentamiento (Figuras 25 a 28).

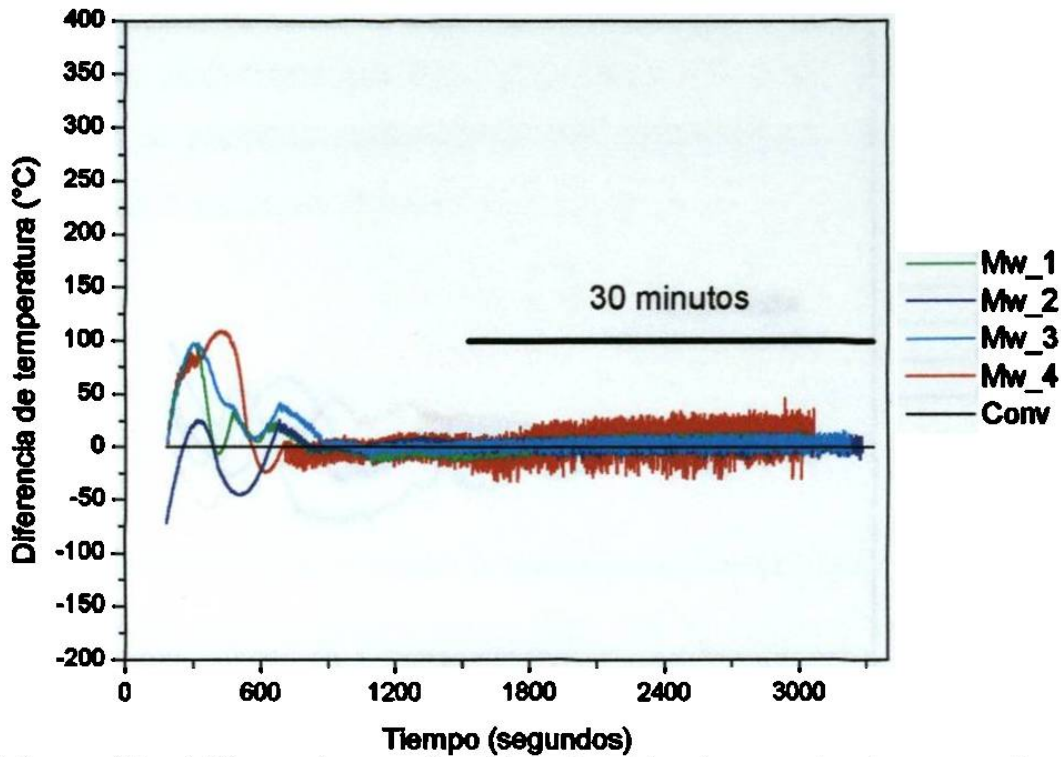


Figura 25. Diferencias en las historias térmicas entre las muestras procesadas en el horno de microondas y las procesadas convencionalmente (30 minutos).

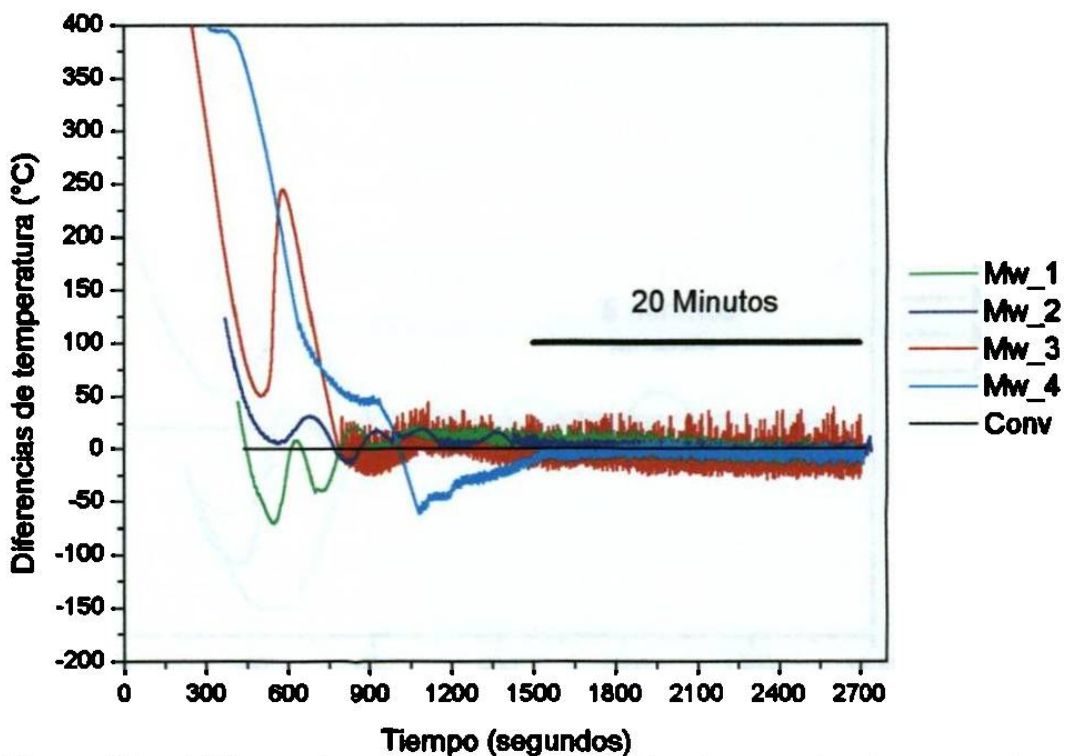


Figura 26. Diferencias en las historias térmicas entre las muestras procesadas en el horno de microondas y las procesadas convencionalmente (20 minutos).

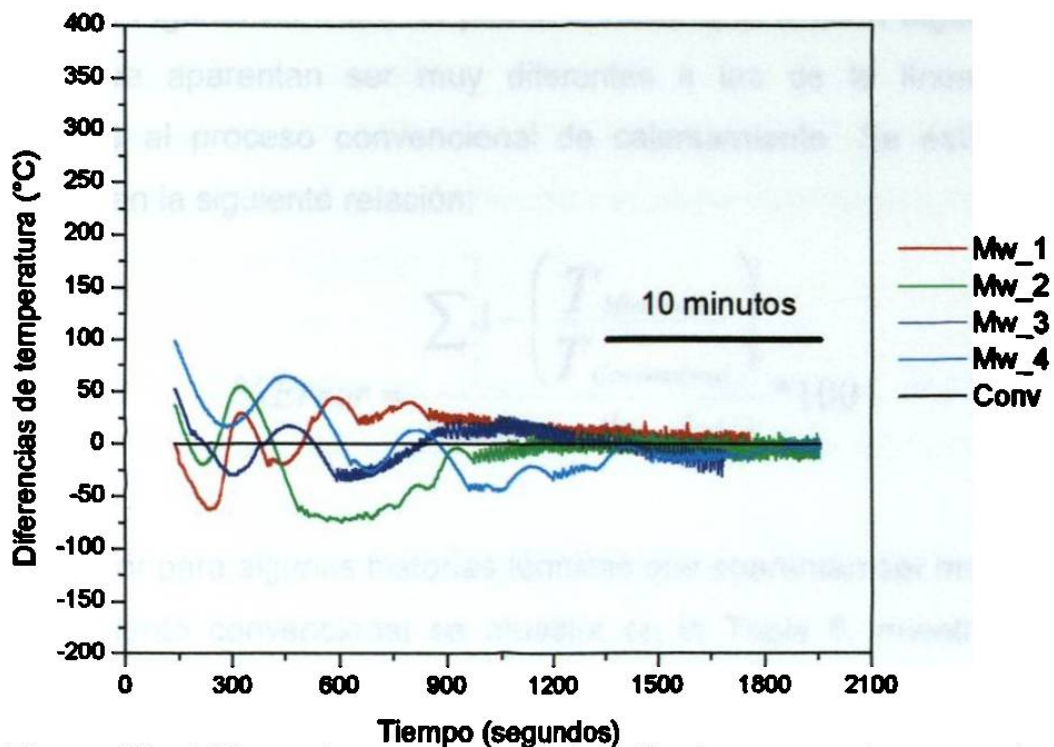


Figura 27. Diferencias en las historias térmicas entre las muestras procesadas en el horno de microondas y las procesadas convencionalmente (10 minutos).

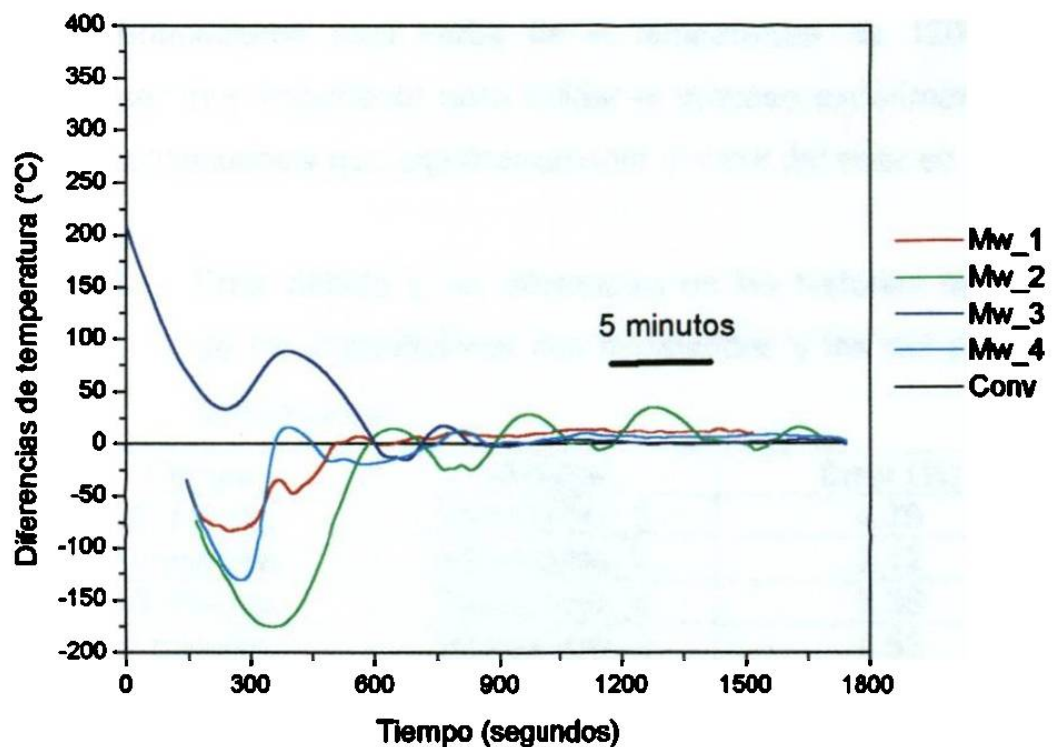


Figura 28. Diferencias en las historias térmicas entre las muestras procesadas en el horno de microondas y las procesadas convencionalmente (5 minutos).

En la Figuras 25 a 28, se puede apreciar que existen algunas historias térmicas que aparentan ser muy diferentes a las de la línea base, que corresponde al proceso convencional de calentamiento. Se estimó el error basándose en la siguiente relación:

$$\%Error = \frac{\sum \left| 1 - \left(\frac{T_{Microondas}}{T_{Convencional}} \right) \right|}{\text{Número_de_datos}} * 100$$

El error para algunas historias térmicas que aparentan ser muy diferentes al calentamiento convencional se muestra en la Tabla 5, mientras que una historia térmica de un experimento en microondas que se asemeja más al proceso convencional como es el caso de la Muestra Microondas_1 procesada por 20 minutos cuyo error es de 1.21%. Cabe mencionar que en todos los casos la temperatura durante los periodos de permanencia (10, 20 ó 30 minutos), las mezclas permanecieron muy cerca de la temperatura de 1200°C, lo que además de ser muy importante para validar el proceso experimental, también tiene como consecuencia que algebraicamente el valor del error se reduzca.

Tabla 5. Error debido a las diferencias en las historias térmicas de los experimentos con microondas y las del proceso convencional.

Tiempo	Muestra	Error (%)
20 minutos	Microondas_3	4.79
10 minutos	Microondas_2	2.12
10 minutos	Microondas_4	2.36
5 minutos	Microondas_2	4.53

5.3 Determinación del contenido de espinel.

Una vez que se contaba con las muestras y sabemos, en base a las consideraciones anteriores, que fueron procesadas por el mismo tiempo y a una

misma temperatura, se procedió a hacer los análisis para determinar la cantidad de espinel que se había formado.

Utilizando esta curva de calibración se pudo determinar el contenido en peso de espinel en las muestras (Tabla 6).

Tabla 6. Contenido de espinel en las muestras. Resultados obtenidos utilizando calibración del equipo. Porcentaje en peso (%).

Procesamiento y composición	Tiempo nominal de procesamiento (minutos)					
	1	2	5	10	20	30
Convencional 1	---	---	23.68	22.81	30.46	33.34
Convencional 2	---	---	22.95	23.41	28.46	31.95
Convencional 3	---	---	17.6	17.87	22.07	24.26
Convencional 4	---	---	12.86	11.32	13.41	15.7
Microondas 1	21.15	14.41	13.84	28.19	10.27	27.95
Microondas 2	---	36.48	47.51	31.64	50.04	---
Microondas 3	---	17.9	20.14	8.96	29.27	24.55
Microondas 4	---	1.15	18.51	25.65	5.46	12.43

Existe una gran dispersión de los resultados de las muestras procesadas utilizando microondas, debido a que no es posible tener un control de temperatura real sobre toda la muestra debido a la forma en que se da el calentamiento dentro del crisol por efecto de las microondas. En algunos casos muy cerca de donde se tomaba la muestra del crisol (0.5 cm alrededor del termopar) había evidencias de fusión incipiente, esto quiere decir que los gradientes térmicos que se producen debido a la conductividad térmica de la mezcla y la rapidez de calentamiento que es posible obtener al calentar la mezcla con microondas son tan grandes que permiten que a distancias de alrededor de 1 cm del termopar se produzca fusión ($T_m \approx 2300^\circ\text{C}$), mientras que el termopar registra temperaturas no mayores a 1250°C .

5.4 Estudio cinético.

El propósito del presente trabajo es determinar la influencia de la alúmina como absorbedor de microondas en la formación del espinel alúmina-magnesia.

Antes de determinar la magnitud de la influencia, primero es necesario encontrar que efectivamente existe una influencia de la alúmina como absorbedor de microondas en la reacción. El camino que se seleccionó para verificar esto, fue el estudio de la cinética de formación de espinel cambiando los contenidos de alúmina en las mezclas procesadas, en donde una comparación de las cinéticas entre un proceso utilizando microondas como fuente de energía y un proceso de calentamiento convencional, permitirá observar las diferencias o similitudes en el comportamiento de la reacción relacionado con la cantidad de alúmina presente en la mezcla original.

Hasta este punto hemos obtenido los datos con los cuales se determinaran las cinéticas de las reacciones para cada caso de estudio. El siguiente paso es el ajuste estadístico de los datos a un modelo cinético, debido a que en el presente trabajo el mecanismo que se considera rige la reacción es la difusión, se seleccionó un régimen que corresponde a un comportamiento parabólico como muestra la ecuación siguiente [37]:

$$R^2 = 2kt$$

en donde,

R	Fracción reaccionada
k	Constante de reacción
t	Tiempo

Para encontrar las constantes de reacción es necesario hacer regresiones de los datos que se tienen graficando R^2 en la ordenada, y el tiempo en la abscisa para cada composición utilizada. En las Figuras 29 a la 32

se tienen los resultados de los experimentos graficados de la forma antes mencionada junto con la línea resultado de la regresión.

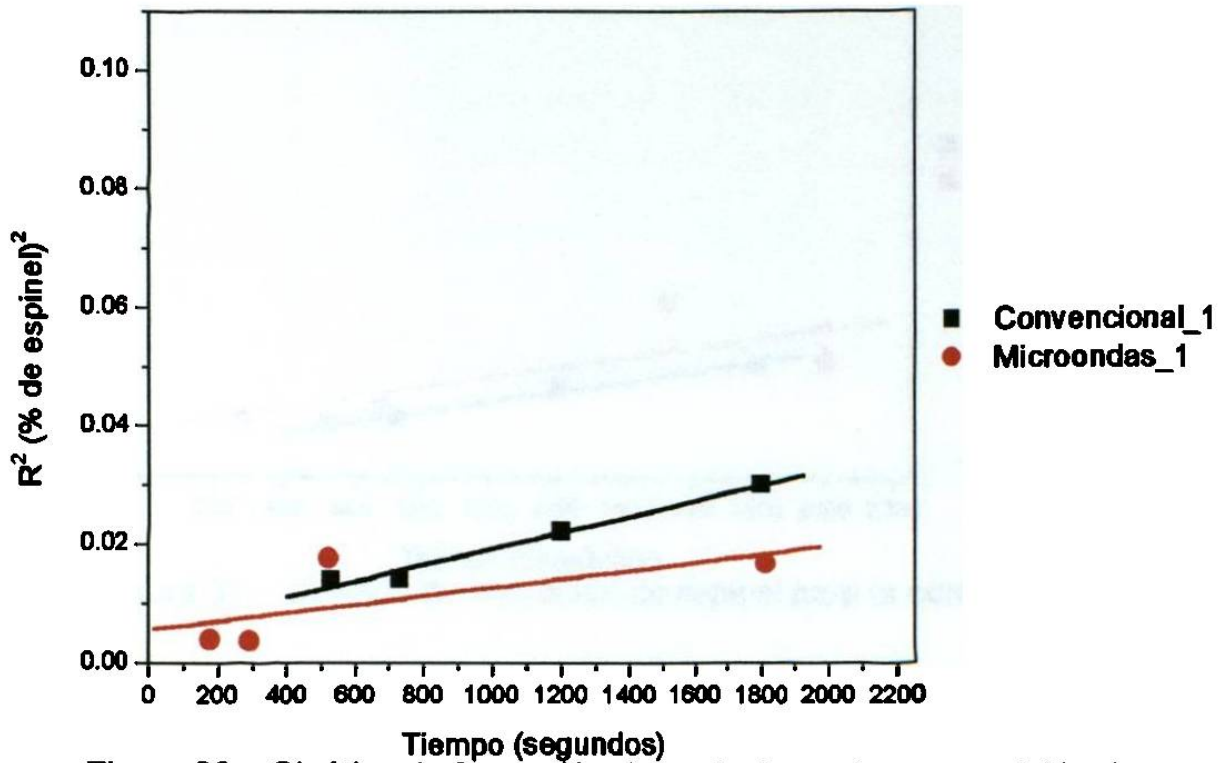


Figura 29. Cinética de formación de espinel para la composición 1.

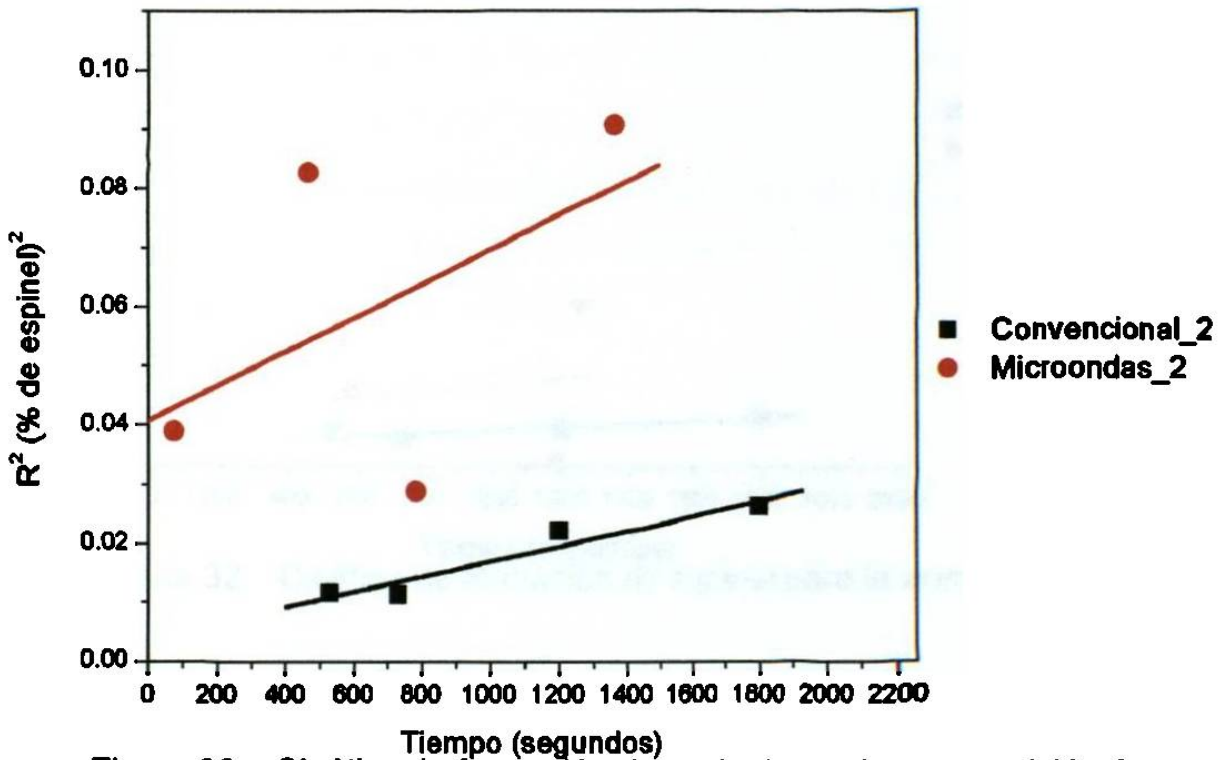


Figura 30. Cinética de formación de espinel para la composición 2.

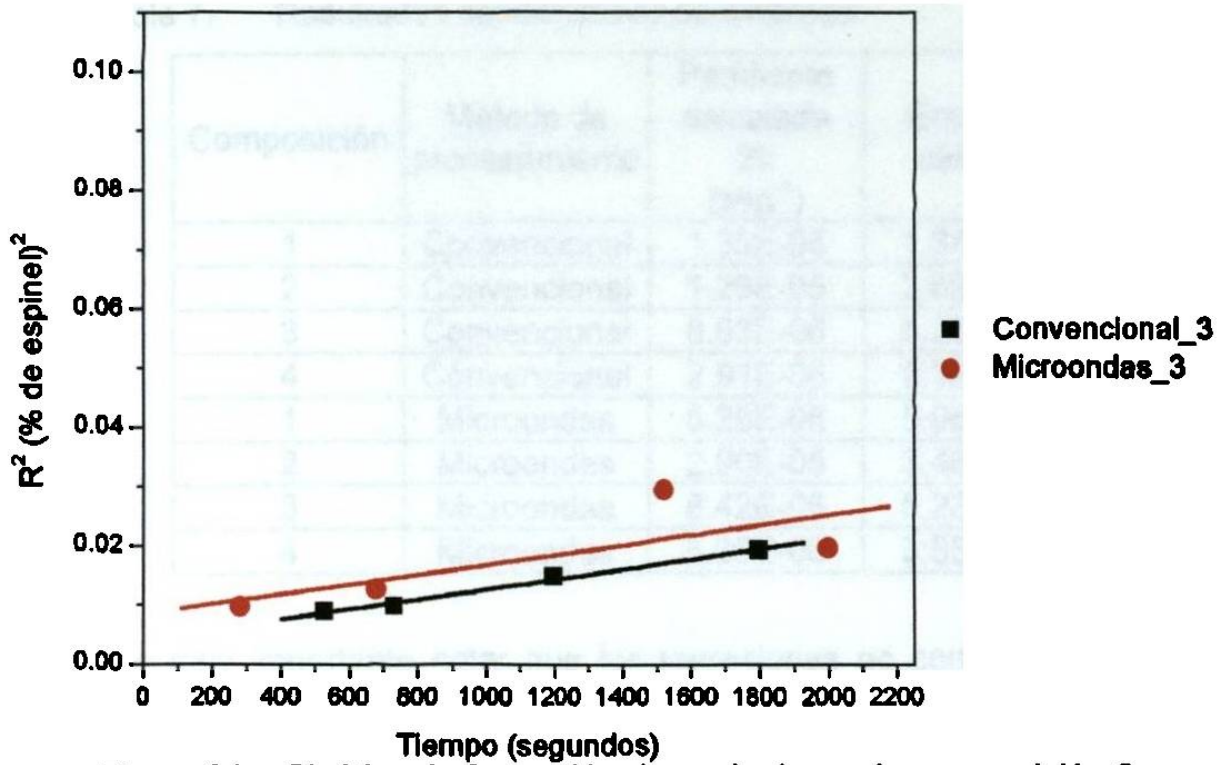


Figura 31. Cinética de formación de espinel para la composición 3.

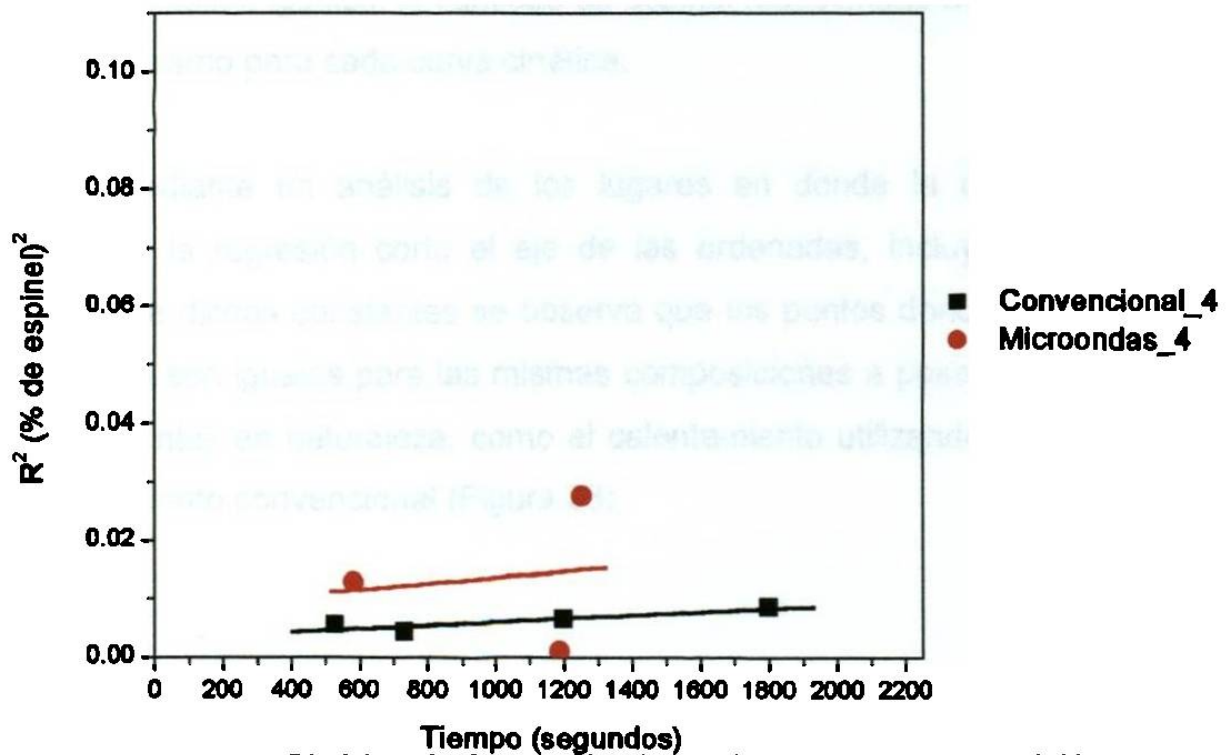


Figura 32. Cinética de formación de espinel para la composición 4.

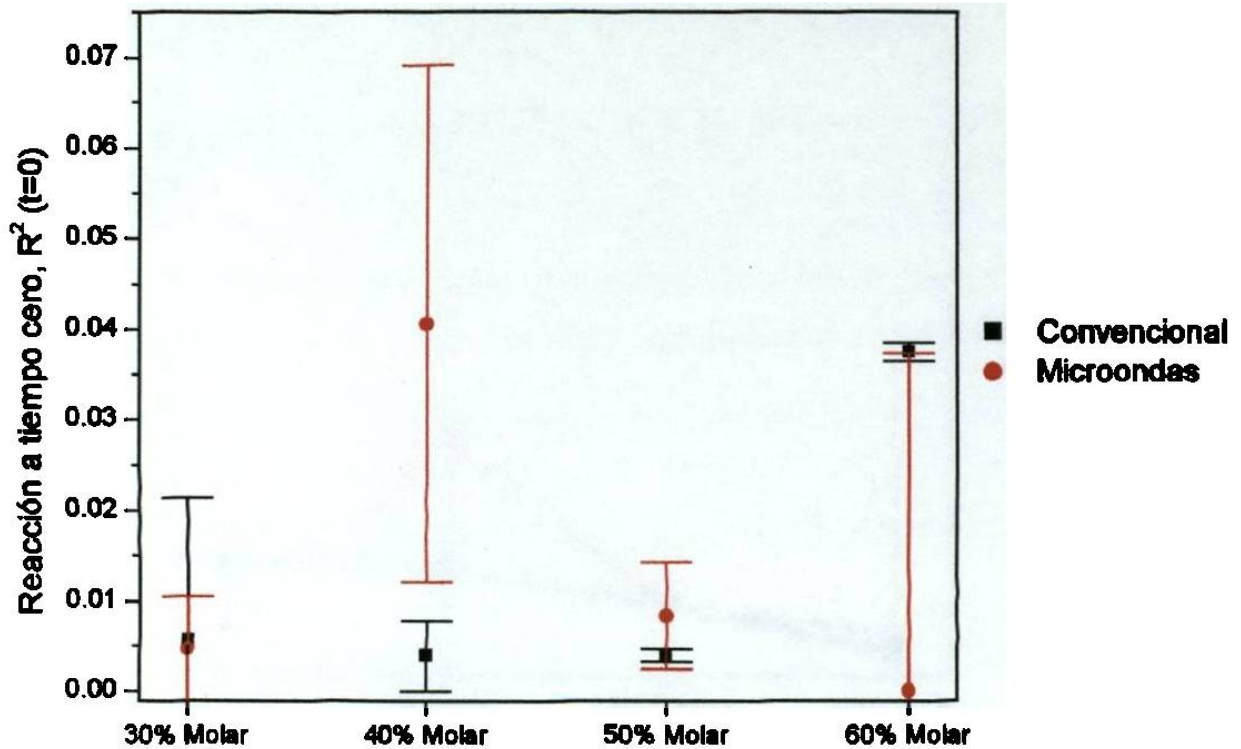
Los valores de $2k$ obtenidos de las regresiones se presentan en la Tabla 7.

Tabla 7. Resultados condensados de cinéticas.

Composición	Método de procesamiento	Pendiente calculada $2k$ (seg^{-1})	Error de cálculo
1	Convencional	1.35E-05	1.34E-06
2	Convencional	1.29E-05	2.62E-06
3	Convencional	8.63E-06	6.20E-07
4	Convencional	2.91E-06	9.32E-07
1	Microondas	5.29E-06	5.95E-06
2	Microondas	2.90E-05	3.48E-05
3	Microondas	8.42E-06	5.23E-06
4	Microondas	5.29E-06	3.55E-05

Es muy importante notar que las regresiones no cortan con el origen, esto implica que ya existe una cantidad de espinel formado para el momento en que se comienza a contar el tiempo del experimento, y en caso de que las cinéticas fuesen iguales, la cantidad de espinel reaccionado al tiempo cero ($t=0$) sería el mismo para cada curva cinética.

Mediante un análisis de los lugares en donde la cinética calculada mediante la regresión corta el eje de las ordenadas, incluyendo el error de cálculo de dichas constantes se observa que los puntos donde se intersecta la ordenada son iguales para las mismas composiciones a pesar de ser procesos tan diferentes en naturaleza, como el calentamiento utilizando microondas y el calentamiento convencional (Figura 33).



Contenido inicial de alúmina en la mezcla

Figura 33. Cantidad de espinel reaccionado a tiempo cero para cada curva cinética. Espinel reaccionado al momento en que se alcanzan los 1200°C.

Al graficar la constante de reacción en función de la cantidad de alúmina presente en la mezcla (Figura 34), se puede observar que la alúmina tiene la misma influencia en la cinética de reacción de formación de espinel independientemente si el proceso de calentamiento es el convencional o utilizando microondas.

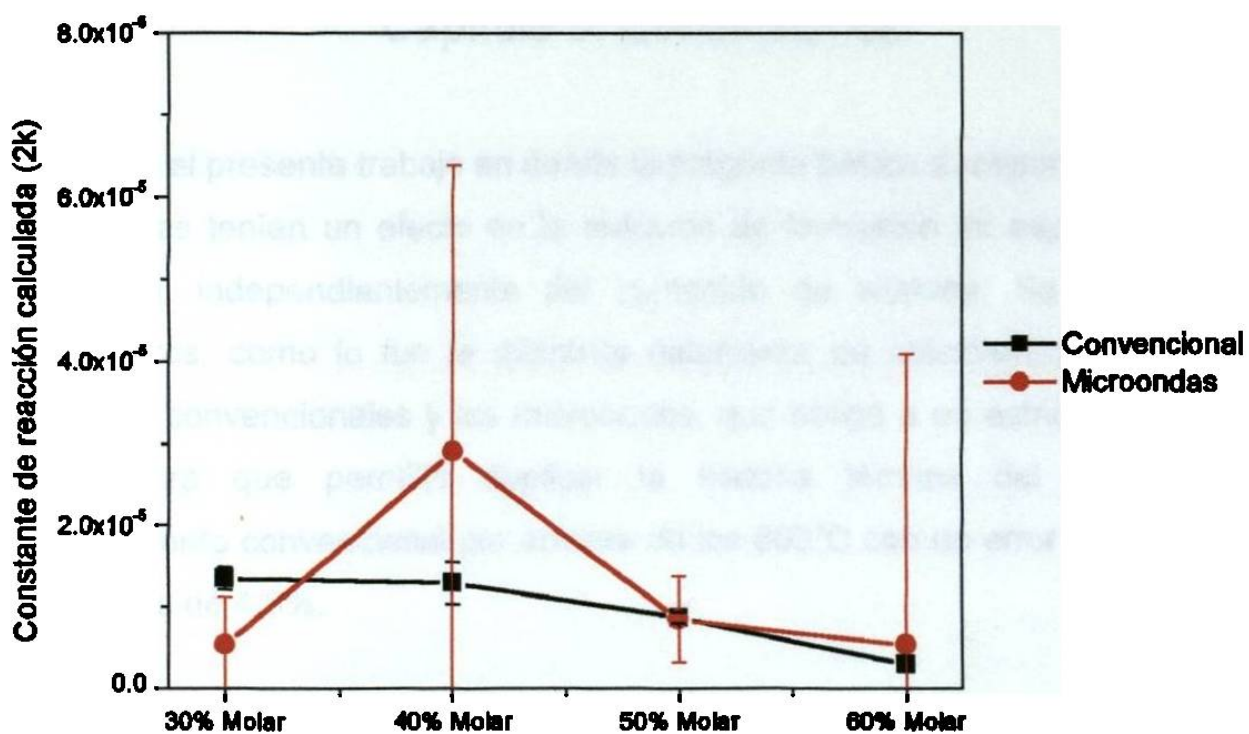


Figura 34. Resultados del cálculo de la constante de reacción (2k) contra la composición original de las mezclas.

Debido a la similitud entre las constantes de reacción al procesar una mezcla para obtener espinel de dos procesos como el calentamiento utilizando microondas como fuente de energía y mediante un calentamiento empleando métodos convencionales como un horno de resistencias, es posible concluir que los mecanismos que rigen la reacción en el proceso convencional no sólo son los mismos que actúan aún con la acción de las microondas sino que tienen la misma contribución.

En otros trabajos han observado aumentos muy grandes en la cinética de las reacciones expuestas a un campo de microondas, inclusive hasta tres veces se incrementa la cinética de reacciones realizadas utilizando microondas como fuente de energía en la formación del TiC [15], sin embargo en el presente trabajo se demuestra que la cinética de formación del espinel utilizando microondas es la misma que la presente ante un método de calentamiento convencional.

Capítulo 6. Conclusiones

En el presente trabajo en donde la pregunta básica a responder era si las microondas tenían un efecto en la reacción de formación de espinel alúmina-magnesia, independientemente del contenido de alúmina. Se encontraron varios retos, como lo fue la diferente naturaleza de calentamiento entre los procesos convencionales y las microondas, que obligó a un estricto control de temperatura que permitió duplicar la historia térmica del proceso de calentamiento convencional por encima de los 600°C con un error experimental de no más de 4.8%.

Además los resultados arrojados de los experimentos permitieron construir las gráficas de evolución de la reacción en donde se observó que las microondas influyen de la misma manera en la cinética de formación de espinel que el proceso de calentamiento convencional, por lo que se concluye que la alúmina no tiene influencia en la formación del espinel debido a que sea absorbedor de microondas.

Una de las contribuciones más importantes del presente trabajo es que se realizó una comparación objetiva entre dos procesos como un proceso de calentamiento por conducción y uno utilizando microondas como fuente de energía.

La conclusión principal es que las microondas no afectan como se da la reacción, de manera que el presente trabajo abre la posibilidad de una nueva forma de observar los fenómenos relacionados con el procesamiento de los materiales utilizando microondas, en donde la principal diferencia de las microondas con otras fuentes de energía será la posibilidad de obtener perfiles e historias térmicas completamente diferentes a los procesos restringidos por la conducción térmica.

Referencias bibliográficas

- [1]. Valdez Z. *Comparación del espinel alúmina-magnesia producido mediante microondas contra el procesado convencionalmente*. Tesis de Licenciatura, Facultad de Ingeniería Mecánica y Eléctrica, 1999.
- [2]. Aguilar J. Gomez I. Microwaves applied to carbothermic reduction of iron ore pellets. *Journal of Microwave Power and Electromagnetic Energy*, 32 (2), 67-73, 1997.
- [3]. Binner J., Cross T. Microwave processing in the UK. *Materials Research Society Symposium Proceedings*, 269, 33-38, 1992.
- [4]. Goldstein A., Travitzky N., Singurindy A., Kravchik M. Direct microwave sintering of yttria-stabilized zirconia at 2.45 GHz. *Journal of the European Ceramic Society*, 19, 2067-2072, 1999.
- [5]. Ruginets R., Fisher R. Microwave sintering of boron carbide composites. *American Ceramic Society Bulletin*, 74(1), 56-58, 1995.
- [6]. Earl D., Clark D. The feasibility of microwave drying ceramic tile. *Ceramic Industry*, 30-34, oct 1996.
- [7]. Bondioli F., Bonamartini A., Ferrari A., Leonelli C., Siligardi C., Manfredini T., Evans N. Microwave synthesis of $Al_2O_3/Cr_2O_3(ss)$ ceramic pigments. *Journal of Microwave Power and Electromagnetic Energy*, 33(1), 18-23, 1998.
- [8]. Sheppard L. Manufacturing ceramics with microwaves: The potential for economical production. *Ceramic Bulletin*, 67(10), 1656-1661, 1988.
- [9]. Binner J., Caro I., Firkins J. Microwave sintering of nanometer and micrometer ferrite powders. *Journal of Microwave Power and Electromagnetic Energy*, 34(3), 131-136, 1999.
- [10]. Menéndez J., Menéndez E., García A., Parra J., Pis J. Thermal treatment of active carbons: A comparison between microwave and electrical heating. *Journal of Microwave Power and Electromagnetic Energy*, 34(3), 137-143, 1999.
- [11]. Samandi M., Ji H., Miyake S. Microwave Sintering of Zirconia Toughened Alumina at 28 Ghz. *Journal of the Australian Ceramic Society*, 34(2) 299-304, 1998.

- [12]. Boch P., Lequeux N., Piluso P. Reaction Sintering of Ceramic Materials by Microwave Heating. *Materials Research Society Symposium Proceedings, Vol. 269, 211-217, 1992*
- [13]. Brandon J., Samuels J., Hodgkins W. Microwave sintering of oxide ceramics. *Materials Research Society Symposium Proceedings, 269, 1992*
- [14]. Janney M., Kimrey H. Diffusion-controlled processes in microwave-fired oxide ceramics. *Materials Research Society Symposium Proceedings, 189, 215-227, 1991.*
- [15]. Fanslow G. Microwave enhancement of chemical and physical reactions. *Materials Research Society Symposium Proceedings, 189, 43-48, 1991.*
- [16]. Binner J.G.P., Hassine N.A., Cross T.E. The possible role of the pre-exponential factor in explaining the increased reaction rates observed during the microwave synthesis of titanium carbide. *Journal of Materials Science, 30, 5389-5393, 1995.*
- [17]. Valdez Z., Aguilar J. Influence of Al_2O_3 on the production of $MgAl_2O_4$ with microwaves. 35th Microwave Power Symposium, International Microwave Power Institute, Montreal, Canadá, 72-74, Jul. 2000.
- [18]. Aguilar J., Gonzalez M., Gomez I. Microwaves as an energy source for producing magnesia-alumina spinel. *Journal of the Microwave Power and Electromagnetic Energy, 32(2), 74-79, 1997.*
- [19]. Gómez de la Fuente I. *Estudio del comportamiento de materiales cerámicos expuestos a un campo de microondas.* Tesis Doctoral, Facultad de Ingeniería Mecánica y Eléctrica, 1998.
- [20]. Gómez I. , Aguilar J., Valdez Z.- Síntesis y caracterización de cerámicos tipo espinel AB_2O_4 producidos con radiación electromagnética a 2.45 GHz, VII Congreso Iberoamericano de Química Inorgánica, Academia Mexicana de Química Inorgánica, Monterrey, NL, 11-16, Abril 1999.
- [21]. Aliouat M., Mazo L., Desgardin G., Raveau B. Microwave Sintering of Spinel-Type Oxides. *Journal of the American Ceramic Society, 73(8), 2515-2518, 1990.*
- [22]. González Garza M. *Obtención del espinel $MgAl_2O_4$ utilizando microondas como fuente de energía.* Tesis de Maestría, Facultad de Ingeniería Mecánica y Eléctrica, 1996.

- [23]. Aguilar J., Salazar S. Producción de $MgAl_2O_4$, utilizando grafito como auxiliar en el calentamiento. XX Encuentro de Investigación Metalúrgica y V Congreso Internacional en Materiales, Instituto Tecnológico de Saltillo., 544-555, noviembre 1998.
- [24]. Askeland Donald R. *The Science and Engineering of Materials*. Boston: PWS Publishing, 1994.
- [25]. Kingery W., Bowen H., Uhlmann D. *Introduction to ceramics* (Second Edition). Wiley-Interscience, 1976.
- [26]. Ortiz U., Aguilar J., Kharissova O. Effect of iron over the magnesia-alumina spinel lattice. *Advances in Technology and Materials and Materials Processing Journal*. 2(2). 107-116, 2000.
- [27]. Evans R. Magnesia-Alumina-Spinel: Raw materials production and preparation. *American Ceramic Society Bulletin*, 72(4), 59-63, 1993.
- [28]. Maschio R., Fabbri B., Fiori C. Industrial applications of refractories containing Magnesium Aluminate Spinel. *Industrial Ceramics*, 8(3), 1998.
- [29]. Castillo A., Das T., Ortiz U. Estudio experimental de fusión de Magnesia (MgO) para la industria de refractarios. *Metalurgia y Materiales*, 23-28, diciembre 1993.
- [30]. Carter R. E. Mechanism of Solid-State Reaction Between Magnesium Oxide and Aluminum Oxide and Between Magnesium Oxide and Ferric Oxide. *Journal of the American Ceramic Society*, 44(3), 116-120, 1961.
- [31]. Chabinsky I. Applications of microwave energy source: Past, present and future "Brave new worlds." *Materials Research Society Symposium Proceedings*, 124, 17-29, 1988.
- [32]. Sheppard L. Manufacturing Ceramics with Microwaves: The Potential for Economical Production. *Ceramic Bulletin*, 67(10), 1656-1661, 1988.
- [33]. Metaxas R.C., Meredith R.J. *Industrial Microwave Heating* (Johns A. et al, IEE Power Engineering Series 4). London United Kingdom: Peter Peregrinus Ltd., 1993.
- [34]. Aguilar J. Termopares para medir temperatura en muestras expuestas a microondas. *Ciencia UANL*, 1(4), 319-325, octubre 1999.
- [35]. Meek T., Park S., Nehls M., Kim C. Temperature measurement for microwave procesing of advanced ceramics. *Materials Research Society Symposium Proceedings*, 155, 267-274, 1989.

- [36]. Katz J., Blake. Microwave Sintering of Multiple Alumina and Composite Components. *Ceramic Bulletin*, 70(8), 1304-1308, 1991.
- [37]. Darken, L., Gurry R. Physical chemistry of Metals. McGraw-Hill, 1953.
- [38]. Fernandez J., Otero C. Kinetics of solid-state spinel formation: Effect of cation coordination preference. *Journal of Solid State Chemistry*, 109, 43-46, 1994.
- [39]. Salazar Rodríguez S. *Influencia del grafito en el procesamiento del espinel $MgAl_2O_4$ mediante microondas*. Tesis de Maestría, Facultad de Ingeniería Mecánica y Eléctrica, 1999.

Índice de tablas y figuras

	Descripción	Página
Figura 1	Estructuras básicas que se presentan en los materiales cerámicos.	6
Figura 2	Tipos de sitios en las celdas, sitios octaédricos (O) y sitios tetraédricos (T).	6
Figura 3	Celda unitaria del espinel alúmina-magnesia.	7
Figura 4	Diagrama de fases binario para el sistema alúmina-magnesia [24].	8
Figura 5	Producción del espinel con el uso de hornos rotatorios [27].	9
Figura 6	Tipos de difusión. Difusión entre vacancias e intersticial.	11
Figura 7	Representación de una onda cambiante en el tiempo.	13
Figura 8	El espectro electromagnético.	13
Figura 9	Distintos tipos de polarización que se presentan en los materiales.	16
Figura 10	Comparación de perfiles térmicos en el calentamiento volumétrico y el calentamiento por conducción térmica.	18
Figura 11	Esquema del comportamiento de los materiales que presentan el fenómeno de corrimiento térmico al ser calentados en microondas.	21
Figura 12	Esquema del comportamiento de los materiales que se calientan de manera uniforme en microondas.	22
Figura 13	Esquema del horno de calentamiento convencional mediante resistencias eléctricas.	30
Figura 14	Esquema del crisol que se colocó en horno convencional.	31
Figura 15	Fotografía del sistema de control de temperatura.	33

Figura 16	Esquema del arreglo del termopar y grafito en las mezclas procesadas mediante microondas.	34
Figura 17	Pendientes utilizadas para el calentamiento de las muestras.	36
Figura 18	Esquema del horno de microondas y posición del termopar en la cavidad.	37
Figura 19	Curva de calibración para el estudio semicuantitativo mediante difracción de Rayos X.	40
Figura 20	Curva de temperatura de prueba realizada en horno convencional con tiempo de permanencia de 20 minutos.	42
Figura 21	Curvas de temperatura para las muestras procesadas durante 30 minutos.	43
Figura 22	Curvas de temperatura para las muestras procesadas durante 20 minutos.	44
Figura 23	Curvas de temperatura para las muestras procesadas durante 10 minutos.	44
Figura 24	Curvas de temperatura para las muestras procesadas durante 5 minutos.	45
Figura 25	Diferencias en las historias térmicas entre las muestras procesadas en el horno de microondas y las procesadas convencionalmente (30 minutos).	47
Figura 26	Diferencias en las historias térmicas entre las muestras procesadas en el horno de microondas y las procesadas convencionalmente (20 minutos).	47
Figura 27	Diferencias en las historias térmicas entre las muestras procesadas en el horno de microondas y las procesadas convencionalmente (10 minutos).	48
Figura 28	Diferencias en las historias térmicas entre las muestras procesadas en el horno de microondas y las procesadas convencionalmente (5 minutos).	48

Figura 29	Cinética de formación de espinel para la composición 1.	52
Figura 30	Cinética de formación de espinel para la composición 2.	52
Figura 31	Cinética de formación de espinel para la composición 3.	53
Figura 32	Cinética de formación de espinel para la composición 4.	53
Figura 33	Cantidad de espinel reaccionado a tiempo cero para cada curva cinética. Espinel reaccionado al momento en que se alcanzan los 1200°C.	55
Figura 34	Resultados del cálculo de la constante de reacción (2k) contra la composición original de las mezclas.	56
Tabla 1	Composiciones de las mezclas utilizadas en los experimentos.	28
Tabla 2	Tiempos de procesamiento utilizados.	29
Tabla 3	Pendientes de calentamiento utilizadas para programar el control de temperatura en el horno de microondas.	37
Tabla 4	Tiempos reales de procesamiento para todas las mezclas.	46
Tabla 5	Error debido a las diferencias en las historias térmicas de los experimentos con microondas y las del proceso convencional.	49
Tabla 6	Contenido de espinel en las muestras. Resultados obtenidos utilizando calibración del equipo. Porcentaje en peso (%).	50
Tabla 7	Resultados condensados de cinéticas.	54



