

Procesos Térmicos Asistidos por Microondas sobre Materiales Carbonosos

Y. Fernández, B. Fidalgo, L. Zubizarreta, J.M. Bermúdez, E.G. Calvo
E. Ruisánchez, E.J. Juárez-Pérez, A. Arenillas, J.A. Menéndez.

INCAR-CSIC, Apdo. 73, 33080- Oviedo, Spain. Grupo de Materiales Carbonosos para Aplicaciones Tecnológicas: <http://www.mcat.es.tt>

1 Introducción al calentamiento de materiales carbonosos mediante microondas

El calentamiento dieléctrico es un calentamiento a través de radiación electromagnética de una longitud de onda de entre 0.001 y 1 m (correspondiente a unas frecuencias entre 300 and 0.3 GHz), es decir, ondas de radio y microondas. La interacción de las partículas cargadas de ciertos materiales con el campo eléctrico que forma parte de la radiación electromagnética provoca que estos materiales se calienten. Por ejemplo, en el caso de moléculas polares, como el agua, el campo eléctrico de las microondas provoca que tanto los dipolos permanentes como los inducidos roten al intentar alinearse con el campo oscilante, si se están empleando microondas en la frecuencia de 2.45 GHz, la molécula rotaría 2450 millones de veces por segundo siguiendo el campo eléctrico. Este movimiento molecular genera fricción entre las moléculas en rotación y se disipa energía en forma de calor (Polarización Dipolar). En el caso de materiales dieléctricos sólidos con partículas cargadas que tienen libertad de movimiento en una región delimitada del material, como por ejemplo los electrones π en carbones, las microondas inducen una corriente en fase con el campo electromagnético en el material. Como los electrones encuentran resistencia al libre desplazamiento por el material, cierta cantidad de energía se disipará en forma de calor debido al llamado efecto Maxwell-Wagner (Polarización Interfacial o de Maxwell-Wagner) [1, 2].

Los materiales que interactúan con las microondas para generar calor se denominan absorbentes de microondas. La capacidad de un material para calentarse en presencia de un campo de microondas está definida por su tangente de pérdidas dieléctricas: $\tan \delta = \epsilon''/\epsilon'$. La tangente de pérdidas dieléctricas está compuesta de dos parámetros, la constante dieléctrica (o permitividad real), ϵ' , y el factor de pérdidas dieléctricas (o permitividad imaginaria), ϵ'' ; es decir, $\epsilon = \epsilon' - i \epsilon''$, donde ϵ sería la permitividad compleja. La constante dieléctrica (ϵ') determina qué cantidad de la energía incidente es reflejada y qué cantidad absorbida, mientras que el factor de pérdidas dieléctricas (ϵ'') mide la disipación, en forma de calor, de energía eléctrica en el interior del material [1, 2]. Para un aprovechamiento óptimo de la energía de las microondas, se debe combinar un valor moderado de ϵ' con valores elevados de ϵ'' (y por lo tanto valores elevados de $\tan \delta$), permitiendo convertir la energía de las microondas en energía térmica. Así, mientras que algunos materiales poseen un factor de pérdidas dieléctricas (ϵ'') poco elevado para permitir el calentamiento dieléctrico (transparentes a las microondas), otros materiales, como algunos óxidos inorgánicos y la mayoría de los materiales de carbono, son excelentes absorbentes de microondas. Por otro lado, los materiales que son conductores eléctricos reflejan las microondas. Así, los grafitos y los carbones muy grafitizados pueden reflejar una fracción importante de la radiación de microondas. En el caso de los carbones, en los que los electrones π deslocalizados

tienen libertad de movimiento en regiones relativamente amplias, puede tener lugar un interesante fenómeno adicional. La energía cinética de algunos electrones puede llegar a ser suficiente para que estos salten fuera del material provocando la ionización de la atmósfera de su alrededor. A nivel macroscópico, este fenómeno se percibe por la formación de chispas o arcos eléctricos. Pero, a nivel microscópico, estos puntos calientes son plasmas, que en la mayoría de las ocasiones pueden considerarse microplasmas tanto desde el punto de vista del tiempo como del espacio, ya que tienen lugar en una minúscula región del espacio y durante una fracción de segundo. Una generación intensa de tales microplasmas puede tener importantes implicaciones para los procesos involucrados.

El calentamiento en microondas de un material dieléctrico ofrece múltiples ventajas sobre el calentamiento convencional, como: calentamiento sin contacto, transferencia de energía en lugar de transmisión de calor, calentamiento rápido, calentamiento selectivo del material, calentamiento volumétrico, rápido arranque y parada, calentamiento desde el interior del material, alto nivel de seguridad y automatización [3].

Gracias a estas ventajas, las microondas se utilizan en diversos campos científicos y tecnológicos para calentar diferentes materiales [2-4]. La mayoría de las aplicaciones industriales del calentamiento con microondas (industria alimentaria, esterilización y pasteurización, procesos de secado, vulcanizado del caucho, polimerización o curado de resinas y polímeros por eliminación de disolventes polares, etc) se basan en el calentamiento de sustancias que contienen moléculas polares. Pero también materiales sólidos con factores de pérdidas dieléctricas elevadas se pueden someter a procesos basados en el calentamiento con microondas. Entre estos últimos, los materiales de carbono son, generalmente, muy buenos absorbentes de microondas, por lo que se pueden producir y transformar fácilmente empleando esta forma de transmisión de energía. Además se pueden utilizar como receptores de microondas para calentar indirectamente materiales transparentes a las mismas, por lo que se han utilizado como receptores de microondas en procesos de remediación del suelo, pirólisis de biomasa y residuos orgánicos, reacciones catalíticas heterogéneas, etc.

La elevada capacidad de los materiales de carbono para absorber la energía de las microondas y convertirla en calor se ilustra en la Tabla 1, donde se muestran las tangentes de pérdidas dieléctricas de algunos de ellos. Como se puede observar, las tangentes de pérdidas dieléctricas de la mayoría de los carbones, excepto la hulla, son mayores que la del agua (0,118 a 2,45 GHz y 298 K). La obtención de estos datos es complicada, ya que, aunque este parámetro es muy útil para el estudio del calentamiento con microondas, pocos grupos de investigación han determinado las tangentes de pérdidas dieléctricas de carbones y los datos se encuentran dispersos en la bibliografía.

Tabla 1. Tangente de pérdidas dieléctricas de diferentes materiales de carbono a una frecuencia de 2.45 GHz y una temperatura de 298 K. Datos extraídos de Menéndez *et al.* [5] y referencias.

| Material de Carbono | $\tan \delta = \epsilon''/\epsilon'$ |
|------------------------------|--------------------------------------|
| Hulla | 0.02-0.08 |
| Esponjas de Carbono | 0.05-0.20 |
| Carbón vegetal | 0.11-0.29 |
| Negro de humo | 0.35-0.83 |
| Carbón activado | 0.57-0.80 |
| Carbón activado ¹ | 0.22-2.95 |
| Nanotubo de Carbono | 0.25-1.14 |
| Nanofibras de CSi | 0.58-1.00 |

¹ Carbón activado a una temperatura media de 398K

En los últimos años, el número de procesos que combinan el uso de carbones y el calentamiento en microondas para aprovechar sus beneficios, ha incrementado enormemente. Como se observa en la Figura 1, el número de publicaciones científicas relacionadas con estos temas fue muy bajo hasta finales de los 90, pero el interés ha aumentado drásticamente en la última década y especialmente en los últimos cinco años.

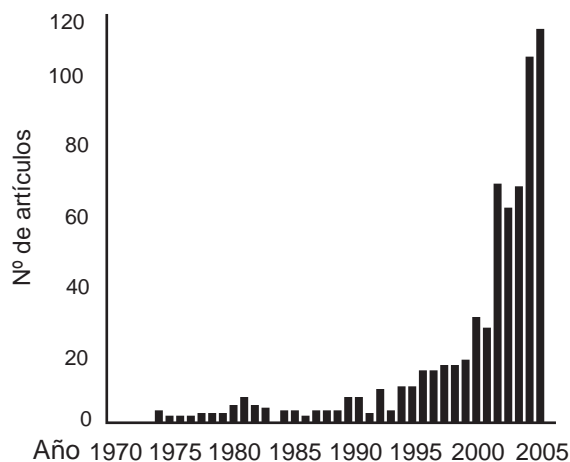


Figura 1. Evolución del número de publicaciones científicas sobre procesos asistidos con microondas que involucran materiales de carbono (Fuente: Scopus®).

En este trabajo se revisan ejemplos de procesos asistidos con microondas aplicados a materiales carbonosos que han sido o están siendo desarrollados en nuestro grupo de investigación [6]. Una revisión más amplia publicada recientemente se puede encontrar en [5].

2 Síntesis de materiales de carbono

A pesar de que pocos trabajos han descrito la síntesis de nanocarbones mediante irradiación directa con microondas de partículas catalíticas sobre un soporte sólido [5], ésta es otra posibilidad para producir nanofilamentos de carbono [7, 8]. Se ha logrado la formación de nanofilamentos de carbono por descomposición de CH_4 asistida con microondas sobre carbón activado (actuando éste como catalizador y receptor de microondas) introduciendo una combinación de CH_4/N_2 . El mismo método se empleó para hacer crecer nanofilamentos sobre fibras de carbono dopadas con Fe y Ni [8], dando lugar a estructuras similares a la mostrada en la Figura 2. También se utilizaron mezclas de CH_4/CO_2 para producir nanofilamentos usando un *char* como catalizador y receptor de microondas [7]. Al no observarse nanofilamentos tras realizar pruebas análogas con calentamiento convencional, se concluyó que el mecanismo involucrado en el calentamiento con microondas del soporte es lo que

promueve la formación de nanofilamentos.

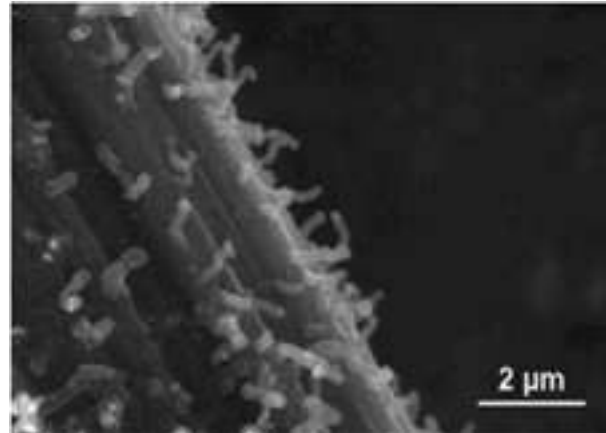


Figura 2. Nanofilamentos de carbono desarrollados sobre una fibra de carbono. Adaptado de la referencia [8].

Los materiales de carbono, además de actuar como soportes para el crecimiento de nanoestructuras, también son una fuente de carbono para la síntesis de nanotubos y nanofibras a través del calentamiento en microondas, además de poder usarse como método para la purificación de nanotubos. Otra posibilidad es la funcionalización de nanotubos de carbono inducida por microondas [5].

También cabe resaltar en este apartado procesos de síntesis donde alguna de las etapas se lleva a cabo empleando el calentamiento con microondas. Este es el caso de la síntesis de xerogeles, donde se han aplicado tratamientos térmicos mediante microondas en la etapa de secado de xerogeles de carbono [9a, 9b]. El secado en microondas se ha utilizado para preparar geles de resorcinol-formaldehído utilizando metanol [9a] y agua [9b] como disolventes. Mediante el uso del secado en microondas, el proceso de obtención de los geles se ha simplificado de manera importante. Al igual que en otros métodos de secado, las propiedades texturales se pueden controlar, pero el tiempo se reduce de forma considerable en el secado con microondas (por encima del 90%), sin ser necesario ningún pretratamiento. Teniendo en cuenta que una desventaja de los geles de carbono, comparados con otros materiales de carbono, es la complejidad, el largo tiempo necesario y los elevados costes de los métodos de síntesis convencionales, el uso de las microondas hace que puedan ser más competitivos económicamente en numerosas aplicaciones. Recientemente en nuestro grupo de investigación hemos desarrollado un proceso [10] en el cual la síntesis de xerogeles se lleva a cabo en una única etapa con calentamiento en microondas en la que se obtienen geles de carbono con propiedades análogas a los obtenidos por métodos convencionales, con un ahorro de tiempo superior al 90 % y con la posibilidad de controlar la fase de gelación, de forma que es posible determinar exactamente el tiempo en el que se produce la gelación y detener (si se desea) el proceso en este punto, lo cual permite procesar el material de múltiples formas alternativas.

3 Producción, modificación y regeneración de carbones activados

Los carbones activados, generalmente, se producen a partir de diferentes precursores orgánicos (biomasa, carbón, polímeros, fibras sintéticas o naturales, etc) sometidos a procesos de carbonización y activación. La activación se puede llevar a cabo haciendo

reaccionar vapor de agua, CO_2 o aire con un *char* o un material carbonizado a temperaturas entre 873 y 1173 K. Este tipo de activación suele denominarse activación térmica o física. Por otro lado, la activación química consiste en la carbonización simultánea del precursor con un agente activante, como ZnO , H_3PO_4 , KOH , etc, a temperaturas entre los 673 y los 1073 K. Ambos procesos asistidos por microondas han sido revisados recientemente por Yuen y Hammed [11].

Como los materiales carbonosos son buenos absorbentes de microondas, la activación física asistida con microondas de *chars* procedentes de diferentes precursores orgánicos ha sido ampliamente estudiada en las últimas décadas. Por ejemplo, recientemente un grupo de investigación de la Universidad Kunming de China obtuvo carbón activado utilizando vapor de agua como agente activante a partir de cortezas de coco en un equipo a escala piloto de 60 KW con importantes ahorros en tiempo y energía [12].

Por otra parte, se han llevado a cabo intentos para desarrollar procesos de activación química basados en las microondas. Los precursores orgánicos no carbonizados de carbones activos impregnados con agentes activantes son, generalmente, pobres absorbentes de microondas, por lo que resulta difícil calentarlos hasta las altas temperaturas necesarias usando microondas. Este problema se puede superar usando receptores de microondas [13].

Una forma de aprovechar la elevada capacidad de absorber microondas de los materiales de carbono es usar el calentamiento con microondas para adaptar su química superficial, introduciendo o eliminando funcionalidades superficiales. En el caso de carbones activados, el calentamiento con microondas se ha utilizado principalmente para la eliminación rápida de las funcionalidades presentes en la superficie del carbón, en especial funcionalidades oxigenadas, y producir, en tan sólo unos minutos, carbones activos con propiedades básicas, que soportan la exposición al aire [14]. Se obtuvieron resultados similares para fibras de carbono sujetas a tratamientos térmicos en horno microondas [15, 16]. En el caso de carbones activos granulares, la principal ventaja del uso del microondas frente al calentamiento convencional parece ser el ahorro en tiempo y energía, ya que los cambios químicos observados en la superficie del carbón no difieren mucho de un método a otro, siempre que se utilicen temperaturas similares [17].

No obstante, mientras que en los carbones activados la estructura porosa se mantiene más o menos inalterada tras el tratamiento con microondas, las fibras de carbono sometidas a estos tratamientos muestran una reducción en el volumen y el tamaño de microporos. Este efecto se ha utilizado para producir tamices moleculares de carbono (CMS) sometiendo fibras textiles acrílicas a la acción de las microondas [18]. Este novedoso método para producir y mejorar las propiedades de los tamices moleculares de fibras de carbono parece ser más económico que el método convencional. En particular, los CMS producidos mediante este método mostraron una selectividad muy elevada para la separación de mezclas gaseosas CO_2/CH_4 y O_2/N_2 [19].

Otro tema de investigación ha sido la regeneración de carbones activados saturados inducida por

microondas. Se ha estudiado la regeneración de carbones activados utilizados en adsorción líquida, así, diferentes carbones activados contaminados con fenol [20] y fármacos [21] se sometieron a regeneración térmica en atmósferas de N_2 y CO_2 , usando tanto calentamiento convencional como con microondas. Se encontró que el rápido calentamiento de los carbones activados saturados con microondas llevaba a una rápida regeneración. Además, la tecnología de microondas permitía reciclar los carbones activados y reutilizarlos varias veces. También se demostró que el calentamiento con microondas preservaba la estructura porosa del carbón activo regenerado de forma más eficiente que el calentamiento convencional. La utilización de esta técnica no sólo no causaba daños al carbón, si no que además aumentaba el área superficial, al menos en los primeros ciclos de regeneración [22]. La Figura 3 ilustra los cambios en la capacidad de adsorción de un carbón activado comercial saturado con fenol, tras sucesivos ciclos de regeneración a 1123 K en atmósferas de N_2 y CO_2 , usando tanto calentamiento convencional como con microondas. La regeneración en el horno de microondas mejora la capacidad adsorbente del carbón activado, y reduce el tiempo de regeneración en un 90%.

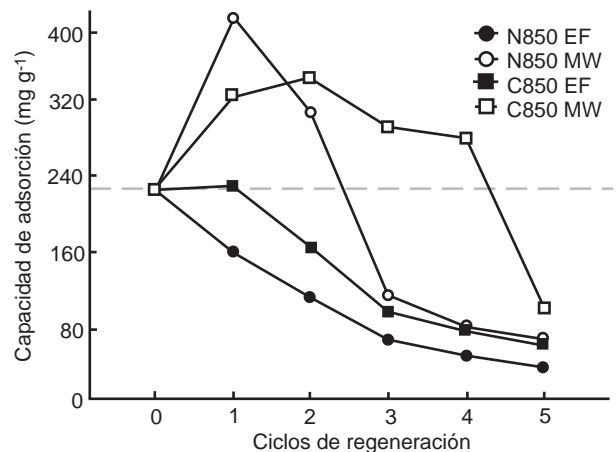


Figura 3. Comparación de la capacidad de adsorción de fenol de un carbón activado tras varios ciclos de regeneración: (N850 EF) horno eléctrico a 850 °C en atmósfera de N_2 ; (N850 MW) horno microondas a 850 °C en atmósfera de N_2 ; (C850 EF) horno eléctrico a 850 °C en atmósfera de CO_2 ; (C850 MW) horno microondas a 850 °C en atmósfera de CO_2 . Adaptado de la referencia de Ania y col. [20]

4 Metalurgia y tratamiento de minerales

En el caso particular de los procesos que involucran carbones, la reducción de óxidos metálicos asistida con microondas ha sido muy investigada [5]. Estos procesos están influenciados por el tipo de carbón utilizado y que, en condiciones similares de temperatura, la reducción con microondas daba lugar a mejores resultados que el calentamiento convencional.

Otro campo de aplicación del calentamiento con microondas es el proceso de molienda de carbones [23]. En este proceso, carbones de varias categorías se sometieron a radiación de microondas para cuantificar su efecto en la molidurabilidad, consiguiéndose reducciones por encima del 50% en la molidurabilidad relativa tras 5 minutos de exposición a las microondas. Se piensa que estas reducciones se deben a la generación de fracturas; la propia humedad presente en la estructura del carbón absorbe microondas, calentándose y cambiando de fase, produciendo un gran aumento de presión que provoca fracturas. Al mismo tiempo,

se producen distintas expansiones debido a los componentes de la ganga (y sus diferentes coeficientes de expansión). Además, existe la posibilidad de utilizar este calentamiento por microondas en carbones bituminosos de elevada volatilidad para producir coque de forma rápida [24].

En nuestro grupo, se desarrolla actualmente un proceso de molienda de coque y otros minerales que emplea un pretratamiento de calentamiento mediante pulsos muy cortos de radiación de microondas. A diferencia del carbón, el coque absorbe las microondas con cierta facilidad lo que permite alcanzar temperaturas altas rápidamente y una gran degradación debido fundamentalmente a fracturas en el material. A escala de laboratorio se ha comparado energéticamente un proceso con y sin microondas, Figura 4. Se puede observar que el proceso con pretratamiento, supera rápidamente la barrera de un RWI (*relative work index*) mayor que la unidad. A partir de este punto obtener una determinada fracción de tamaño de partículas en un proceso que incluya un pretratamiento de microondas se vuelve energéticamente más rentable que el proceso sin pretratamiento. Dependiendo de las características del coque inicial a tratar (seco o húmedo) se obtendrían ahorros energéticos de hasta el 40 y 30%, respectivamente.

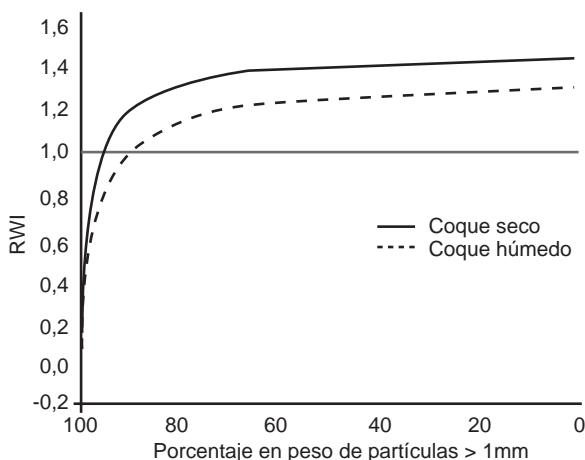


Figura 4. RWI obtenido para el proceso de molienda de un coque seco y húmedo.

5 Valorización térmica de biomasa y biosólidos

El calentamiento con microondas es una buena alternativa para llevar a cabo la pirólisis de biomasa [25, 26], glicerina [27] y otros residuos orgánicos, ver Menéndez *et al.* [5] y sus referencias. En general, estos materiales son pobres absorbentes de microondas, por lo que no pueden calentarse directamente hasta las altas temperaturas requeridas para lograr una pirólisis completa. Sin embargo, la pirólisis inducida con microondas es posible si estos materiales se mezclan con un receptor de microondas efectivo, como por ejemplo un material carbonoso [13, 25-27]. Estos se prefieren para esta aplicación frente a otros óxidos metálicos, porque, además de ser buenos absorbentes de microondas, son baratos, fácilmente disponibles con diferentes texturas, tamaños, formas, etc; y no añaden componentes inorgánicos extra a los residuos sólidos obtenidos tras la pirólisis. Es más, el residuo carbonoso que se obtiene de la pirólisis de materiales orgánicos puede ser utilizado en sí mismo como un excelente absorbente de microondas [13, 25, 28, 29].

Un caso de particular interés es la pirólisis de lodos

de aguas residuales [13, 28-34], a menudo llamados biosólidos. El tratamiento de este residuo, que puede considerarse biomasa, representa un desafío para los países industrializados. De hecho, ninguno de los métodos utilizados, desde la rehabilitación de suelos hasta la incineración, está exento de desventajas, como contaminación colateral o elevados costes de tratamiento, debidos en parte a la necesidad de eliminar importantes cantidades de agua presentes en los lodos. El calentamiento en microondas puede ser una alternativa muy eficiente para el secado de esos biosólidos [34]. Se ha descrito un proceso que utiliza el vapor de agua generado por el secado con microondas para gasificar los productos generados durante la pirólisis posterior [29]. En este método, el secado, la pirólisis y la gasificación de los lodos de aguas residuales tienen lugar al mismo tiempo, ocasionando una fracción gaseosa mayor con un alto contenido en gas de síntesis ($\text{CO} + \text{H}_2$) [28, 30, 32] y una fracción de aceites con un bajo contenido en hidrocarburos policíclicos aromáticos (PAHs) [31, 33], al contrario que con el calentamiento convencional, en el que los aceites obtenidos consisten principalmente en PAHs. A diferencia de otros métodos convencionales de pirólisis y debido a las elevadas temperaturas que se alcanzan durante el proceso, en la pirólisis asistida con microondas se puede obtener un residuo sólido parcialmente vitrificado [13]. Esto es útil en el caso de lodos con elevado contenido en metales pesados.

Una característica única de los tratamientos térmicos de biomasa y biosólidos asistidos por microondas es que se produce una cantidad de gas de síntesis muy superior con un menor contenido de CO_2 que en tratamientos similares realizados con calentamiento convencional. Esto se ilustra en la Figura 5, donde se comparan las composiciones de las fracciones gaseosas obtenidas por pirólisis de un residuo de biomasa utilizando ambos métodos. Puesto que la pirólisis asistida por microondas maximiza la fracción de gases obtenida (los aceites se producen en cantidades muy pequeñas) y la fracción de residuos carbonosos puede utilizarse como receptor de microondas y consumirse mediante auto-gasificación con el CO_2 obtenido en el proceso [26], este método se puede utilizar para la valorización térmica de biomasa y biosólidos, mediante la producción de gases ricos principalmente en gas de síntesis.

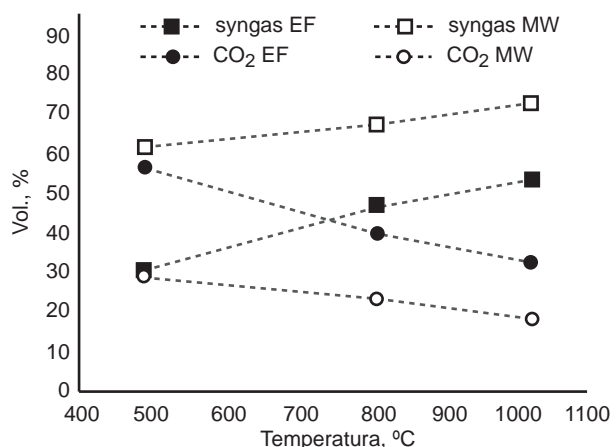


Figura 5. Variación, con la temperatura, de la composición del gas obtenido a través de la pirólisis de un residuo de biomasa utilizando pirólisis convencional (EF) y pirólisis asistida con microondas (MW). Adaptado de la referencia de Menéndez y col. [26]

6 Mejora en las reacciones catalizadas por carbones empleando microondas

Gracias a su interacción especialmente fuerte con la radiación de microondas y su elevada conductividad térmica, los carbones son sensibilizadores. Son capaces de convertir la energía radiante en energía térmica, que en ese momento se transmite instantáneamente a los compuestos químicos soportados en el carbón. Dos tipos de reacciones se ven favorecidos por el acoplamiento de carbones y microondas: (i) reacciones que requieren elevadas temperaturas, y (ii) reacciones en las que están involucrados compuestos químicos, como los orgánicos, que tienen bajas pérdidas dieléctricas y no se calientan suficientemente con la radiación de microondas. Así, el calentamiento con microondas es un valioso método para la síntesis orgánica, que puede producir aceleraciones espectaculares en muchas reacciones [35]. Los carbones (sensibilizador) y los catalizadores soportados en carbones (sensibilizador + catalizador) se usan en varias reacciones de síntesis orgánicas asistidas con microondas, como reacciones de Diels-Alder, la termólisis de ésteres, la descomplejación de complejos metálicos, la pirólisis de urea, esterificaciones, etc. [36].

Los carbones se pueden utilizar como catalizadores en muchos sistemas heterogéneos en fase gas [37]. Además, son buenos absorbentes de microondas. Estas dos características permiten mejorar varias reacciones catalíticas, en las que los carbones juegan un doble papel (catalizador y receptor de microondas). De hecho se ha probado que la interacción de la radiación de microondas con ciertos sistemas catalíticos mejora las velocidades de reacción, las selectividades de los productos y las conversiones [38-40].

La reducción de NO_x [41, 42], la reducción de SO_2 [43], la descomposición catalítica de CH_4 para producir H_2 [44, 45] y el reformado de CH_4 con CO_2 (reformado seco) [46, 47] son sólo algunos ejemplos en los que la utilización de materiales de carbono (como carbones activados, coques metalúrgicos, *chars* o antracita) como catalizadores y receptores de microondas ha logrado importantes mejoras en los rendimientos de las reacciones. Varias reacciones catalíticas heterogéneas mejoradas con microondas, en las cuales los carbones actuaron como catalizadores y receptores de microondas, se muestran en la Tabla 2.

Tabla 2. Ejemplos de reacciones catalíticas heterogéneas mejoradas con microondas, en las que se utilizan carbones como catalizadores y receptores de microondas. Ver Menéndez *et al.* [5] y sus referencias.

| Reacción | Catalizador / Receptor de microondas |
|--|--------------------------------------|
| $\text{C} + 2\text{NO} \rightarrow \text{CO}_2 + \text{N}_2$ | Char, antracita o coque metalúrgico |
| $\text{C} + \text{NO} \rightarrow \text{CO} + 1/2\text{N}_2$ | |
| $\text{C} + \text{SO}_2 \rightarrow \text{CO}_2 + \text{S}$ | |
| $2\text{C} + \text{SO}_2 \rightarrow 2\text{CO} + \text{S}$ | |
| $\text{C} + \text{CO}_2 \leftrightarrow 2\text{CO}$ | |
| $\text{CH}_4 \rightarrow \text{C} + 2\text{H}_2$ | Carbón activado |
| $\text{CH}_4 + \text{CO}_2 \leftrightarrow 2\text{CO} + 2\text{H}_2$ | |

La mejora en los resultados se atribuye a la forma en la que se calienta el catalizador mediante las microondas. En el caso del calentamiento con microondas, el catalizador (i. e. el material carbonoso)

se calienta directamente por la acción de las microondas, y alcanza así temperaturas mayores a las de la atmósfera que lo rodea. Además, con calentamiento convencional, el calor se transfiere a través de la superficie del catalizador, principalmente por conducción y convección, dando lugar a un gradiente de temperatura totalmente diferente.

Por otro lado, como se mencionó anteriormente, hay que tener en cuenta los microplasmás que habitualmente se producen durante la irradiación con microondas de los carbones. La temperatura de estos microplasmás o puntos calientes se cree que es mucho mayor que la temperatura global del sistema, lo que habitualmente favorece las reacciones heterogéneas entre el catalizador sólido y los gases participantes en la reacción. Por lo tanto debería ser posible aplicar esta técnica a otras reacciones catalíticas en las que se utilizan catalizadores soportados sobre carbones.

7 Conclusiones

Los materiales de carbono, en general, son buenos absorbentes de microondas. Esto explica el aumento del interés en su utilización en una gran variedad de procesos térmicos asistidos por microondas a lo largo de la última década. Estos procesos incluyen la síntesis de una gran variedad de materiales de carbono (como nanoestructuras, grafitos, carbones activados, polímeros, etc), la purificación o incluso la modificación física y/o química de carbones de forma rápida y controlada, la mejora de diversos procesos en los que están involucrados carbones, chars o incluso biomasa/biosólidos, y la clara mejora de la eficiencia en algunas reacciones catalizadas con carbones. Estos procesos están atrayendo una considerable atención debido a su posible utilización en aplicaciones comerciales, algunas de las cuales ya se han demostrado a escala piloto e incluso a escala industrial. La principal ventaja del uso de microondas, en comparación con las técnicas de calentamiento convencional, son los diferentes mecanismos involucrados en el calentamiento de carbones, principalmente (i) una considerable disminución en la escala de tiempo, lo que en la mayoría de los casos supone un menor consumo de energía, (ii) una reducción del número de etapas involucradas en el proceso global, eliminando la necesidad de otros reactivos, equipos, etc. y (iii) el incremento de la eficiencia del proceso global. Estas ventajas significan que los productos finales obtenidos de los procesos asistidos por microondas serán probablemente más competitivos económicamente que los obtenidos utilizando técnicas tradicionales.

8. Referencias

- ¹R. J. Meredith, *Engineers' Handbook of Industrial Microwave Heating*, London (UK). The Institution of Electrical Engineers (IEE), 1998.
- ²A. Zlotorzynski, The application of microwave radiation to analytical and environmental chemistry, *Crit. Rev. Anal. Chem.* 25 (1995) 43-76.
- ³K. E. Haque, Microwave energy for mineral treatment processes – a brief review, *Int. J. Miner. Process.* 57 (1999) 1-24.
- ⁴D. A. Jones, T. P. Lelyveld, S. D. Mavrofidis, S. W. Kingman, N. J. Miles, Microwave heating applications in environmental engineering: a review, *Resour. Conserv. Recycl.* 34 (2002) 75-90.

- ⁵ J. A. Menéndez, A. Arenillas, B. Fidalgo, Y. Fernández, L. Zubizarreta, E.G. Calvo, J. Bermúdez, Microwave heating processes involving carbon materials, *Fuel Processing Technology* 91 (2010) 1 – 8.
- ⁶ <http://www.mcat.es.tt> Grupo de Materiales Carbonosos para Aplicaciones Tecnológicas. INCAR-CSIC.
- ⁷ Y. Fernández, B. Fidalgo, A. Domínguez, A. Arenillas, J. A. Menéndez, Carbon nanofilament synthesis by the decomposition of CH₄/CO₂ under microwave heating, *Carbon* 45 (2007) 1706–1709.
- ⁸ B. Fidalgo, Y. Fernández, L. Zubizarreta, A. Arenillas, A. Domínguez, J. J. Pis, J. A. Menéndez, Growth of nanofilaments on carbon-based materials from microwave-assisted decomposition of CH₄, *Appl. Surf. Sci.* 254 (2008) 3553–3557.
- ⁹ (a) L. Zubizarreta, A. Arenillas, A. Domínguez, J. A. Menéndez, J. J. Pis, Development of microporous carbon xerogels by controlling synthesis conditions, *J. Non-Cryst. Solids* 354 (2008a) 817–825. (b) L. Zubizarreta, A. Arenillas, A. Domínguez, J. A. Menéndez, J. J. Pis, J. P. Pirard, N. Job, Microwave drying as an effective method to obtain porous carbon xerogels, *J. Non-Cryst. Solids* 354 (2008b) 4024–4026.
- ¹⁰ A. Arenillas, J.A. Menéndez, L. Zubizarreta, E.G. Calvo, Procedimiento de obtención de xerogeles orgánicos de porosidad controlada. Patente ES 200930256
- ¹¹ F. K. Yuen, B. H. Hameed, Recent developments in the preparation and regeneration of activated carbons by microwaves, *Adv. Colloid Interface Sci.* 149 (2009) 19–27.
- ¹² W. Li, J. Peng, L. Zhang, K. Yang, H. Xia, S. Zhang, S. Guo, Preparation of activated carbon from coconut shell chars in pilot-scale microwave heating equipment at 60 KW, *Waste Manage.* 29 (2009) 756–760.
- ¹³ J. A. Menéndez, M. Inguanzo, J. J. Pis, Microwave-induced pyrolysis of sewage sludge, *Water Res.* 36 (2002) 3261 – 3264.
- ¹⁴ J. A. Menéndez, E. M. Menéndez, M. J. Iglesias, A. García, J. J. Pis, Modification of the surface chemistry of active carbons by means of microwave-induced treatments, *Carbon* 37 (1999) 1115 – 1121.
- ¹⁵ P. J. M. Carrott, J. M. V. Nabais, M. M. L. R. Carrot, J. A. Menéndez, Thermal treatments of activated carbon fibers using a microwave furnace, *Microporous Mesoporous Mater.* 47 (2001) 243 – 252.
- ¹⁶ J. M. V. Nabais, P. J. M. Carrot, M. M. L. R. Carrot, J. A. Menéndez, Preparation and modification of activated carbon fibres by microwave heating, *Carbon* 42 (2004) 1309 – 1314.
- ¹⁷ J. A. Menéndez, E. M. Menéndez, A. García, J. B. Parra, J. J. Pis, Thermal treatment of active carbons: A comparison between microwave and electrical heating, *J. Microw. Power Electromagn. Energy* 34 (1999) 137 – 143.
- ¹⁸ P. J. M. Carrot, J. M. V. Nabais, M. M. L. R. Carrot, J. A. Menéndez, Microwave heating as a novel method for introducing molecular sieve properties into activated carbon fibres, *Carbon* 42 (2004) 227 – 229.
- ¹⁹ J. M. V. Nabais, P. J. M. Carrot, M. M. L. R. Carrot, A. M. Padre-Eterno, J. A. Menéndez, A. Domínguez, A. L. Ortiz, New acrylic monolithic carbon molecular sieves for O₂/N₂ and CO₂/CH₄ separations, *Carbon* 44 (2006) 1158 – 1165.
- ²⁰ C. O. Ania, J. A. Menéndez, J. B. Parra, J. J. Pis, Microwave-induced regeneration of activated carbons polluted with phenol: A comparison with conventional thermal regeneration, *Carbon* 42 (2004) 1377 – 1381.
- ²¹ C. O. Ania, J. B. Parra, J. A. Menéndez, J. J. Pis, Microwave-assisted regeneration of activated carbons loaded with pharmaceuticals, *Water Res.* 41 (2007) 3299 – 3306.
- ²² C. O. Ania, J. B. Parra, J. A. Menéndez, J. J. Pis, Effect of microwave and conventional regeneration on the microporous and mesoporous network and on the adsorptive capacity of activated carbons, *Microporous Mesoporous Mater.* 85 (2005) 7 – 15.
- ²³ S. Marland, B. Han, A. Merchant, N. Rowson, Effect of microwave radiation on coal grindability, *Fuel* 79 (2000) 1283 – 1288.
- ²⁴ E. Lester, S. Kingman, C. Dodds, J. Patrick, The potential for rapid coke making using microwave energy, *Fuel* 85 (2006) 2057 – 2063.
- ²⁵ A. Domínguez, J. A. Menéndez, Y. Fernández, J. J. Pis, J. M. V. Nabais, P. J. M. Carrot, M. M. L. R. Carrot, Conventional and microwave induced pyrolysis of coffee hulls for the production of a hydrogen rich fuel gas, *J. Anal. Appl. Pyrolysis* 79 (2007) 128 – 135.
- ²⁶ J. A. Menéndez, A. Domínguez, Y. Fernández, J. J. Pis, Evidence of self-gasification during the microwave-induced pyrolysis of coffee hulls, *Energy Fuels* 21 (2007) 373 – 378.
- ²⁷ Y. Fernández, A. Arenillas, M. A. Díez, J. J. Pis, J. A. Menéndez, Pyrolysis of glycerol over activated carbons for syngas production, *J. Anal. Appl. Pyrolysis* (2009).
- ²⁸ J. A. Menéndez, A. Domínguez, M. Inguanzo, J. J. Pis, Microwave pyrolysis of sewage sludge: Analysis of the gas fraction, *J. Anal. App. Pyrolysis* 71 (2004) 657 – 667.
- ²⁹ J. A. Menéndez, A. Domínguez, M. Inguanzo, J. J. Pis, Microwave-induced drying, pyrolysis and gasification (MWDPG) of sewage sludge: Vitrification of the solid residue, *J. Anal. Appl. Pyrolysis* 74 (2005) 406 – 412.
- ³⁰ A. Domínguez, Y. Fernández, B. Fidalgo, J. J. Pis, J. A. Menéndez, Bio-syngas production with low concentrations of CO₂ and CH₄ from microwave-induced pyrolysis of wet and dried sewage sludge, *Chemosphere* 70 (2008) 397 – 403.
- ³¹ A. Domínguez, J. A. Menéndez, M. Inguanzo, P. L. Bernad, J. J. Pis, Gas chromatographic-mass spectrometric study of the oil fractions produced by microwave-assisted pyrolysis of different sewage sludges, *J. Chromatogr. A* 1012 (2003) 193 – 206.
- ³² A. Domínguez, J. A. Menéndez, M. Inguanzo, J. J. Pis, Production of bio-fuels by high temperature pyrolysis of sewage sludge using conventional and microwave heating, *Bioresour. Technol.* 97 (2006) 1185 – 1193.
- ³³ A. Domínguez, J. A. Menéndez, M. Inguanzo, J. J. Pis, Investigations into the characteristics of oils

- produced from microwave pyrolysis of sewage sludge, *Fuel Process. Technol.* 86 (2005) 1007 – 1020.
- ³⁴ A. Domínguez, J. A. Menéndez, M. Inguanzo, J. J. Pis, Sewage sludge drying using microwave energy and characterization by IRTF, *Afinidad* 61 (2004) 280 – 285.
- ³⁵ P. Lidström, J. Tierney, B. Wathey, J. Westman, Microwave assisted organic synthesis-a review, *Tetrahedron* 57 (2001) 9225 – 9283.
- ³⁶ A. Laporterie, J. Marquie, J. Dubac, Microwave-assisted reactions on graphite, In: Loupy A., editor, *Microwaves in Organic Synthesis* (2002) 30514 – 30519.
- ³⁷ L. R. Radovic, F. Rodríguez-Reinoso, Carbon materials in catalysis, In: Thrower P.A., editor. *Chemistry and Physics of Carbon* 25 (1996) 243.
- ³⁸ J. G. Mei, S. M. Yu, Heterogeneous catalytic wet peroxide oxidation of phenol over delaminated Fe-Ti-PILC employing microwave irradiation, *Catal. Commun.* 5 (2004) 437 – 440.
- ³⁹ H. Will, P. Scholz, B. Ondruschka, Microwave-assisted heterogeneous gas-phase catalysis, *Chem. Eng. Technol.* 27 (2004) 113 – 122.
- ⁴⁰ X. Zhang, D. O. Hayward, Applications of microwave dielectric heating in environment-related heterogeneous gas-phase catalytic systems, *Inorg. Chim. Acta* 359 (2006) 3421 – 3433.
- ⁴¹ Y. Kong, C. Y. Cha, Reduction of NO_x adsorbed on char with microwave energy, *Carbon* 34 (1996) 1035 – 1040.
- ⁴² Y. Kong, C. Y. Cha, NO_x abatement with carbon adsorbents and microwave energy, *Energy Fuels* 9 (1995) 971 – 975.
- ⁴³ C. Y. Cha, D. S. Kim, Microwave induced reactions of sulfur dioxide and nitrogen oxides in char and anthracite bed, *Carbon* 39 (2001) 1159 – 1166.
- ⁴⁴ A. Domínguez, B. Fidalgo, Y. Fernández, J. J. Pis, J. A. Menéndez, Microwave-assisted catalytic decomposition of methane over activated carbon for CO₂-free hydrogen production, *Int. J. Hydrogen Energy* 32 (2007) 4792 – 4799.
- ⁴⁵ B. Fidalgo, Y. Fernández, A. Domínguez, J. J. Pis, J. A. Menéndez, Microwave-assisted pyrolysis of CH₄/N₂ mixtures over activated carbon, *J. Anal. Appl. Pyrolysis* 82 (2008) 158 – 162.
- ⁴⁶ A. Domínguez, Y. Fernández, B. Fidalgo, J. J. Pis, J. A. Menéndez, Biogas to syngas by microwave-assisted dry reforming in the presence of char, *Energy Fuels* 21 (2007) 2066 – 2071.
- ⁴⁷ B. Fidalgo, A. Domínguez, J. J. Pis, J. A. Menéndez, Microwave-assisted dry reforming of methane, *Int. J. Hydrogen Energy* 33 (2008) 4337 – 4344.