

Aplicaciones industriales del calentamiento con energía microondas

J. Ángel Menéndez
Ángel H. Moreno

Aplicaciones industriales del calentamiento con energía microondas

Primera Edición

Editores

**J. Ángel Menéndez
Ángel H. Moreno**



**Universidad
Técnica de
Cotopaxi**

AVALES

Dr. Ignacio Martín Gullón
Catedrático de Ingeniería Química
Universidad de Alicante, España

Dra. Teresa Valdés Solís
Científica Titular
INCAR-CSIC, España

Dr. Rafael Mato Chaín
Director del Departamento de Ingeniería Química y Tecnología del Medio Ambiente
Universidad de Valladolid, España

Reservados todos los derechos. Queda prohibida la reproducción total o parcial de esta obra. Se deja constancia que el contenido del texto es original y de absoluta responsabilidad de sus autores. La infracción de dichos derechos puede constituir un delito contra la propiedad intelectual.

© Copyright

EDITORES

PhD. J. Ángel Menéndez
PhD. Ángel H. Moreno

CONCEPTO CREATIVO

Taller de Estudio de Diseño y Publicidad
Universidad Técnica de Cotopaxi
Dis. Hipatia Galarza Barriónuevo Mg.C

DIRECCIÓN EDITORIAL, DISEÑO Y DIAGRAMACIÓN

Gabriela Pallo Suntaxi

DISEÑO DE PORTADA

Arq. Enrique Lanas L. Mg.C
Dis. Hipatia Galarza Barriónuevo Mg.C
Gabriela Pallo Suntaxi

ILUSTRACIONES

Jhonathan Suntaxi
Carlos Vargas
Laura Veloz

¿CÓMO CITAR ESTE LIBRO?

Menéndez, J.A., Moreno, A.H. (Eds.). (2017). Aplicaciones industriales del calentamiento con energía microondas. Latacunga, Ecuador: Editorial Universidad Técnica de Cotopaxi, Primera Edición, pp 315. ISBN: 978-9978-395-34-9

EDITORIAL UNIVERSIDAD TÉCNICA DE COTOPAXI

**Ave. Simón Rodríguez s/n, Barrio El Ejido,
Sector San Felipe, Latacunga, Ecuador**

ISBN Electrónico 978-9978-395-34-9

Primera Edición, 2017

Prólogo

La Universidad Técnica de Cotopaxi (UTC) tiene como uno de sus Objetivos Estratégicos fundamentales “*fortalecer la actividad investigativa, de forma tal que permita crear y ampliar el conocimiento científico y tecnológico, así como diagnosticar la problemática social, cultural, económica y productiva de la región y del país para incidir en su desarrollo*”. Entre las Políticas de Investigación Científica y Tecnológica de nuestra institución se encuentra “impulsar la cooperación científica y tecnológica, en el ámbito nacional e internacional, mediante la suscripción de convenios que permitan realizar investigaciones a través de la participación en redes de investigación”.

Para darle cumplimiento al citado objetivo estratégico, y en correspondencia con la política de investigación indicada, la UTC ha firmado varios convenios de cooperación con diferentes universidades y centros de investigación nacionales e internacionales. Entre ellos se destaca el *Acuerdo Marco de Colaboración suscrito entre la UTC y la Agencia Estatal Consejo Superior de Investigaciones Científicas (CSIC)*, de España, firmado el 24 de agosto de 2016.

Uno de los frutos principales de este acuerdo, recogidos hasta la fecha, lo constituye la publicación del presente libro “*Aplicaciones industriales del calentamiento con energía microondas*”. En esta obra, de 15 capítulos, colaboraron un total de 27 prestigiosos profesores e investigadores, 24 de ellos pertenecientes a diferentes universidades y centros de investigación extranjeros y 3 de nuestra querida institución. El desglose de los autores, por instituciones extranjeras participantes, es el siguiente: 27 del INCAR-CSIC, de España; 4 de la Universidad de Córdoba y 3 de la Universidad Politécnica de Cartagena, ambas de España; uno de la Universidad de Cranfield y otro del Imperial College, del Reino Unido; y, por último, uno de la empresa Pasek Minerales SAU, La Coruña, España.

En el libro se recogen algunas de las principales aplicaciones que en la actualidad ha encontrado el calentamiento con energía microondas, como sustituto del calentamiento convencional, en diferentes procesos industriales. Entre estas aplicaciones se analiza el empleo de la tecnología microondas en procesos tales como el secado de semillas y productos hortofrutícolas, la pirolisis de biomasa, el reformado de metano con CO₂, la molienda de

carbones y minerales, la sinterización de polvos de cerámicos, metales, aleaciones y materiales compuestos de matriz cerámica o metálica, la síntesis de polímeros, fundamentalmente, la síntesis de geles orgánicos y de xerogeles de carbono, la activación de materiales biomásicos, la regeneración de adsorbentes, procesos catalíticos y de extracción, reacciones orgánicas, la digestión de muestras sólidas y la preparación de muestras.

El conocimiento generado con el empleo de la tecnología microondas en cada uno de estos procesos industriales constituye una base sólida para la generación de proyectos de investigación que permitan la implementación y transferencia de estas tecnologías a la provincia de Cotopaxi. Todo ello puede ayudar a mejorar la eficiencia energética y el rendimiento productivo de los procesos y empresas, la transformación de materias primas en productos de alto valor añadido, la realización de una producción industrial más limpia, reducir el impacto medioambiental derivado de la utilización de los recursos energéticos y, por consiguiente, contribuir al desarrollo socioeconómico del país y al cambio de la matriz productiva de la zona 3 del Ecuador.

Para finalizar, resulta muy importante señalar que la publicación de este libro no solo es relevante para el personal docente-investigador y estudiantes de la UTC, sino que constituye una obra de referencia para toda la comunidad científica de habla hispana, dada la carencia de un libro sobre esta temática en idioma español.



MBA Cristian Fabricio Tinajero Jiménez

Rector de la Universidad Técnica de Cotopaxi

Tabla de contenido

Autores.....	vii
Nota de los Editores.....	xi

Capítulos

1. Introducción al calentamiento con microondas

José Ángel Menéndez.....	1
--------------------------	---

2. Generación de microondas

Miguel A. Montes-Morán.....	19
-----------------------------	----

3. Aspectos básicos en el diseño de cavidades resonantes

José Fayos-Fernández y Juan Monzó-Cabrera.....	45
------------------------------------------------	----

4. Aspectos de seguridad y normativa sobre calentamiento con microondas

Antonio J. Lozano Guerrero y Juan Monzó-Cabrera.....	67
------------------------------------------------------	----

5. Secado industrial con microondas

Ángel Hernández Moreno, Rafael Hernández Maqueda e Isabel Ballesteros.....	85
----------------------------------------------------------------------------	----

6. Pirólisis de biomasa y residuos orgánicos

Daniel Benerozo Vallejo.....	119
------------------------------	-----

7. Las microondas y el reformado de metano con CO₂ sobre catalizadores carbonosos

Beatriz Fidalgo Fernández.....	135
--------------------------------	-----

8. Molienda de carbones y minerales asistida con microondas

Esteban Ruisánchez y Esther Gómez Calvo.....	155
----------------------------------------------	-----

9. Sinterización en microondas

Alejandro Concheso Álvarez.....	167
---------------------------------	-----

10. Síntesis de polímeros con microondas

Isabel D. Alonso-Buenaposada, Ana Arenillas.....	195
--------------------------------------------------	-----

11. Preparación y regeneración de carbones activos asistida por microondas

Nuria Ferrera-Lorenzo, Begoña Ruiz Bobes, Isabel Suárez-Ruiz y Enrique Fuente Alonso.....	217
-------------------------------------------------------------------------------------------	-----

12. Reacciones catalíticas mejoradas con microondas

Natalia Rey-Raap.....	243
-----------------------	-----

13. Extracción asistida con microondas

José Miguel Bermúdez Menéndez.....	263
------------------------------------	-----

14. Reacciones orgánicas asistidas por microondas

Ana Franco, Alina M. Balu, Antonio A. Romero y Rafael Luque.....277

15. Digestión de muestras para análisis en microondas

M. Rosa Martínez Tarazona y M. Antonia López Antón.....301

Autores

PhD J. Ángel Menéndez

Grupo de Microondas y Carbones para Aplicaciones Tecnológicas (MCAT)
Instituto Nacional del Carbón, INCAR
Consejo Superior de Investigaciones Científicas, CSIC
Apartado 73, 33080 Oviedo, España
angelmd@incar.csic.es

PhD Miguel A. Montes-Moran

Grupo de Microondas y Carbones para Aplicaciones Tecnológicas (MCAT)
Instituto Nacional del Carbón, INCAR
Consejo Superior de Investigaciones Científicas, CSIC
Apartado 73, 33080 Oviedo, España
miguel.montes@incar.csic.es

PhD José Fayos-Fernández

Área de Teoría de la Señal
Departamento. de Tecnologías de la Información y las Comunicaciones
Universidad Politécnica de Cartagena
Plaza del Hospital 1, 30202 Cartagena, Murcia, España
jose.fayos@upct.es

PhD Juan Monzó-Cabrera

Área de Teoría de la Señal
Departamento. de Tecnologías de la Información y las Comunicaciones
Universidad Politécnica de Cartagena
Plaza del Hospital 1, 30202 Cartagena, Murcia, España
Juan.monzo@upct.es

PhD Antonio José Lozano Guerrero

Área de Teoría de la Señal
Departamento. de Tecnologías de la Información y las Comunicaciones
Universidad Politécnica de Cartagena
Plaza del Hospital 1, 30202 Cartagena, Murcia, España
antonio.lozano@upct.es

PhD Rafael Hernández-Maqueda

Dirección de Investigación
Facultad de Ciencias Agropecuarias y Recursos Naturales (CAREN)
Universidad Técnica de Cotopaxi
Av. Simón Rodríguez s/n
Barrio El Ejido, Sector San Felipe, Latacunga, Ecuador
rafael.hernandez@utc.edu.ec

PhD Isabel Ballesteros

Dirección de Investigación
Facultad de Ciencias Agropecuarias y Recursos Naturales (CAREN)
Universidad Técnica de Cotopaxi
Av. Simón Rodríguez s/n
Barrio El Ejido, Sector San Felipe, Latacunga, Ecuador
maria.ballesteros@utc.edu.ec

PhD Daniel Beneroso Vallejo

Grupo de Microondas y Carbones para Aplicaciones Tecnológicas (MCAT)
Instituto Nacional del Carbón, INCAR
Consejo Superior de Investigaciones Científicas, CSIC
Apartado 73, 33080 Oviedo, España
danielbeneroso@gmail.com

PhD Beatriz Fidalgo Fernández

Bioenergy & Resource Management Centre
Cranfield University
Bedfordshire, MK43 0AL United Kingdom
b.fidalgofernandez@cranfield.ac.uk

PhD Esteban Ruisánchez

Departamento de Extracción y Operaciones
Pasek Minerales SAU
Mina Dunita Landoy, 15360 Cariño, A Coruña, España
esteban.ruisanchez@pasek.es

Autores

PhD Ángel H. Moreno

Dirección de Investigación
Facultad de Ciencias de la Ingeniería y Aplicadas
(CIYA)
Universidad Técnica de Cotopaxi
Av. Simón Rodríguez s/n
Barrio El Ejido, Sector San Felipe
Latacunga, Ecuador
angel.hernandez@utc.edu.ec

PhD Esther Gómez Calvo

Grupo de Microondas y Carbones para Aplicaciones
Tecnológicas (MCAT)
Instituto Nacional del Carbón, INCAR
Consejo Superior de Investigaciones Científicas,
CSIC
Apartado 73, 33080, Oviedo, España
esthergc@incar.csic.es

PhD Alejandro Concheso

Grupo de Microondas y Carbones para Aplica-
ciones Tecnológicas (MCAT)
Instituto Nacional del Carbón, INCAR
Consejo Superior de Investigaciones Científicas,
CSIC
Apartado 73, 33080, Oviedo, España
a.concheso@incar.csic.es

PhD José M. Bermúdez Menéndez

Chemical Engineering Department
Imperial College London
SW7 2AZ
London, United Kingdom
j.bermudez-menendez@imperial.ac.uk

Isabel D. Alonso-Buenaposada

Grupo de Microondas y Carbones para Aplica-
ciones Tecnológicas (MCAT)
Instituto Nacional del Carbón, INCAR
Consejo Superior de Investigaciones Científicas,
CSIC
Apartado 73, 33080, Oviedo, España
isa.diaz@incar.csic.es

Ana Franco

Estudiante de Doctorado
Departamento de Química Orgánica
Universidad de Córdoba. Edificio Marie Curie (C-3),
Ctra Nnal IV-A, Km 396, E1 4014,
Córdoba, España
b12frloa@uco.es

PhD Ana Arenillas

Grupo de Microondas y Carbones para Aplica-
ciones Tecnológicas (MCAT)
Instituto Nacional del Carbón, INCAR
Consejo Superior de Investigaciones Científicas,
CSIC
Apartado 73, 33080, Oviedo, España
aapuente@incar.csic.es

PhD Alina M. Balu

Departamento de Química Orgánica
Universidad de Córdoba. Edificio Marie Curie (C-3),
Ctra Nnal IV-A, Km 396, E1 4014
Córdoba, España
qo2balua@uco.es

PhD Nuria Ferrera-Lorenzo

Instituto Nacional del Carbón, INCAR
Consejo Superior de Investigaciones Científicas,
CSIC
Apartado 73, 33080, Oviedo, España
nuriafl@incar.csic.es

PhD Antonio A. Romero

Departamento de Química Orgánica
Universidad de Córdoba. Edificio Marie Curie (C-3),
Ctra Nnal IV-A, Km 396, E1 4014
Córdoba, España
qo1rorea@uco.es

PhD Begoña Ruiz Bobes

Coordinadora y Responsable de Relaciones
externas y Normalización
Instituto Nacional del Carbón, INCAR
Consejo Superior de Investigaciones Científicas,
CSIC
Apartado 73, 33080, Oviedo, España
begorb@incar.csic.es

PhD Rafael Luque

Departamento de Química Orgánica
Universidad de Córdoba. Edificio Marie Curie (C-3),
Ctra Nnal IV-A, Km 396, E1 4014
Córdoba, España
q62alsor@uco.es

Autores

PhD Isabel Suárez-Ruiz

Grupo de Petrología Orgánica
Departamento de Procesos Químicos en Energía y Medioambiente
Instituto Nacional del Carbón, INCAR
Consejo Superior de Investigaciones Científicas, CSIC
Apartado 73, 33080, Oviedo, España
isruiz@incar.csic.es

PhD Enrique Fuente Alonso

Grupo de Química Superficial
Departamento de Procesos Químicos en Energía y Medioambiente
Instituto Nacional del Carbón, INCAR
Consejo Superior de Investigaciones Científicas, CSIC
Apartado 73, 33080, Oviedo, España
enrique.fuente@incar.csic.es

PhD Natalia Rey-Raap

Grupo de Microondas y Carbones para Aplicaciones Tecnológicas (MCAT)
Instituto Nacional del Carbón, INCAR
Consejo Superior de Investigaciones Científicas, CSIC
Apartado 73, 33080, Oviedo, España
natalia.rey@incar.csic.es

PhD M. Rosa Martínez Tarazona

Grupo de Contaminación por Metales
Departamento de Procesos Químicos en Energía y Medioambiente
Instituto Nacional del Carbón, INCAR
Consejo Superior de Investigaciones Científicas, CSIC
Apartado 73, 33080, Oviedo, España
rmtarazona@incar.csic.es

PhD M. Antonia López Antón

Grupo de Contaminación por Metales
Departamento de Procesos Químicos en Energía y Medioambiente
Instituto Nacional del Carbón, INCAR
Consejo Superior de Investigaciones Científicas, CSIC
Apartado 73, 33080, Oviedo, España
rmtarazona@incar.csic.es

Nota de los Editores

Desde el descubrimiento del fuego como forma de calentamiento por la humanidad la única forma radicalmente diferente de calentamiento utilizada es, posiblemente, el calentamiento con microondas. A diferencia de los métodos convencionales, las microondas calientan directamente las sustancias dieléctricas, lo que las convierte en una forma muy eficiente de calentar, siempre y cuando se sigan determinadas reglas que regulan este tipo de calentamiento.

Si bien, su aplicación no siempre resulta sencilla, especialmente cuando se trata de calentamiento a gran escala, debido al hecho de tener que cumplir con los diferentes, y a menudo, estrictos requisitos que imponen las reglas del calentamiento con microondas; su uso en nuevas aplicaciones y procesos está creciendo de una forma importante, y el número de estas aplicaciones a escala industrial es también cada vez mayor. Así, desde la salida al mercado en 1.947 del primer horno microondas, y a pesar de que las primeras unidades resultaban muy voluminosas y caras en comparación con los actuales hornos microondas, la industria alimentaria comenzó a ver el gran potencial de este tipo de calentamiento, ya que facilitaba la descongelación de los alimentos de una forma rápida, lo que a su vez posibilitaba la implantación generalizada de una nueva forma de conservación de alimentos: la congelación. De esta manera, los hornos microondas comenzaron a usarse en negocios hosteleros y de ahí rápidamente se extendió a su uso doméstico. Esta nueva forma de calentar se popularizó tanto que en 1.975 las ventas de hornos microondas superaron las de cocinas de gas. Simultáneamente, varias industrias comenzaron a usar hornos microondas para secar corcho, cerámica, papel, cuero, tabaco, fibras... y un largo etcétera, y para llevar a cabo procesos de curado de polímeros como el nailon o el poliuretano.

Hoy en día el uso del calentamiento con microonda está siendo investigado como sustituto del calentamiento convencional en prácticamente todos los procesos existentes e incluso generando nuevas aplicaciones, siendo la mayor limitación a la hora de la implantación industrial de algunas de estas aplicaciones, el desarrollo, relativamente lento, de equipos capaces de operar de forma eficiente a grandes escalas. Sin embargo, los beneficios de utilizar el calentamiento con microondas están acelerando este desarrollo y cada vez con más frecuencia es más común su uso en la industria.

Curiosamente, y a pesar de lo expuesto, no existe en lengua española ninguna obra que compile las diferentes aplicaciones del calentamiento con microondas. Así, este libro surge con el propósito dar una visión general de algunas, aunque no todas, aplicaciones del calentamiento con microondas y de su gran potencial como nueva, o quizás ya no tanto, forma de calentamiento.

En el capítulo 1 el PhD J. Ángel Menéndez realiza una revisión de los conceptos relacionados con la naturaleza de la radiación microondas y la forma en que esta interacciona con la materia, centrándose en el uso de la radiación microondas para el calentamiento de sustancias. El autor analiza, además, dos casos particulares del uso de la energía microondas en procesos de calentamiento: 1) como usar la energía de las microondas para calentar sustancias con constantes dieléctricas muy pequeñas (transparentes a las microondas) y 2) la aparición de microplasmas durante los procesos de calentamiento con microondas y su influencia en los procesos de calentamiento donde tiene lugar este fenómeno.

Un análisis de los generadores de microondas (tubos de microondas y dispositivos de estado sólido) para diferentes aplicaciones, con especial énfasis en los más empleados en procesos de calentamiento, lo realiza el PhD Miguel A. Montes-Morán, en el capítulo 2. Los tubos de microondas agrupan la mayor parte de dispositivos de generación y amplificación de microondas y en esta familia se incluyen los klistrones y los magnetrones. Los dispositivos basados en semiconductores constituyen el futuro en la tecnología de generadores microondas.

Las consideraciones que se deben tener en cuenta a la hora de diseñar una cavidad resonante destinada al proceso industrial de calentamiento por microondas se abordan en el Capítulo 3, por los PhD José Fayos-Fernández y Juan Monzó-Cabrera. Los autores hacen especial énfasis en el estudio de las cavidades multimodo, debido a la incapacidad de las cavidades monomodo para procesar de forma conveniente grandes volúmenes de materiales y plantean diferentes estrategias para lograr un calentamiento de la muestra más homogéneo. Asimismo, presentan las expresiones que se deben emplear para evaluar el resultado estimado del calentamiento que permitan optimizar el diseño de las cavidades resonantes.

Los PhD Antonio José Lozano Guerrero y Juan Monzó-Cabrera presentan, en el capítulo 4, los aspectos de seguridad y normativa sobre calentamiento con microondas. Los autores dan una visión general de los tipos de normas y de los organismos que actualmente crean, desarrollan y actualizan las normas que se pueden emplear en cada país o región y describen en profundidad el caso de la Normativa Europea, las Directivas de Nuevo Enfoque aplicables y se particulariza el estudio para el caso de España, describiendo los contenidos de las normas aplicables a los equipos de microondas.

En el capítulo 5 los PhD Ángel H. Moreno, Rafael Hernández e Isabel Ballesteros realizan un análisis de los fundamentos de los procesos de calentamiento y secado utilizando la energía microondas, exponen sus ventajas y desventajas; y muestran algunas de las diferentes aplicaciones industriales de estos procesos. Dada la importancia de la producción agrícola en Ecuador los autores hacen especial énfasis en las investigaciones realizadas para la aplicación de esta tecnología en el secado de semillas y productos hortofrutícolas y concluyen que el uso de la tecnología microondas tiene un gran potencial para contribuir al mejoramiento de la conservación de semillas, la calidad de los productos vegetales deshidratados y mejorar la eficiencia energética del proceso de secado.

Aunque el uso de microondas para inducir los procesos de pirólisis se encuentra, fundamentalmente, en fase de investigación, ya existen los primeros prototipos implantados a escala de planta piloto. En este sentido, el PhD Daniel Beníroso Vallejo, en el capítulo 6, plantea que las principales ventajas de utilizar la radiación microondas para realizar el proceso de pirolisis radican en la disminución del tiempo de pirolisis y la mayor eficiencia energética del proceso, lo que se ha demostrado en diferentes casos; así como la posibilidad de optimizar la producción de determinados compuestos, tales como el hidrógeno.

La PhD Beatriz Fidalgo Fernández demuestra, en el capítulo 7, cómo la aplicación del calentamiento con microondas establece una ruta factible para la utilización de catalizadores basados en carbono en la reacción de reformado. El reformado de metano con CO₂ asistido con microondas y utilizando catalizadores carbonosos da lugar a conversiones mayores que las obtenidas bajo el calentamiento convencional.

El proceso combina las propiedades catalíticas y dieléctricas que tienen algunos materiales carbonosos con el calentamiento en microondas, el cual favorece el desarrollo de reacciones catalíticas heterogéneas debido, entre otras cosas, a la generación de microplasmas. La autora analiza, además, la actividad catalítica de diversos catalizadores basados en carbono bajo distintas condiciones de operación, desde carbones activados a mezclas físicas con catalizadores metálicos y revisa los pocos ejemplos de reformado seco asistido con microondas sobre catalizadores metálicos que confirman la mejora en las conversiones con respecto al calentamiento convencional.

La molienda de carbones y minerales a escala industrial es el proceso que mayor consumo energético presenta de todas las etapas involucradas en el procesamiento de minerales. Por ello, los PhD E. Ruisánchez y E.G. Calvo, en el capítulo 8, analizan como el tratamiento previo de minerales con microondas facilita su posterior proceso de molienda, reduciendo los tiempos de residencia en los molinos y, por ende, los costes energéticos. Los autores plantean que la naturaleza no uniforme de los minerales los convierte en excelentes candidatos para someterse a estos pre-tratamientos, debido a que las microondas únicamente inciden sobre las zonas que son capaces de absorber este tipo de energía, transformándola en calor. Como consecuencia, aparecen diferencias de temperatura en las rocas tratadas, que promueven su fragmentación y favorecen, con ello, su posterior pulverización en los molinos.

La sinterización es el paso fundamental en el proceso de conformado de piezas partiendo de polvos y constituye el proceso más adecuado para la obtención de piezas de cerámicas avanzadas y metales de altos puntos de fusión. Sin embargo, el proceso de sinterización convencional requiere de largos tiempos de operación y altas temperaturas, lo que da lugar a materiales con porosidades y tamaños de grano inadecuados para el desarrollo de excelentes propiedades mecánicas. Debido a estos inconvenientes, el PhD Alejandro Concheso Álvarez presenta, en el capítulo 9, como una alternativa novedosa a la sinterización convencional, la sinterización con microondas, debido a la puesta en juego de mecanismos de calentamiento diferentes a los convencionales que permiten, a la vez que se mejora la microestructura de los sinterizados, un importante ahorro de tiempo y energía. El autor, analiza además, los resultados de la aplicación de las microondas en la sinterización de polvos de cerámicos, metales, aleaciones y materiales compuestos de matriz cerámica o metálica.

En el capítulo 10 las PhD Isabel D. Alonso-Buenaposada y Ana Arenillas exponen como durante los últimos 25 años la radiación microondas se ha consolidado como fuente de calor aplicable a la síntesis química, debido a sus múltiples ventajas, tales como la notable reducción de tiempos de síntesis, la posibilidad de no usar disolventes y, sobre todo, a que es un método fácil, rápido y seguro. Además, como la tecnología microondas ha mostrado ser perfectamente escalable, se ha utilizado, fundamentalmente, en la industria farmacéutica, síntesis de compuestos organometálicos y en la síntesis de polímeros, entre los que destacan a nivel industrial el caucho vulcanizado y a nivel de I+D+i los geles orgánicos. Las autoras analizan las posibles y diversas aplicaciones en las que se pueden utilizar los geles orgánicos, tales como el almacenamiento de hidrógeno, como aislante térmico, como material de electrodo de supercondensadores, material adsorbente, soporte catalítico, etc., debido al exhaustivo control de las propiedades de estos materiales en función de las variables utilizadas durante la síntesis.

Un estudio de las variables más importantes (tipo de precursor, efecto de la potencia, tiempo y proceso de activación) que influyen en la activación de materiales con microondas lo presentan sus autores, Nuria Ferrera-Lorenzo, Begoña Ruiz Bobes, Isabel Suárez-Ruiz y Enrique Fuente Alonso, en el capítulo 11. En este sentido, los autores plantean que los residuos biomásicos presentan buenas perspectivas de futuro, dado su bajo coste y revalorización; que a mayores valores de la potencia y tiempo de activación se obtienen materiales con mejores propiedades texturales hasta llegar a un punto máximo en el cual las condiciones son tan severas que se destruye la porosidad y que en el proceso de activación a escala de laboratorio, la activación química con microondas presenta ventajas sobre la activación física pero mayores dificultades en el escalado industrial. Los autores exponen, además, que en la regeneración de adsorbentes con microondas se observa que es posible evitar el bloqueo de la estructura porosa durante el proceso de calentamiento, permitiendo así un mayor número de ciclos de regeneración.

En el capítulo 12 la PhD Natalia Rey-Raap plantea la utilización de la energía microondas como una tecnología aplicable a procesos catalíticos y cómo su uso mejora las reacciones catalíticas en campos de estudio de diversa índole. La utilización de dicha tecnología constituye una de las posibles soluciones para minimizar la energía consumida y el tiempo necesario para llevar a cabo un proceso, sin que ello resulte en un detrimiento de la selectividad de la reacción química. La autora argumenta que mediante esta tecnología es posible llevar a cabo un calentamiento selectivo dentro del sistema químico, así como que se propicia la aparición de puntos calientes; y que ambos factores contribuyen a un incremento de la selectividad y de la velocidad de la reacción y, por ende, una reducción de costes.

La necesidad de transferir calor al sistema para llevar a cabo el proceso de extracción abre la posibilidad de aplicar calentamiento con microondas. Esta posibilidad ha sido ampliamente explorada en los últimos años y con su aplicación se han obtenido muchas ventajas. Así, el PhD José Miguel Bermúdez Menéndez, en el capítulo 13, examina de forma detallada el potencial de la aplicación del calentamiento microondas a este tipo de operación y analiza las ventajas e inconveniente derivados del empleo de esta técnica, los distintos tipos de extracción asistida con microondas, así como los principales campos de aplicación, tanto a escala de laboratorio como a escala industrial. El autor expone, además, los principales retos que tiene que superar la extracción asistida con microondas, entre los que destaca, de forma significativa, el escalado.

Los procesos químicos asistidos por microondas constituyen un avance significativo en el desarrollo de nuevas metodologías, tanto en Síntesis Orgánica como en Catálisis (homogénea y heterogénea). En los últimos años, el desarrollo de reacciones orgánicas asistidas por microondas ha experimentado un auge importante, debido a las numerosas ventajas que presentan la aplicación de esta tecnología a dichos procesos, entre las que se destacan unos tiempos cortos de reacción, mejora de selectividades a productos y reacciones más eficientes en comparación con reacciones llevadas a cabo mediante calentamiento convencional. En el capítulo 14 sus autores, Ana Franco, Alina M. Balu, Antonio A. Romero y Rafael Luque, ofrecen una visión general de los progresos recientes alcanzados en las reacciones orgánicas asistidas por microondas, haciendo un especial énfasis en las reacciones de acoplamiento.

Por último, en el capítulo 15, las PhD M. Rosa Martínez Tarazona y M. Antonia López Antón examinan la utilización de los hornos microondas para la digestión de muestras sólidas y describen como esta tecnología ha contribuido a la mejora de los métodos de preparación de muestras para llevar a cabo su análisis elemental. Las autoras realizan, además, un análisis crítico de las limitaciones de los microondas y sus posibles inconvenientes, así como destacan sus enormes ventajas para esta aplicación. Asimismo, dan algunos ejemplos de sus aplicaciones para la digestión de distintos tipos de muestras.

Introducción al calentamiento con microondas

1

J. Ángel Menéndez

Abstract

This introductory chapter reviews different aspects related with the nature of the microwave radiation and the manner in which they interact with the matter. The chapter focuses on the use of microwave radiation for heating substances, reviewing the various factors that influence the microwave-heating processes. Two particular cases of the use of microwave energy in heating processes are also disclosed. One is how to use microwave energy for heating substances with very small dielectric constant, that is transparent to microwaves. The other case is the appearance of microplasmas during microwave heating processes and their influence in the heating processes where this phenomenon occurs. Finally advantages and disadvantages of microwave heating compared to conventional heating are discussed.

Keywords: Microwave, dielectric constant, permittivity, microwave susceptor, microplasmas, microwave furnace.

Resumen

En este capítulo introductorio se revisan varios conceptos relacionados con la naturaleza de la radiación microondas y la forma en que interactúan con la materia. El capítulo se centra en el uso de la radiación microondas en el calentamiento de sustancias, revisando los distintos factores que tienen influencia en este calentamiento. Se examinan también dos casos particulares del uso de la energía microondas en procesos de calentamiento. Uno de ellos es como usar la energía de las microondas para calentar sustancias con constantes dieléctricas muy pequeñas, es decir transparentes a las microondas. El otro caso es la aparición de microplasmas durante los procesos de calentamiento con microondas y su influencia en los procesos de calentamiento donde tiene lugar este fenómeno. Finalmente se comparan ventajas e inconvenientes del calentamiento con microondas frente al calentamiento convencional.

Palabras clave: Microondas, constante dieléctrica, permitividad, susceptor de microondas, microplasmas, horno microondas.

1.1. Y en el principio fue el Big Bang

Aunque predicho en 1948 por los físicos George Gamow, Ralph Alpher, y Robert Herman; no fue hasta 1964 cuando se descubrió el fondo cósmico de microondas, también conocido como radiación de fondo de microondas. Una radiación electromagnética que inunda todo el Universo de una forma isótropa. El descubrimiento tuvo lugar de una forma casi accidental por los astrónomos Arno Penzias y Robert Wilson mientras probaban una vieja antena de microondas (Penzias, 1965). Penzias y Wilson observaron que la antena detectaba un molesto ruido de fondo que interfería con los datos que intentaban obtener y que esto sucedía en cualquier dirección a la que se apuntara la antena. Ante la persistencia del ruido de fondo, decidieron estudiar su origen para poder descontarlo en sus medidas, poniendo especial precaución en eliminar cualquier posible interferencia. La conclusión a la que llegaron resultó ser tan extraña como revolucionaria: el ruido provenía de todo el espacio, corroborando la predicción de Gamow, Alpher y Herman. Lo que habían detectado era, nada más y nada menos, que “el eco” del Big Bang que originó el Universo. En términos simples podríamos decir que, de forma similar a la que un objeto se enfriaba, la tremenda energía emitida en el Big Bang se fue “enfriando”, desplazándose hacia el rojo (ley de Hubble), aumentando su longitud de onda y disminuyendo su energía a la vez que el universo se iba expandiendo. Así, en la actualidad lo que queda de aquella gran emisión de energía es la radiación de fondo de microondas que inunda todo el Universo y que muestra que su origen tuvo lugar en una gran explosión: el Big Bang. En 1978 Penzias y Wilson compartieron el Premio Nobel de Física por este descubrimiento.

Así pues, todos vivimos inmersos en un campo de microondas y, aunque de muy baja intensidad y energía, sus efectos pueden observarse en, por ejemplo, los antiguos televisores analógicos. En estos televisores cuando no se está sintonizada ninguna cadena se observan una serie de puntos blancos y negros en movimiento que se generan debido a las interferencias o ruido que capta la antena. Pues bien, se estima que aproximadamente un 1% de esas interferencias se deben a la radiación de fondo de microondas.

1.2. ¿Qué son las microondas?

Las microondas son una radiación electromagnética no ionizante que ocupa en el espectro electromagnético una banda de frecuencias (□) que abarca desde los 300 MHz hasta los 300 GHz, limitada por el infrarrojo lejano y las radiofrecuencias, con longitudes de onda (□) que van desde 1 m hasta 1 mm (Figura 1.1) (Levine, 1994).

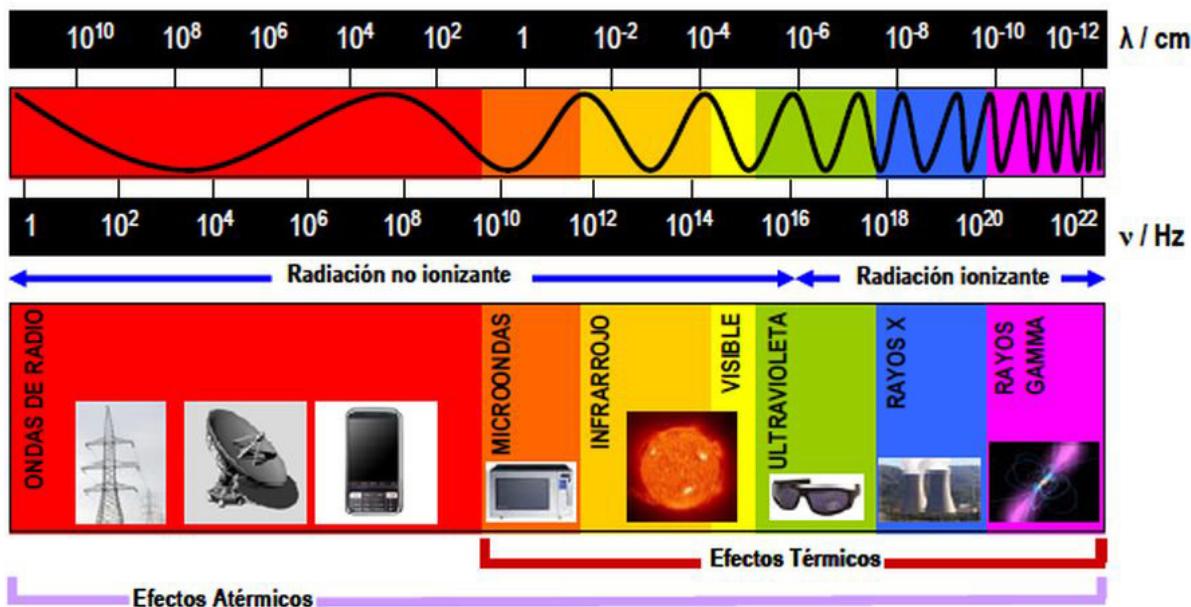


Figura 1.1. Espectro electromagnético.

El que las microondas sean una radiación electromagnética significa que son una combinación de un campo eléctrico y magnético, que se autopropaga a través del espacio transportando energía de un sitio a otro. En las ondas electromagnéticas los campos eléctrico y magnético son perpendiculares entre sí y ambos, a su vez, perpendiculares a la dirección de propagación de la onda tal y como se muestra en la Figura 1.2.

Todas las ondas electromagnéticas se caracterizan por su longitud de onda (□) y su frecuencia (□). El producto de frecuencia por la longitud de onda da la velocidad de propagación de la onda. La frecuencia de un haz de radiación viene determinada por la fuente, y permanece invariante; por el contrario, la longitud de onda depende de la composición del medio que atraviesa, lo cual puede afectar a la profundidad de penetración de la onda. Puesto que la longitud de onda cambia de un medio a otro, también lo hará la velocidad de la radiación. Longitud de onda y frecuencia están relacionadas entre sí por la velocidad de la luz en el medio (c , en el vacío), $c = \lambda \nu$. Estas ondas pueden propagarse en el vacío (a la velocidad de la luz), a diferencia de otro tipo de ondas (como por ejemplo las ondas sonoras) que necesitan de un medio material para propagarse (skoog, 1995). Otro aspecto interesante de esta definición se refiere al hecho de que las microondas sean una radiación no ionizante (Figura 1.1). Esto quiere decir que no son capaces de arrancar electrones de los átomos (no han de confundirse con otros “electrones libres” que no forman parte de los átomos), produciendo, como mucho, una excitación electrónica.

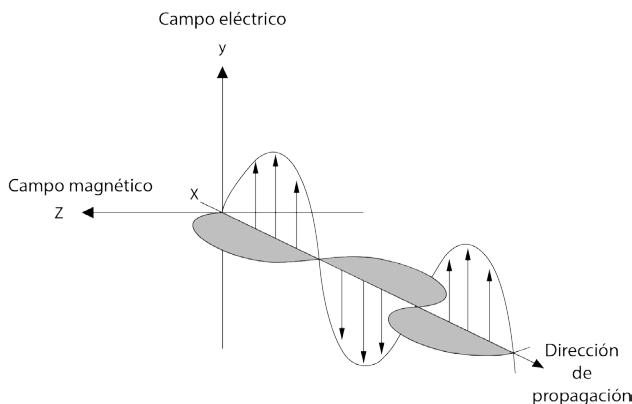


Figura 1.2. Como toda radiación electromagnética, las microondas se pueden representar adecuadamente como un campo eléctrico y otro magnético con oscilaciones sinusoidales en ángulo recto de uno respecto a otro, siendo ambos perpendiculares a la dirección de propagación de la onda. La representación corresponde a un haz individual de radiación electromagnética polarizada en el plano, es decir, todas las oscilaciones tanto del campo eléctrico como del magnético están en un solo plano.

En otras palabras, las microondas son una radiación electromagnética poco energética en comparación con los rayos X, rayos γ o incluso luz visible. En este sentido, no debe confundirse la energía de los fotones de una radiación electromagnética, que va asociada a su frecuencia $E = h\nu$ (donde: h , constante de Plank, $= 6,62 \times 10^{-34}$), con su intensidad o luminosidad, que es la energía irradiada por unidad de área y de tiempo o, lo que es lo mismo, el número de fotones que inciden sobre una superficie. Así, no existe, hasta la fecha, ninguna evidencia científica de que las microondas, a una baja intensidad, tengan ningún efecto perjudicial sobre la salud humana (Breckenkamp, 2003). No obstante, una exposición a una elevada intensidad de microondas podría resultar en una quemadura.

1.3. ¿Cómo calientan las microondas?

Cuando medimos la temperatura de la materia lo que en realidad estamos midiendo es la velocidad con la que oscilan, vibran, rotan o mueven sus partículas (moléculas, átomos, electrones libres, etc.); si un objeto está más caliente que otro es porque sus partículas se están agitando más rápidamente. Con el fin de evitar perturbaciones en las telecomunicaciones, la utilización del espectro electromagnético se encuentra restringida, por diversos organismos internacionales, tanto con respecto a las frecuencias susceptibles de ser utilizadas, como a la anchura de su banda. Así, las frecuencias más comúnmente usadas en calentamiento con microondas son las de 2450 MHz y 915 MHz, lo que significa que la onda cambia su polarización (orientación de las oscilaciones) 2450 ó 915 millones de veces por segundo (Arun, 1995). Puesto que las partículas con carga y las moléculas polares tienden a orientarse siguiendo la polarización de campo eléctrico; tenderán, en el caso de ser irradiadas por energía microondas, a acoplarse a las oscilaciones del campo eléctrico rotando o vibrando a razón de 2450 ó 915 millones de veces por segundo; lo que se traduce en una generación de calor (la energía que transportan las microondas se transfiere a la sustancia en forma de calor) y un aumento de la temperatura. Este fenómeno se conoce como calentamiento por polarización dipolar en el caso de moléculas dipolares (como las del agua), o conducción iónica, caso de las sustancias iónicas.

En el caso de existir electrones libres cuyos desplazamientos están restringidos por obstáculos, tales como bordes de partícula (como por ejemplo algunos materiales carbonosos con electrones deslocalizados) el cambio de polarización de las microondas hace que los electrones se desplacen intentando seguir la orientación del campo eléctrico. Esto hace que regiones macroscópicas del material se conviertan en zonas positivas o negativas. Fenómeno conocido como polarización por carga del espacio. Debido al denominado efecto Maxwell-Wagner esta polarización cambiante se traduce en una producción de calor y aumento de la temperatura.

Para bajas frecuencias de oscilación del campo eléctrico, todos los tipos de polarización consiguen sincronizar su orientación con la del campo aplicado, pero a medida que la frecuencia del campo aumenta, la inercia de las moléculas o de los electrones causa cierto desfase entre algunos modos de polarización y el campo. La polarización por orientación dipolar y la polarización de carga espacial poseen la misma escala de tiempo que la oscilación del campo eléctrico de las microondas, dando lugar a un desfase entre la polarización y el campo, que conduce a una absorción de energía y a un calentamiento por el efecto Joule. En el caso de la conducción iónica, las moléculas cargadas se aceleran por la acción del campo eléctrico, generándose un movimiento en sentido opuesto a su polaridad. Este movimiento provoca el choque de los iones con otras moléculas, a las que ceden parte de la energía cinética haciendo que se muevan en la misma dirección y colisionen con más moléculas. Cuando la polaridad cambia, los iones son acelerados en sentido opuesto. Puesto que esto ocurre millones de veces por segundo, se producen gran número de colisiones que provocan un calentamiento térmico (Zlotorzynski, 1995).

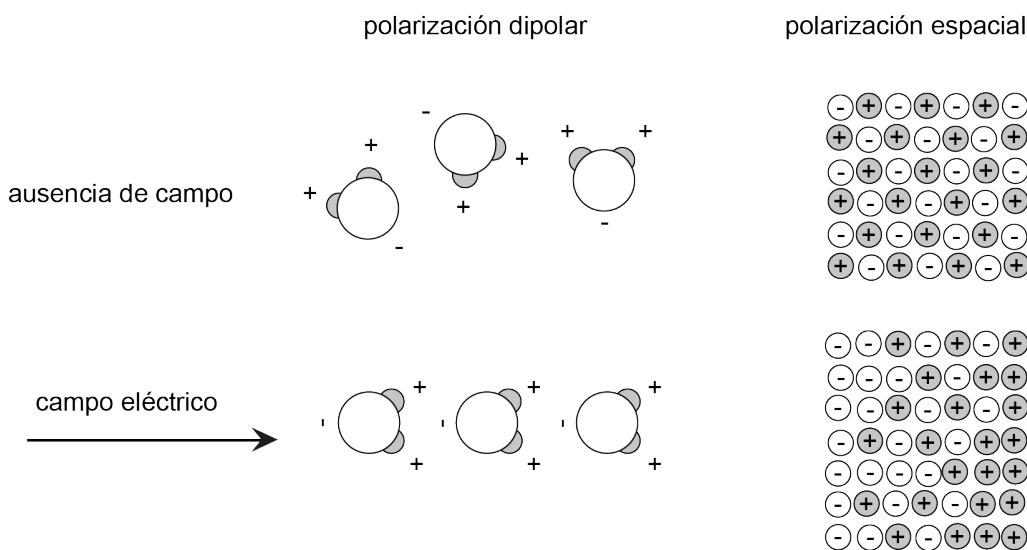


Figura 1.3. Mecanismos de polarización en el calentamiento con microondas.

De lo anteriormente expuesto puede inferirse que sustancias como el agua o algunos materiales carbonosos, que poseen moléculas dipolares o electrones deslocalizados respectivamente, se calientan fácilmente cuando son irradiados con microondas (de frecuencia e intensidad apropiadas). Sin embargo, otros materiales que no poseen cargas eléctricas o dipolos no se calientan en absoluto al ser irradiados por las microondas.

1.4. ¿En qué se diferencia el calentamiento con microondas de otros tipos de calentamiento?

Desde la invención del fuego por la humanidad la única forma de calentamiento radicalmente diferente a cualquier otra es el calentamiento por microondas.

Cualquier tipo de calentamiento convencional implica siempre una trasmisión de calor desde un cuerpo de mayor temperatura (fuente de calor) a otro de temperatura menor. Esta trasmisión de calor puede tener lugar mediante tres tipos de mecanismos diferentes: conducción, convección y radiación; pero en todos los casos implica la existencia de una fuente de calor externa al cuerpo que se calienta. De esta manera, existe siempre un gradiente de temperatura donde las partes más externas, o más expuestas, de cuerpo que se calienta tienen una temperatura superior a las más internas o menos expuestas. La conducción dentro del propio cuerpo tiende, con el tiempo, a hacer desaparecer este gradiente y homogenizar la temperatura.

En el caso del calentamiento mediante radiación microondas la situación es totalmente diferente. Como se ha visto anteriormente, las microondas trasmiten energía directamente a las partículas (a aquellas que sean capaces de interaccionar con las microondas) del propio cuerpo. Por tanto, el calentamiento se produce en el interior del cuerpo (lo que se conoce como calentamiento volumétrico) y, en principio, no existe este gradiente de temperaturas. De hecho, y dado que las pérdidas de calor son mayores en las superficie del cuerpo, podríamos considerar que el calentamiento se produce de dentro hacia fuera; al revés que en el calentamiento convencional.

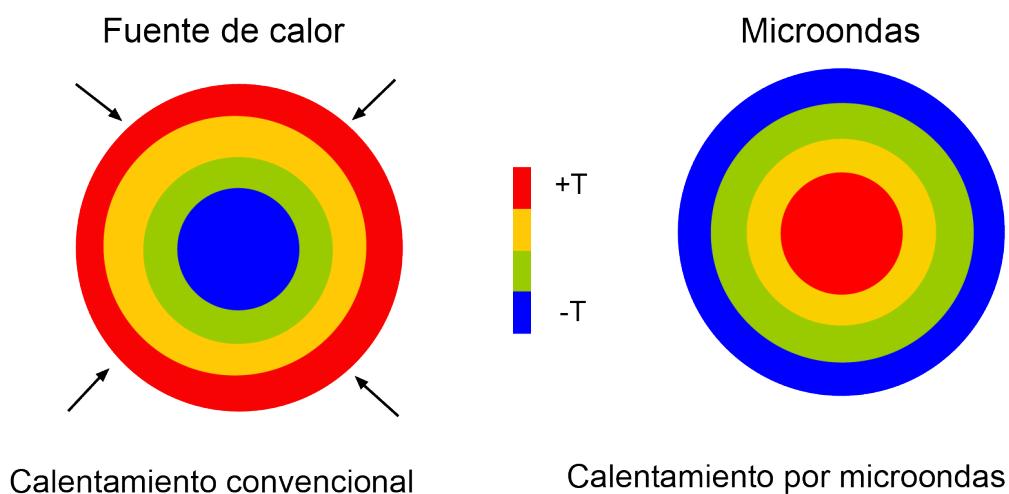


Figura 1.4. Gradiente de temperaturas en el calentamiento convencional y en calentamiento por microondas o volumétrico.

Esta situación, no obstante, corresponde a una simplificación del fenómeno, ya que la homogeneidad del calentamiento va a estar supeditada a la homogeneidad en la composición del cuerpo a calentar y a la penetración de las microondas en el objeto irradiado (Thotenson, 1999; Zhang, 2006; Zlotorzynski, 1995).

1.5. ¿Qué se puede y qué no se puede calentar con microondas?

Hemos establecido que las microondas son una forma de radiación electromagnética que transporta energía y que son capaces de ceder esta energía (o parte de ella) a determinadas partículas de algunos materiales. También se ha visto que, aunque la energía (energía por fotón) que trasportan las microondas es muy pequeña, menor incluso que la que transporta la luz visible, si la intensidad es lo suficientemente elevada podremos calentar ciertas sustancias usando microondas. Ahora bien, no todos los materiales poseen partículas (dipolos, iones, electrones libres confinados en una pequeña región, etc.) capaces de interaccionar con las microondas y, por tanto, no todos los materiales son susceptibles de ser calentados con microondas (Haque, 1999; Jones, 2002; Menéndez, 2010).

Los materiales que interactúan con la radiación microondas para producir calor se denominan dieléctricos o absorbentes de microondas. La capacidad de un material para ser calentado en presencia de un campo de microondas se describe por su tangente de pérdida dieléctrica $\tan\delta = \epsilon''/\epsilon'$. La tangente de pérdida dieléctrica se compone de dos parámetros: la constante dieléctrica o permitividad real (ϵ'), que mide la tendencia de un material a polarizarse al ser sometido a un campo eléctrico, tratando de contrarrestarlo y el factor de pérdidas dieléctricas o permitividad imaginaria (ϵ''), que mide la capacidad del material para disipar la energía en forma de calor (Zlotorzynski, 1995; Meredith, 1998). En general, un material dieléctrico sometido a una radiación microondas se calentará tanto mejor cuanto mayor sea su factor de pérdida dieléctrica.

Otro aspecto importante a tener en cuenta a la hora de aplicar el calentamiento con microondas es la profundidad de penetración de las microondas en el seno del material. Esta capacidad de penetración (PD, penetration depth) puede expresarse como: $PD = \frac{\lambda\sqrt{\epsilon'}}{2\pi\epsilon''}$. Así, la capacidad de penetración de una onda electromagnética es tanto mayor cuanto mayor es la longitud de onda (o menor la frecuencia). Por tanto, comparadas con otras radiaciones (Figura 1.1.), las microondas poseen una capacidad de penetración moderada. No obstante, y dado que la capacidad de penetración depende también de las características del material, ésta puede variar entre unos centímetros (1,4 para el caso del agua a 25 °C y 2450 MHz) hasta varios kilómetros si se trata de un material transparente a las microondas, como el cuarzo o el teflón.

En otros materiales las microondas se reflejan en su superficie en vez de disiparse en forma de calor. Estos materiales son los denominados conductores.

Un tercer grupo de materiales son transparentes a las microondas, es decir la radiación microondas se transmite en su interior sin interaccionar en absoluto y los traspasa como si no existiesen. Estos materiales se conocen como aislantes o transparentes a las microondas.

Los materiales metálicos, al reflejar las microondas, suelen usarse como conductores de las microondas, es decir guías de ondas que permiten dirigir las microondas, y en cavidades en las que quedan confinadas las microondas (como, por ejemplo, la cuba de un horno microondas). Ejemplo de estos materiales son prácticamente todos los metales.

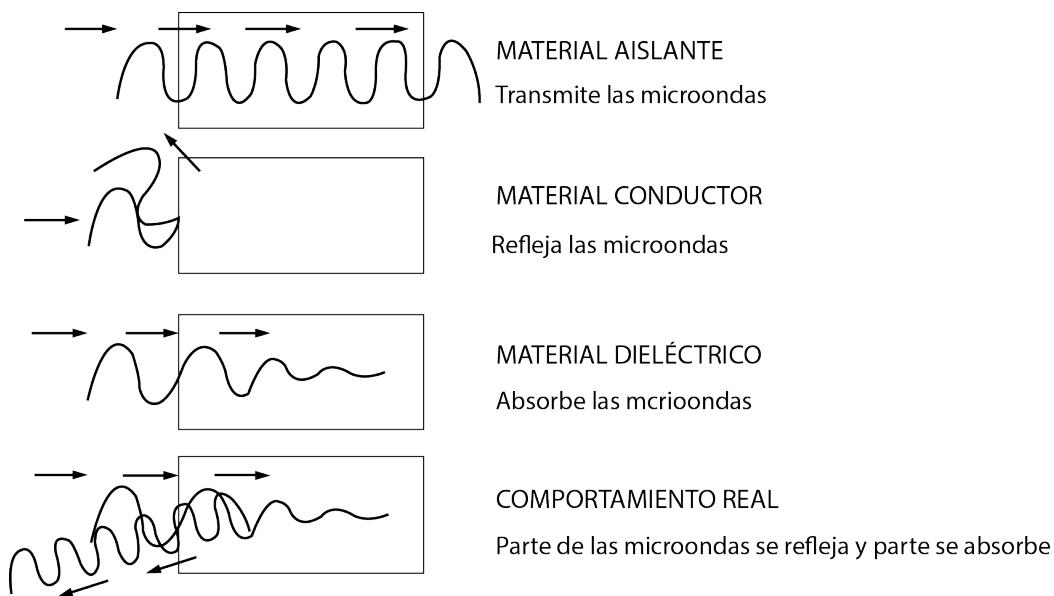


Figura 1.5. Clasificación de los materiales según su interacción con las microondas.

Los materiales aislantes, al ser transparentes a las microondas, suelen usarse para soportar los materiales que van a ser tratados con microondas pudiendo adoptar forma de: recipientes, platos, cintas transportadoras, etc. Ejemplo de este tipo de materiales son el vidrio, el cuarzo, algunos materiales cerámicos refractarios, etc.

Un caso particular de sustancias que se calientan con microondas son los compuestos magnéticos. Estos materiales, como por ejemplo las ferritas, interactúan con la componente magnética de las microondas, en vez de con la componente eléctrica; siendo los dipolos magnéticos los que tratan de seguir los cambios de polaridad de la onda. Los materiales magnéticos se usan frecuentemente como dispositivos escudo o de choque para evitar fugas de energía electromagnética. También pueden usarse para el calentamiento en dispositivos especiales.

1.6. Entonces ¿qué pasa con las sustancias no dieléctricas? ¿No se pueden calentar con microondas?

Ciertamente y de una forma estricta los materiales no dieléctricos (excepto los materiales magnéticos) no son susceptibles de ser calentados con microondas. Sin embargo, existen muchas sustancias que al calentarse en ausencia de oxígeno se carbonizan; es decir se convierten en un material carbonoso con propiedades de dieléctrico y, por tanto, capaz de absorber microondas (Fernández, 2011). En este caso sí resulta posible calentar estos materiales usando susceptores, también llamados receptores, captadores o absorbentes de microondas, mediante el mecanismo esquematizado en la Figura 1.6.

El calentamiento con captadores de microondas es útil para calentar sustancias o residuos orgánicos y biomasa que, por lo general, suele ser transparente a las microondas. En algunos casos; como en el secado con microondas o cuando calentamos comida en un horno microondas doméstico, el susceptor de microondas es la humedad que contiene el material o sustancia a calentar.

Sin embargo, la temperatura máxima que se puede alcanzar en este caso está limitada por la temperatura de evaporación del agua, con lo que, en la práctica, solo se pueden alcanzar temperaturas máximas de poco más de 100 °C. Si se necesita llegar a temperaturas mayores, como en el caso de los procesos de carbonización o pirólisis, es necesario usar otro tipo de susceptores. Estos susceptores de microondas han de ser sustancias dieléctricas que sean buenas absorbentes de microondas y que no se evaporen o descompongan a las temperaturas del tratamiento. Por ejemplo: ciertos óxidos metálicos, sustancias carbonosas y, en muchos casos, el propio material a tratar una vez carbonizado.

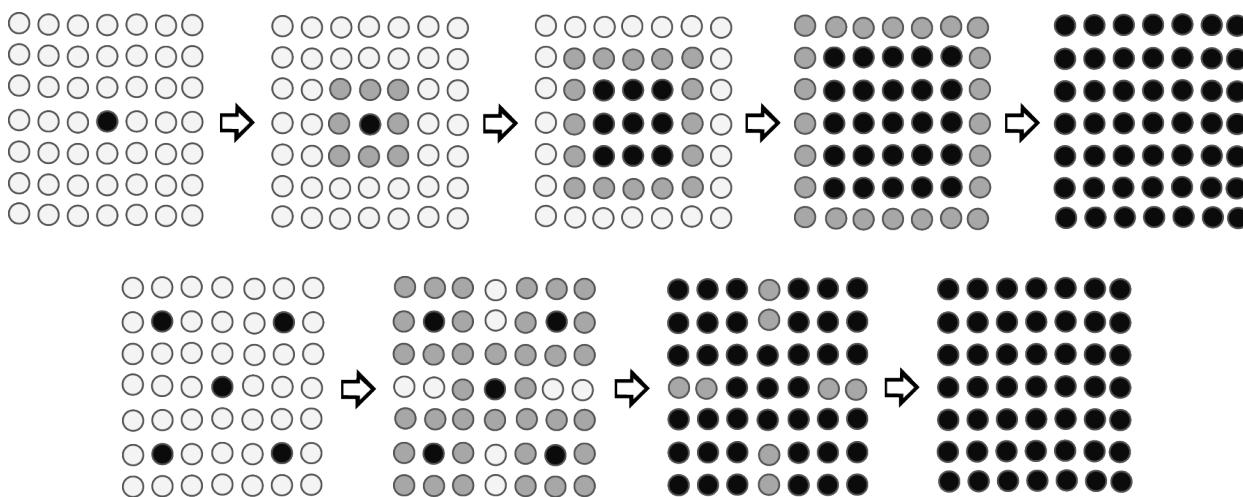


Figura 1.6. Esquematización de las etapas del calentamiento con microondas usando susceptores de microondas. Los círculos negros representan una partícula de un material susceptor de microondas (dieléctrico). Estas partículas al calentarse trasmite calor a las partículas colindantes, a las que transforma en susceptores secundarios (círculos grises) que, a su vez, absorben microondas convirtiéndose en nuevos susceptores primarios que calientan a las partículas adyacentes convirtiéndolas en nuevos susceptores secundarios.

En lo que respecta a la homogeneidad de la temperatura, está será tanto mayor cuanto más homogéneamente se haya distribuido inicialmente el captador del microondas. Sin embargo, otros factores como la cantidad de captador, el correcto diseño del horno microondas o un adecuado aislamiento térmico del material a calentar, son también importantes a la hora de conseguir una temperatura homogénea. Así, por ejemplo, existe una cantidad mínima de captador por debajo de la cual no es posible alcanzar las temperaturas necesarias para que se formen captadores secundarios, o se necesitan energías excesivamente elevadas. Sin embargo, un aumento en la proporción inicial de captador no necesariamente conlleva una mejor calentamiento dado que, tal y como se esquematiza en la Figura 1.7, una excesiva proporción de captador puede dar lugar a la formación de una capa externa de material con alta capacidad para absorber microondas que impide la penetración de las microondas hasta zonas más internas del lecho. Este efecto se puede minimizar con un buen diseño del reactor y horno microondas en los que se va a llevar a cabo el proceso.

Otro ejemplo del uso de susceptores de microondas para calentar materiales que, en principio, no se calentarían directamente con las microondas son ciertos hornos o muflas hechas con un material aislante térmico, pero transparente a las microondas, que rodea piezas (a modo de resistencia eléctrica) o cavidades construidas con un material que sea, a la vez, muy buen absorbente de las microondas y capaz de soportar temperaturas muy altas (Figura 1.8).

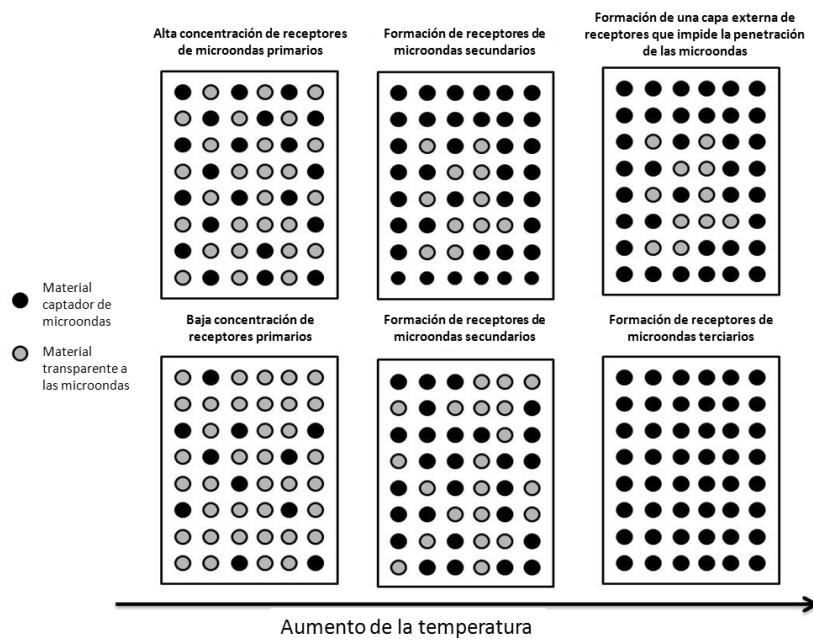


Figura 1.7. Esquematización de las etapas del calentamiento con microondas usando diferentes cantidades de susceptor de microondas.

Este material suele ser, generalmente, el carburo de silicio (carborundo). Estos hornos son capaces de alcanzar temperaturas muy elevadas y en ellos se puede llevar a cabo la fundición de metales o la sinterización de polvos cerámicos o metálicos.

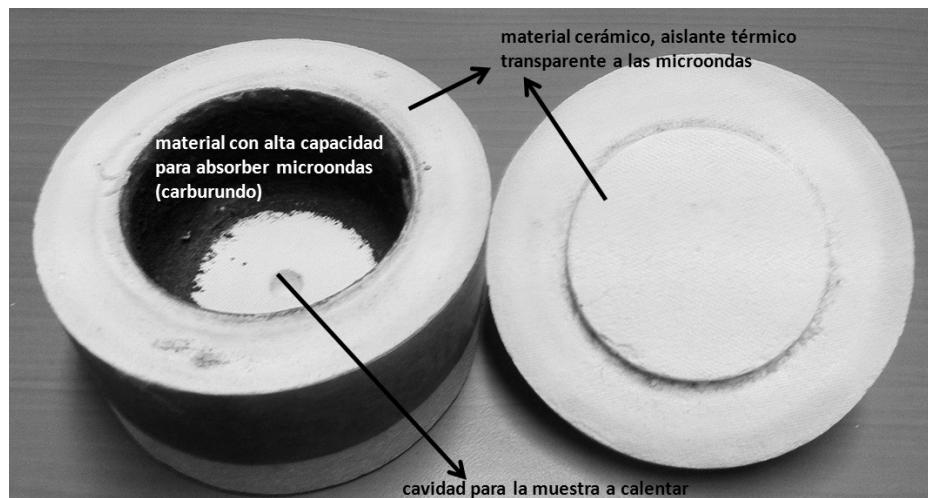


Figura 1.8. Ejemplo de un dispositivo para introducir en un horno microondas y calentar a altas temperaturas materiales que no absorben microondas directamente.

1.7. Microplasmas: un caso particular de calentamiento con microondas.

Como ya se ha mencionado los materiales carbonosos se calientan debido al movimiento de electrones confinados en una pequeña región del espacio (plano basal).

La energía cinética que adquieren estos electrones puede, en ocasiones, ser lo suficientemente elevada como para que el electrón “salte” fuera del material ionizando las moléculas de la atmósfera colindante y generando, de esta manera un plasma. Estos plasmas, por lo general, se limitan a una pequeña región del espacio y desaparecen en un cortísimo intervalo de tiempo, por lo que suelen denominarse microplasmas (Menéndez, 2010, 2011). Sin embargo, en las condiciones adecuadas, la generación y desaparición de estos microplasmas puede ser casi constante (hasta que cesa la emisión de microondas). Dado que la temperatura puntual de estos microplasmas es mucho mayor que la temperatura promedio del medio y que las reacciones químicas que tienen lugar en un ambiente de plasmas suele ser muy diferente a las de un medio convencional esto puede, en ocasiones, tener ciertas implicaciones prácticas. En general, la aparición de plasmas es algo no deseable, ya que en muchas aplicaciones del calentamiento con microondas se busca que la temperatura sea lo más homogénea posible. Sin embargo, en ocasiones, si lo que se busca es descomponer o romper moléculas complejas a moléculas más simples (H_2 , CO, CO_2 , CH_4 , etc.) la aparición de estos microplasmas puede resultar de gran utilidad (Fidalgo, 2013). Ejemplos de estos procesos pueden ser la obtención de gas de síntesis ($H_2 + CO$) por pirólisis en microondas de residuos orgánicos y biomasa o el reformado (seco o húmedo) catalítico de metano, gas natural y autoreformado de biogás.



Figura 1.9. Ejemplos de microplasmas producidos durante el calentamiento con microondas de materiales carbonosos: microplasmas “tipo arco eléctrico” (parte superior) y microplasmas de “tipo bola” (parte inferior).

1.8. ¿Cómo se lleva a cabo el calentamiento industrial con microondas?

De una forma genérica podríamos decir que los dispositivos usados en calentamiento con microondas constan de tres etapas principales: generación, propagación y aplicación de las microondas (Meredith, 1998). Aunque existen varios dispositivos para generar microondas, el más usado en calentamiento con microondas es, con diferencia, el magnetrón.

Además, la mayoría de los magnetrones comerciales trabajan a dos tipos de frecuencia 915 MHz, usados en aplicaciones industriales donde se requiere calentar volúmenes grandes y 2450 MHz, de uso generalizado en hornos domésticos e industriales. Algunas de las características de estos dos tipos de magnetrones se resumen a continuación:

- Un solo magnetrón de 915 MHz pueden proporcionar hasta 100 KW, mientras que la potencia máxima de los magnetrones comerciales de 2.450 MHz es de 30 KW.
- La eficiencia en lo que se refiere a la conversión de energía eléctrica en calor puede llegar hasta un 80% en el caso de 915 MHz frente al 55-70% que, como máximo, puede obtenerse usando magnetrones de 2450 MHz. Lo cual se traduce en unos menores costes de funcionamiento.
- La profundidad de penetración de la energía de microondas a 915 MHz es aproximadamente tres veces más grande que a 2450 MHz.
- Los magnetrones de 2450 MHz con potencias bajas, desarrollados a partir de la proliferación de los hornos de microondas domésticos, son muy baratos y fácilmente disponibles. Esto hace que sean ideales para su uso en investigación y desarrollo.
- El tamaño de los magnetrones y guías de onda para un sistema de 2450 MHz es considerablemente más pequeño que los utilizados en unidades de 915 MHz. Esto hace que sean adecuadas para instalaciones de pequeña escala.

Aunque las microondas pueden trasmítirse en el espacio libre o usando cables coaxiales, la forma más habitual de conducir las microondas desde el generador hasta el lugar donde se quieren aplicar son las guías de onda. Las guías de ondas son tubos metálicos, generalmente de sección rectangular, aunque son posibles otras geometrías. Las paredes conductoras del tubo confinan las microondas en el interior, de esta forma las pérdidas de potencia por el material metálico de la guía o por el aire que rellena la guía son muy bajas. Cuando la guía de ondas tiene unas dimensiones apropiadas las microondas se desplazan en su interior por sucesivas reflexiones en las paredes.

La aplicación de las microondas al material a calentar tiene lugar en una cavidad microondas que, por lo general, es una estructura metálica cerrada, o cerrada en su mayoría, que confina en su interior el campo electromagnético. Este tipo de cavidades suelen ser resonantes; es decir, la geometría es tal que refuerza las ondas de una determinada frecuencia incrementando su intensidad. Un símil podría ser una campana o el cuerpo de una guitarra en el que los sonidos se refuerzan. Por otro lado, las cavidades pueden ser monomodo o multimodo. En las primeras se busca el reforzar las ondas, de una única frecuencia, produciendo un patrón de ondas estacionarias formadas por la interferencia de dos ondas que avanzan en sentidos opuestos. En las ondas estacionarias existen ciertos puntos que no vibran (nodos) y que permanecen inmóviles o estacionarios; mientras que otros (vientres o antinodos) lo hacen con una amplitud de vibración máxima e igual al doble de la de las ondas que interfieren, y con una energía máxima. En el caso de las cavidades multimodo, se busca, por el contrario, generar un campo microondas homogéneo en todas las direcciones y en todos los lugares de la cavidad. En cualquiera de los dos casos el diseño de la geometría de la cavidad es determinante para que el calentamiento se produzca de una forma eficaz. Además, la presencia del material a calentar puede producir modificaciones en el campo eléctrico, por lo que las cavidades monomodo son mucho más sensibles a la posición, tamaño y geometría del material a calentar que las multimodo.

Debido a esto, las cavidades multimodo, aunque menos eficientes para el calentamiento, son mucho más fáciles de escalar que las monomodo. En la Figura 10 se muestra de forma esquemática ambos tipos de cavidades.

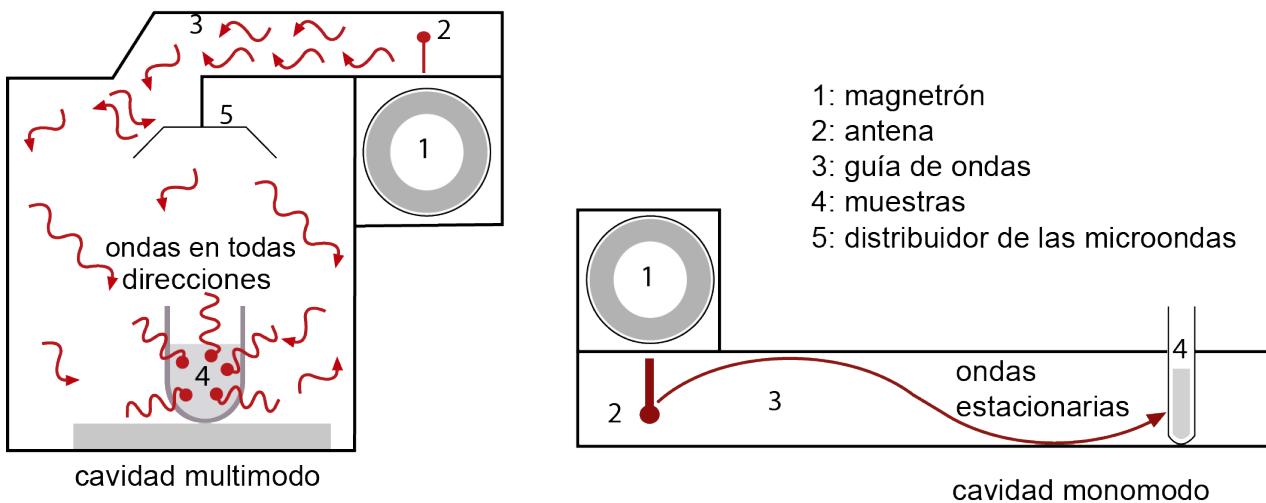


Figura 1.10. Esquemas de un horno microonda multimodo y un horno microondas monomodo.

1.9. Ventajas e inconvenientes del calentamiento con microondas

Hablar de ventajas e inconvenientes del calentamiento con microondas no siempre resulta sencillo ya que según el tipo de aplicación una misma característica puede resultar ventajosa o un problema. No obstante entre las ventajas más comúnmente aceptadas del calentamiento con microondas cabe mencionar las siguientes (Haque, 1999; Jones, 2002; Menéndez, 2010; Standish, 1991).

Posibilidad de un calentamiento mucho más rápido que el calentamiento convencional. El calentamiento con microondas es un calentamiento volumétrico que no depende de la transferencia de calor por convección o conducción. Así, se evitan los tiempos de calentamiento y enfriamiento del equipo, lo cual reduce el tiempo y coste del proceso.

Una mayor eficiencia energética dado que no es necesario calentar aire, ni las paredes de un horno para producir el calentamiento, sino que la energía se libera directamente en el material. Esta eficiencia queda, no obstante, supeditada a (i) lógicamente, que el material sea dieléctrico y preferiblemente con un elevado factor de pérdidas y (ii) que el calentamiento se lleve a cabo en un dispositivo correctamente diseñado para un funcionamiento eficiente, algo que no siempre resulta sencillo, especialmente cuando se trata de calentar grandes volúmenes.

Un calentamiento más uniforme. En principio esto es posible si se calienta un material uniforme y si el diseño del equipo es el adecuado como para que las microondas penetren de forma uniforme en todo el material a calentar. Nuevamente el diseñar equipos para tratar grandes cantidades y que cumplan estos requisitos no siempre resulta una tarea sencilla. Control electrónico instantáneo. La energía microondas tiene la ventaja de que se puede aplicar, o cortar, de manera instantánea, lo que permite un mejor control del proceso.

Además, se puede regular fácilmente la intensidad del tratamiento variando la potencia emitida. Equipos compactos y más versátiles. Los equipos para tratamiento en microondas suelen ser, en general, de menor tamaño que los equipos convencionales ya que no requieren de ningún tipo de quemador de gas, soplante, resistencias eléctrica, etc.

Por otro lado, es posible separar la generación de microondas de la aplicación de las mismas usando guías de onda que conducen las microondas desde el punto donde se generan hasta el punto donde se deseen aplicar con pérdidas relativamente pequeñas. Esto puede representar una mayor versatilidad a la hora de diseñar una planta industrial, lo que, no en pocos casos, va unido a un ahorro en los costes.

Posibilidad de un calentamiento selectivo. Materiales heterogéneos o mezclas de materiales pueden calentarse selectivamente de forma que, aquellas partes o materiales con un mayor factor de pérdidas se calientan más, o incluso se puede evitar el calentamiento de determinadas zonas.

Uso de energía eléctrica que, potencialmente, puede ser no contaminante. Al menos, tan "limpia" como lo sea la generación de dicha energía eléctrica. El uso del calentamiento con microonda no está exento de inconvenientes entre los que se pueden mencionar:

Un calentamiento heterogéneo debido a la formación de microplasmas o puntos calientes. Este es un problema que suele presentarse cuando se calientan materiales heterogéneos en su composición. No obstante, existen ciertas aplicaciones del calentamiento con microondas; como por ejemplo la molienda de minerales asistida con microondas o, el ya mencionado, reformado en las que un calentamiento heterogéneo o la formación de plasmas pueden significar una ventaja.

No todos los materiales pueden calentarse usando microondas. Sin embargo, y como ya se ha mencionado, el uso de captadores de microondas amplía considerablemente el rango de materiales que pueden ser calentados mediante calentamiento con microondas.

Una tecnología, en lo referente al diseño de equipos, mucho menos desarrollada y con una menor implantación industrial que en el caso del calentamiento convencional. Esto que, ciertamente puede ser un problema a la hora de decantarse por el calentamiento con microondas, supone, sin embargo, una oportunidad para aquellos que desarrollan nuevos equipos y tecnologías de calentamiento.

1.10. Conclusiones

Las microondas son una radiación electromagnética no ionizante que ocupa en el espectro electromagnético una banda de frecuencias situada entre el infrarrojo y las radiofrecuencias. Esta radiación es capaz de interaccionar con materiales y sustancias dieléctricas en forma tal que la energía transportada por las microondas se disipa dentro de la sustancia en forma de calor elevando su temperatura. Este fenómeno puede ser aprovechado para llevar a cabo el calentamiento con microondas. Este tipo de calentamiento tiene múltiples aplicaciones industriales en campos tan diversos como son: el secado de materiales, síntesis de polímeros, acelerador de reacciones químicas, pirólisis de residuos y un largo etcétera. Incluso materiales con constantes dieléctricas bajas, que no se calentarían de forma natural con la radiación microondas pueden llegar calentarse en hornos microondas cuando se mezclan un susceptor de microondas apropiado.

Dado que el calentamiento con microonda se produce en el interior de las sustancias las pérdidas de calor por convención o radiación son mínimas, por lo que este tipo de calentamiento puede resultar mucho más eficaz que el calentamiento convencional. No obstante, a pesar de esta y otras ventajas del calentamiento con microondas, el mayor inconveniente en la actualidad, a la hora de usar calentamiento con microondas en procesos a gran escala, es la dificultad de escalar los hornos microondas para tratar grandes volúmenes, por lo que las mejoras en los diseños de los equipos microondas suponen el mayor reto a vencer a la hora de aplicar calentamiento con microondas en algunos procesos industriales, especialmente aquellos en los que se ha procesar grandes cantidades de material por unidad de tiempo.

Bibliografía Citada

- Arun, S.M. (1995). Handbook of Industrial Drying. Vol I, Ed. Marcel Dekker. Inc., New York.
- Breckenkamp, J., Berg, G., Blettner, M. (2003). Biological effects on human health due to radiofrequency/microwave exposure: a synopsis of cohort studies. *Radiation and Environmental Biophysics*, 42, 141-154.
- Fernández, Y., Arenillas, A., Menéndez, J.A. (2011). Microwave heating applied to pyrolysis. En advances in Induction and Microwave Heating, S.Grundas Ed. 31, 723-752.
- Fidalgo, B., Menéndez, J.A. (2013). Syngas production by CO₂ reforming of CH₄ under microwave heating – Challenges and opportunities. En Syngas: Production, Applications and Environmental Impact. Ed. NOVA SCIENCE PUBLISHERS, 5, 121-149.
- Haque, K.E. (1999). Microwave energy for mineral treatment processes – a brief review. *Int. J. Miner. Process.* 57, 1-24.
- Jones, D.A., Lelyveld, T.P., Mavrofidis, S.D., Kingman, S.W., Miles, N.J. (2002). Microwave heating applications in environmental engineering – a review. *Resour. Conserv. Recycl.* 34, 75-90.
- Menéndez, J.A., Arenillas, A., Fidalgo, B., Fernández, Y., Zubizarreta, L., Calvo, E.G., Bermúdez, J.M. (2010). Microwave heating processes involving carbon materials. *Fuel Processing Technology*, 91, 1-8.
- Menéndez, J.A., Juárez-Pérez, E.J., Ruisánchez, E., Bermúdez, J., Arenillas A. (2011). Ball lightning plasma and plasma arc formation during the microwave heating of carbons. *Carbon*, 49, 346-349, 2011.
- Meredith, R. (1998). Engineers'Handbook of Industrial Microwave Heating. The Institution of Electrical Engineers, London, UK.
- Levine, I.N. (1994). Química Física. Cap 21, Ed. Mc Graw-Hill, Madrid.
- Penzias, A.A., Wilson, R.W. (1965). A Measurement of excess antenna temperature at 4080 Mc/s. *Astrophysical Journal.*, 142, 419-42.

- Skoog, D.A., Leary, J.J. (1995). Análisis Instrumental. 4^a ed., Mc Graw-Hill, Madrid.
- Standish, N., Worner, H.K., Obuchowski, D.Y. (1991). Particle size effect in microwave heating of granular materials. *Powder Technol.*, 66, 225-230.
- Thostenson, E.T., Chou, T.-W. (1999). Microwave processing: fundamentals and applications. *Composites Part A*, 30, 1055-1071.
- Zhang, X., Hayward, D.O. (2006). Applications of microwave dielectric heating in environment-related heterogeneous gas-phase catalytic systems. *Inorg. Chim. Acta*, 359, 3421-3433.
- Zlotorzynski, A. (1995). The application of microwave radiation to analytical and environmental chemistry. *Critical Reviews in Analytical Chemistry*, 25, 43-476.

Generación de microondas 2

Miguel A. Montes-Morán

Abstract

Microwave generators are presented here, paying special attention to those more used in industrial heating processes, i.e., klystrons and magnetrons. After a brief historical introduction, the chapter includes two sections devoted to the microwave vacuum tubes and semiconductor technologies for the generation and/or amplification of electromagnetic signals in the GHz range. Vacuum tubes are by far the most extensive family of generators, whose physical principles are here exposed in a (hopefully) clear and concise way. Much less space is dedicated to describe the diode semiconductors devices, in spite of their being the future of the microwave technology. Appropriate references are, nonetheless, included to help readers extend and complete their understanding of the field.

Keywords: Microwave generators, microwave amplifiers, microwave vacuum tubes, solid state devices, semiconductor diodes, klystrons, magnetrons.

Resumen

El capítulo presenta un breve repaso a los generadores de microondas para diferentes aplicaciones, con especial énfasis en los más empleados en procesos de calentamiento. Se divide en dos partes, la primera dedicada a los tubos de microondas y la segunda a los dispositivos de estado sólido. Los tubos de microondas son el paraguas bajo el que se agrupan la mayor parte de dispositivos de generación y amplificación de microondas. En esta familia se incluyen los klistrones y los magnetrones. Se presenta un repaso histórico y del fundamento físico de estos tubos, de una manera que pueda resultar accesible a un público lo más amplio posible. La descripción de los dispositivos basados en semiconductores es mucho más somera, recalando, eso sí, que este tipo de generadores son el futuro en la tecnología microondas.

Palabras clave: Generadores de microondas, amplificadores de microondas, tubos de vacío, dispositivos de estado sólido, diodos semiconductores, klistrones, magnetrones.

2.1. Introducción

Aunque, como se ha mencionado en el capítulo anterior, la ubicuidad de las microondas en el universo es un hecho demostrado, la utilización de las mismas para las diversas aplicaciones desarrolladas en nuestra sociedad conlleva el uso de generadores. Este capítulo se ocupa de los dispositivos que el hombre ha ingeniado para la emisión controlada de esa clase de radiación electromagnética, con especial énfasis en los sistemas empleados en los procesos de calentamiento, es decir, el klistrón y, sobre todo, el magnetrón.

La aparición de los primeros generadores de microondas tuvo lugar durante el primer tercio del siglo pasado. Fue consecuencia de dos eventos históricos de enorme impacto. Por un lado, el descubrimiento de las ondas electromagnéticas postulado por Maxwell y demostrado por Hertz a finales del siglo XIX que supuso la posibilidad de generar ondas electromagnéticas de frecuencia controlada mediante la aceleración de cargas (electrones). Los tubos de vacío que habían sido utilizados en numerosos experimentos cruciales para el desarrollo de la teoría electromagnética, dieron paso entonces a los diodos y tríodos termoiónicos. El primer tríodo (amplificador) termoiónico (tubo Audion) patentado por De Forest en 1906 es considerado el antecesor de los klistrones y magnetrones (Committee, 1994) y, en general, de todos los denominados generadores de microondas basados en tubos de vacío o tubos de microondas.

El segundo evento que determinó en gran medida el desarrollo de la tecnología de microondas fue la II Guerra Mundial. Con el estallido de la contienda en septiembre de 1939, el mando militar del Reino Unido identificó la necesidad urgente, especialmente para su fuerza aérea (RAF), de desarrollar sistemas de radar de alta potencia en la banda de ondas centimétricas. En aquel tiempo, la generación de onda corta con potencia suficiente para ser operativa se limitaba a 1.5 m. La implementación de ese tipo de tecnología en los aviones era prácticamente imposible. Se creó un Comité para la Coordinación del Desarrollo de Válvulas (CVD en sus siglas en inglés) con el objetivo antes mencionado. El CVD contactó, entre otros, con el Departamento de Física de la Universidad de Birmingham, cuyo director era en aquél entonces el Prof. M.L.E. Oliphant. Fue en este departamento donde, en la primera mitad de 1940, se consiguió uno de los avances

tecnológicos más revolucionarios en el campo de las microondas: el magnetrón. Este sistema fue el transmisor de los radares denominados H₂S y H₂X que lograron implementarse en los distintos cuerpos del ejército británico y americano y que, según algunas opiniones, contribuyeron de manera significativa a inclinar la balanza hacia el bando aliado en 1943 (Lovell, 2004).

2.2. Generadores de microondas

Hoy en día, existe una considerable variedad de generadores de microondas que se emplean tanto en aplicaciones que podemos considerar comunes como en otras más “exóticas”. La selección de un determinado generador de microondas está condicionada por varios factores entre los que debemos incluir potencia, frecuencia de trabajo, eficiencia, ganancia, estabilidad, ancho de banda, fase, tamaño, peso y coste. Considerando el caso particular del calentamiento con microondas, muchos de los sistemas domésticos no precisan potencias superiores a 1kW. Sin embargo, en el caso del calentamiento industrial, es necesario alcanzar potencias de decenas de kW, cuando no llegar a las centenas e incluso al MW. De acuerdo con (Meredith, 1998), otros factores que son determinantes a la hora de seleccionar un generador para el calentamiento industrial por microondas son:

- Alta eficiencia, es decir, conseguir que la energía que aplicamos al generador sea transferida en un alto porcentaje a las ondas que éste genera;
- Estabilidad de la frecuencia de trabajo;
- Precio, especialmente si se tiene en cuenta que el generador (incluyendo la fuente de alimentación) suele suponer más de la mitad del coste de la instalación;
- Resistencia a entornos agresivos, tanto eléctricos como químicos y mecánicos;
- Sencillez de operación y mantenimiento;
- Bajo consumo en lo que respecta, sobre todo, al coste de los repuestos en el caso de que sea necesario reemplazar el generador.

De una manera general, los generadores de microondas se pueden dividir en dos grandes familias:

- Tubos de microondas
- Dispositivos electrónicos (estado sólido)

Los tubos de microondas incluyen dispositivos que son capaces de operar en todo el espectro de frecuencias de las microondas, proporcionando potencias que van desde los cientos de watos a más de 10 MW. En esta familia se incluyen los generadores empleados en procesos de calentamiento. Por su parte, los dispositivos electrónicos para la generación de microondas dominan hoy día el campo de las telecomunicaciones y es, quizás, la familia de generadores en la que más se está investigando para tratar de implementarla en otros nichos ocupados hasta ahora por los tubos de microondas (Pozar, 2012). A día de hoy, se suele asumir que los tubos de microondas son los generadores adecuados cuando se requiere trabajar con ondas de frecuencia y/o potencia elevada, mientras que los dispositivos de estado sólido están limitados a bajas potencias y frecuencias (Figura 2.1).

En la Figura 2.2 se muestra la progresión de la densidad de potencia de los generadores de microondas más habituales.

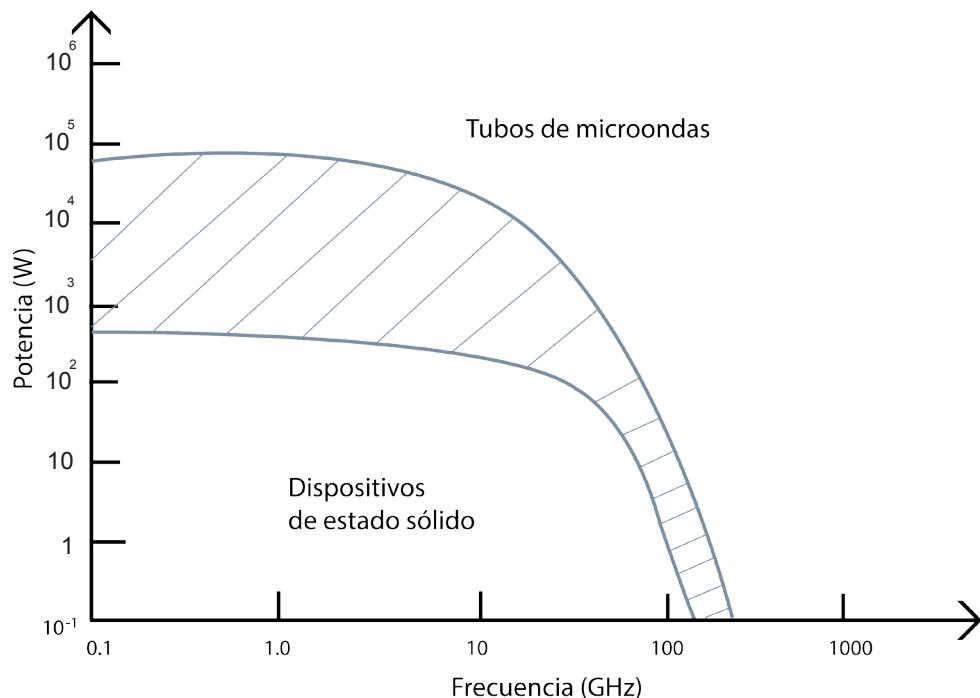


Figura 2.1. Dispositivos de estado sólido vs tubos de microondas (adaptada de (Pozar, 2012)).

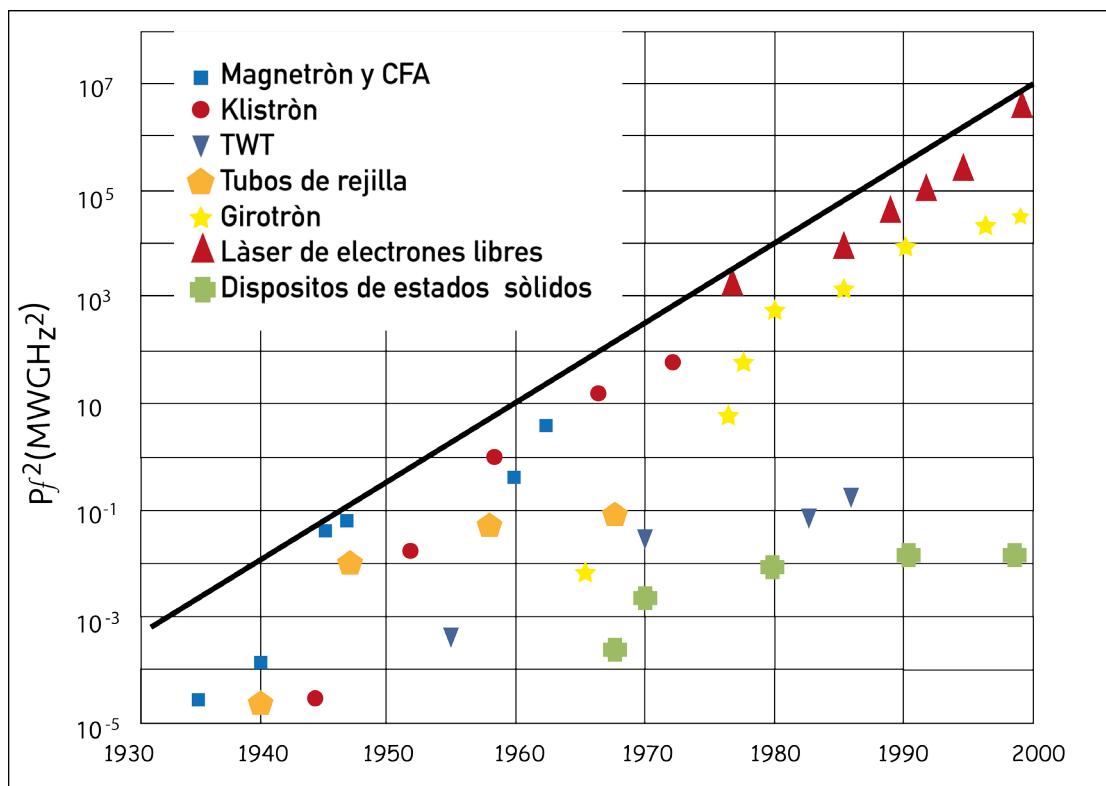


Figura 2.2. Evolución en el tiempo de la densidad de potencia de los generadores de microondas (adaptada de (Abrams, 2001)).

2.3. Tubos de microondas

Se trata de la familia más extensa de generadores de microondas. El principio básico de funcionamiento de estos generadores es la modulación de la velocidad de un haz electrónico en un tubo de vacío. Para conseguirlo, se pueden emplear diferentes geometrías de tubo y distintos principios de operación. Sin embargo, todos los generadores englobados en esta familia presentan algunas características comunes. En todos los tubos tiene lugar la interacción de un haz electrónico con un campo electromagnético en un espacio confinado en el que se ha hecho el vacío. Por otra parte, la generación del haz electrónico se consigue mediante emisión termoiónica de un cátodo. Es importante resaltar en este punto que varios de los tubos que se van a presentar en esta sección no son generadores sensu stricto, sino que son empleados como amplificadores de alta potencia, es decir, son alimentados por microondas de baja potencia y devuelven radiación amplificada.

Los tubos de microondas son herederos de los tríodos termoiónicos descubiertos a principios del siglo XX. El desarrollo de los tubos de microondas tuvo que superar barreras fundamentales que los tríodos presentaban. Por un lado, el primer gran avance se consiguió con el desarrollo de la teoría de carga espacial y la identificación del denominado tiempo de tránsito electrónico. Más tarde, se descubrió en Rusia que la variación de la masa relativista del electrón a altos voltajes conducía a un nuevo tipo de interacción entre el haz electrónico y las ondas generadas (Committee, 1994). Obviamente, el desarrollo de nuevos materiales de elevada conductividad térmica ha tenido un impacto considerable en la construcción de cátodos, lo que, a su vez, se ha traducido en la mejora de las prestaciones de los tubos. La Figura 2.3 resume la evolución en el tiempo de los diversos tubos de microondas.

La manera más habitual de modular la velocidad del haz de electrones en los tubos microondas es mediante el campo electromagnético asociado a la propia radiación que generan. En función del tipo de interacción entre el haz de electrones y el campo se suele llevar a cabo la siguiente sub-clasificación de los tubos:

- Tubos de haz lineal o tubos tipo O;
- Tubos de campos cruzados o tubos tipo M.

En los siguientes apartados se describen someramente estas dos sub-clases, así como los generadores más significativos que incluyen.

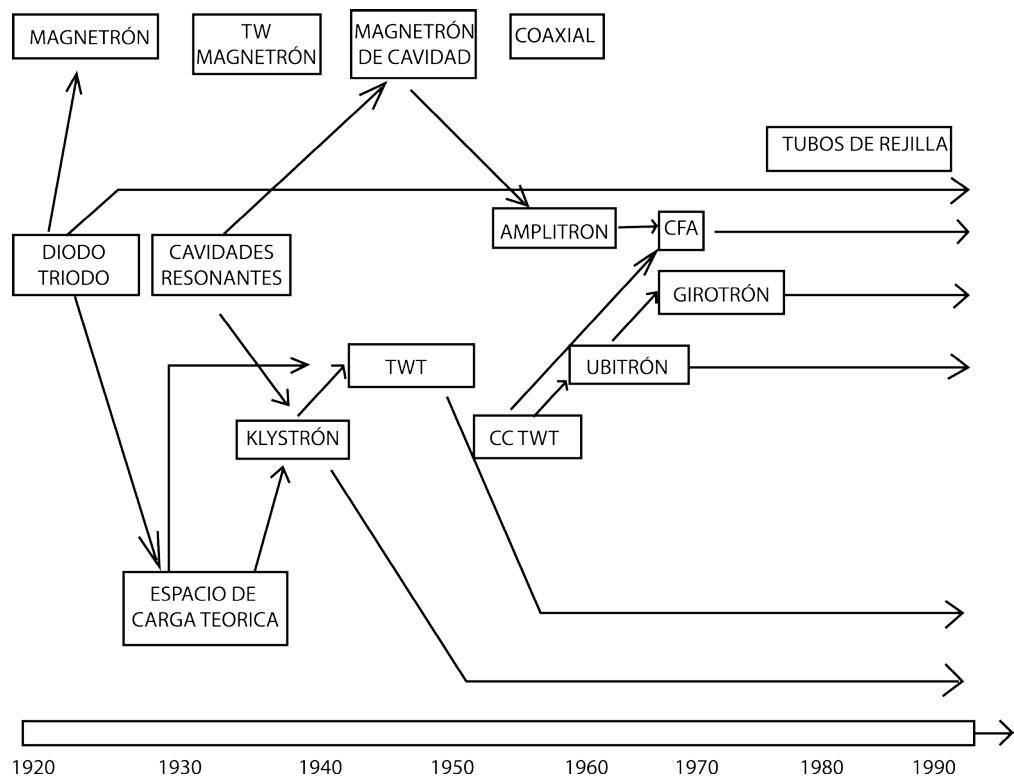


Figura 2.3. Progreso de los distintos dispositivos de generación de microondas (adaptada de (Committee, 1994)).

2.3.1. Tubos de haz lineal tipo O: el klistrón

En este tipo de tubos el haz de electrones generado discurre paralelo al campo electromagnético que modula su velocidad. En la Figura 2.4 se incluyen todos los tubos de microondas que pertenecen a esta sub-clase (Whitaker, 2006).

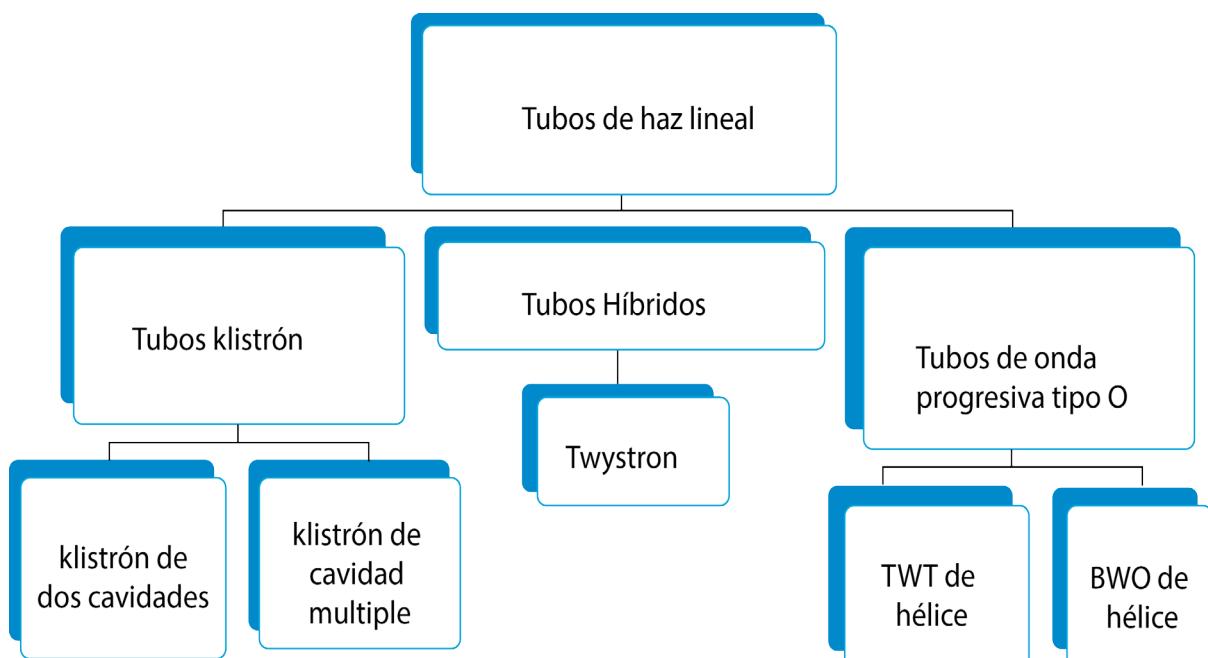


Figura 2.4. Familia de los tubos de haz lineal tipo O (adaptada de (Whitaker, 2006)).

Un generador de microondas debe verse como un convertidor de energía, que transforma la energía eléctrica en energía electromagnética. Como se comentó anteriormente, este proceso se sabía que ocurría, de manera más o menos eficiente, en los tradicionales tubos de vacío. Estos sistemas eran efectivos a bajas frecuencias. El problema se originaba cuando se precisaba generar ondas de mayor frecuencia con una potencia que fuese operativa para diversas aplicaciones. La razón de esto es la siguiente. Un tubo de vacío tradicional (p.ej., un triodo) basa su funcionamiento en el paso de electrones del cátodo al ánodo y su acoplamiento con la frecuencia de la señal que llega a la rejilla. En el caso de que la rejilla se alimente con un potencial dc, los electrones que viajan del cátodo se sentirán acelerados hacia el ánodo cuando el potencial sea positivo, mientras que se sentirán frenados cuando sea negativo. La variación de la cantidad de electrones (es decir, la intensidad de la corriente) que llega al ánodo será, entonces, función del potencial de la rejilla, lo que se conoce como su curva característica. Si la señal de la rejilla es sinusoidal (ac), la corriente que llega al ánodo también lo será y dará lugar a una “réplica” amplificada de la señal de entrada. Para que este proceso sea efectivo, el tiempo que un electrón emitido por el cátodo tarda en alcanzar el ánodo debe de ser despreciable respecto al cambio de fase de la señal de la rejilla. A este tiempo se le conoce con el nombre de tiempo de tránsito electrónico. Si se considera que los valores de tiempo de tránsito típicos de un tubo de vacío son del orden de 10^{-8} s, a medida que aumentamos la frecuencia de la señal de la rejilla hasta estar en la zona de microondas (GHz) ese tiempo de tránsito es comparable al periodo de la señal, lo cual reduce la eficiencia del tubo. La solución más elemental para disminuir el tiempo de tránsito de los electrones sería acercar cátodo y ánodo y/o aumentar el potencial del ánodo, pero esto terminaría aumentando la capacitancia entre los electrodos y/o calentando el ánodo excesivamente.

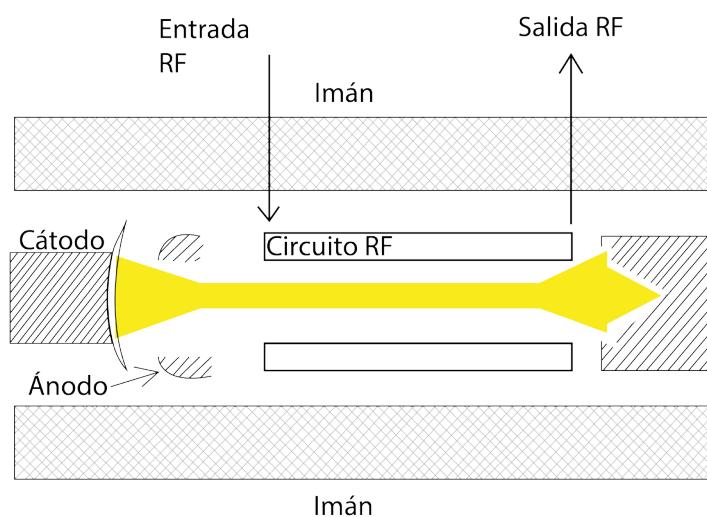


Figura 2.5. Esquema de un klistrón (adaptada de (Whitaker, 2006)).

Una alternativa a esta limitación fue la que dio lugar al **klistrón**. La idea básica fue publicada en 1939 por Varian y Varian. Los autores identifican los problemas de los tubos de vacío tradicionales que se acababan de discutir y proponen una solución revolucionaria: eliminar la configuración convencional cátodo/rejilla/ánodo e introducir un circuito RF dentro del propio tubo de vacío para modular la velocidad de los electrones (Varian, 1939). En la Figura 2.5 se muestra un esquema sencillo de un klistrón que servirá para entender su funcionamiento.

De manera general, consta de tres partes diferenciadas:

- El cañón de electrones (electron gun en inglés). Esta parte es común a un diodo de vacío, es decir, consiste en un cátodo termoiónico y un ánodo que opera a un potencial positivo respecto al cátodo y que recoge los electrones que éste emite. La primera peculiaridad de este tipo de cañones es que es necesario obtener un haz de electrones muy colimado para que pueda atravesar el ánodo, que está perforado, y entrar en la zona RF. Para enfocar el haz se emplean campos electromagnéticos o, sobre todo, magnéticos externos.
- La zona RF. Este es el desarrollo tecnológico más revolucionario del klistrón. El circuito de resonancia está formado por unas cavidades de geometría controlada y espaciadas entre sí por unos tubos separadores. La primera cavidad (cavidad de entrada) es por donde se introduce la señal microondas que es, una vez amplificada, extraída del sistema en la cavidad de salida. Entre estas dos cavidades, se suelen insertar de tres a seis cavidades intermedias.
- El colector. La energía residual del haz electrónico que no haya sido transmitida a la señal microondas que llega a la cavidad de salida debe disiparse en una estructura de cobre que se diseña con una geometría y recubrimiento adecuados para soportar el impacto electrónico y evitar la emisión de electrones secundarios que podrían interferir con la señal de salida. Los colectores suelen estar refrigerados por líquidos.

El funcionamiento del klistrón es el siguiente. Se alimenta el sistema con una señal microondas de frecuencia seleccionada a través de la cavidad de entrada, empleándose, normalmente, una ventana cerámica. Cuando el haz de electrones llega a dicha cavidad, el campo electromagnético de la señal externa interacciona con (modula) el haz de una manera similar, físicamente hablando, a lo que ocurría en las rejillas de los triodos de vacío. Es decir, el valor del campo eléctrico que se encontrarán los electrones del haz al pasar por las cercanías de la cavidad alternará de positivo a negativo con una frecuencia igual a la de la señal introducida en la cavidad de entrada (Roach, 1995). Los electrones que se encuentren con potenciales positivos serán acelerados, mientras que los que se encuentren con potenciales negativos se frenarán. Esto causará la modulación de la velocidad del haz electrónico (Figura 2.6). En los tubos de separación entre cavidades los electrones que viajan a mayor velocidad a la salida de la cavidad anterior en el ciclo n llegarán a alcanzar a los que viajan a menos velocidad y que salieron de la cavidad en el ciclo n-1. Esto hace que se formen manojos de electrones, es decir, que la densidad electrónica a lo largo del tubo de separación sea variable. Este efecto se repetirá en las diferentes cavidades y tubos separadores del circuito RF de manera que, si la velocidad del haz electrónico inicial, determinada por el voltaje entre el ánodo y el cátodo del cañón de electrones, es la adecuada y el diseño de la zona RF es, también, el adecuado, llegarán “pulsos” de electrones a la cavidad de salida con una frecuencia igual a la de la señal microondas que se utilizó para modular la velocidad en la cavidad de entrada. En todo este proceso el enfoque del haz de electrones resulta crítico. El haz electrónico debe mantenerse con un diámetro pequeño a lo largo de una distancia considerable (la del circuito RF). Los electrones que no estén colimados no sólo suponen una pérdida de eficiencia del sistema, sino que, dada su alta energía, pueden dañar el propio circuito RF.

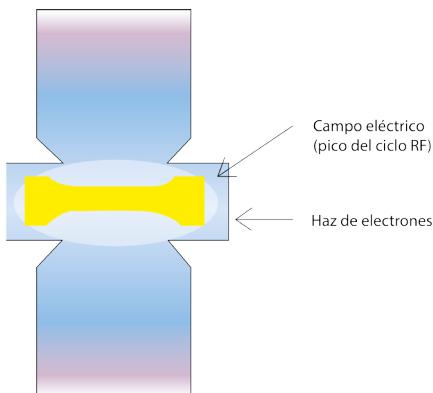


Figura 2.6. Modulación de la velocidad del haz electrónico en un klistrón (adaptada de (Roach, 1995)).

Del funcionamiento del klistrón se pueden inferir varias de sus propiedades como generador de microondas. En primer lugar, se ha descrito un proceso de amplificación de una señal microondas externa que, por tanto, debe ser suministrada al sistema proveniente de un sistema de generación de baja potencia (un generador de estado sólido, p.ej.). Es decir, el klistrón es un amplificador de microondas. Existe, también, la posibilidad de realimentar al klistrón con parte de la señal recogida en la cavidad de salida, funcionando, entonces, en modo auto-oscilante. Otra de las características de este sistema es la ausencia de ondas reflejadas, lo que implica que los klistrones son, en la mayoría de las aplicaciones, muy estables en su funcionamiento. Precisamente esa estabilidad de los klistrones, inherente al circuito de resonancia, se traduce en un ancho de banda de la onda de salida muy estrecho, lo que supone una gran limitación para alguna de las aplicaciones de estos sistemas (guerra electrónica, p.ej.). Esta estrechez de banda lleva a considerar a los klistrones como filtros de onda con una elevada ganancia. En la Tabla 2.1 se muestran algunas de las características típicas de este tipo de generadores.

Tabla 2.1. Características de un klistrón convencional (Roach, 1995).

CARACTERÍSTICAS	VALOR
Frecuencia (GHz)	2.856
Ancho de banda (MHz)	5
Pico de potencia (MW)	5.5
Potencia promedio (kW)	5.5
Potencia de entrada (W)	100
Voltaje de haz (kV)	120
Corriente de haz (A)	83
Enfriamiento	Agua
Tipo de enfoque	Electroimán
Tamaño (m)	1
Peso (kg)	50 (sin contar el electroimán)

En definitiva, se trata de un sistema capaz de generar ondas muy estables de alta frecuencia y alta potencia. La vida de los klistrones se cuenta en el orden de 10^4 h de uso, y son ampliamente utilizados en sistemas de radar y telecomunicaciones, así como en aceleradores de partículas (Figura 2.7). Desde el punto de vista de su aplicación en procesos de calentamiento, su limitación esencial (ancho de banda) no supone ningún problema, y los klistrones diseñados para este tipo de aplicaciones buscan, simplemente, la máxima eficiencia. En la Tabla 2.2 se muestran las características de un tubo klistrón empleado industrialmente para el curado de laminados madera/epoxi. El dato más llamativo de la tabla es, sin duda, el peso del sistema que, incluyendo el peso del solenoide para el enfoque del haz electrónico casi llega a los 500 kg. Esto supone que la instalación y movimiento del sistema sea relativamente compleja. Otra de las desventajas de este tipo de generadores para su aplicación al calentamiento industrial es su alto precio.



Figura 2.7. Klystrón de ca. 500 MHz, 1.5 MW y 1250 kg (cortesía de Toshiba).

Tabla 2.2. Características de un klystrón empleado en procesos de calentamiento (Roach, 1995).

CARACTERÍSTICAS	VALOR
Frecuencia (MHz)	910-920 (ajustable)
Ancho de banda (MHz)	4
Potencia promedio (kW)	100
Potencia de entrada (W)	2
Voltaje de haz (kV)	32
Corriente de haz (A)	6.5
Enfriamiento	Agua/glicol
Tipo de enfoque	Electroimán
Tamaño (m)	1
Peso (kg)	150 (electroimán 320)

2.3.2. Tubos de haz lineal: válvulas de onda progresiva

La limitación inherente de los klistrones, su estrechez de banda, fue solventada con el desarrollo de las válvulas o tubos de onda progresiva (travelling wave tubes, TWT en inglés). Este tipo de tubos comparten con los klistrones muchos de sus componentes: un cañón de electrones con un cátodo emisor mediante calentamiento, un sistema de enfoque o colimación del haz electrónico, una señal del microondas que es introducida en el sistema y amplificada mediante dicho haz, viajando ambos en la misma dirección, un sistema de salida de la señal amplificada y un colector de electrones. La principal diferencia con el klistrón es la manera en la que la onda electromagnética y el haz interaccionan.

Para conseguir la interacción onda/haz electrónico, en este tipo de dispositivos se reduce la velocidad de fase o de propagación de las microondas hasta igualar, aproximadamente, la de los electrones. En las válvulas de onda progresiva convencionales, la velocidad que llega a alcanzar el haz electrónico es de $c/10$, donde c es la velocidad de la luz. El circuito RF de las microondas en las válvulas de onda progresiva consiste en una línea de transmisión diseñada, entonces, para disminuir la velocidad de las microondas en $1/10$ (si consideramos su propagación en el vacío). Una vez que se consigue el acoplamiento del haz electrónico y las ondas, parte de la energía cinética de aquéllos es transferida o convertida en ondas electromagnéticas, lográndose, así, la amplificación o ganancia en la señal de entrada. Puesto que se elimina la amplificación por resonancia característica de los klistrones, la anchura de banda de la señal de salida se amplía considerablemente (Whitaker, 2006).

La amplificación de la señal en una válvula de onda progresiva depende de la longitud del tubo de vacío. A mayor longitud, mayor ganancia se consigue a la salida. La línea de transmisión de las válvulas de onda progresiva convencionales se denomina estructura de onda lenta helicoidal (Figura 2.8.). Estas espirales están diseñadas para reducir la velocidad de la onda entrante hasta un valor similar al del haz electrónico que circularía por el interior, en el hueco de la espiral.

Este tipo de generadores (amplificadores) proporcionan señales microondas con el mayor ancho de banda en comparación con el resto de tubos de generación. Una válvula de ondas progresivas trabaja, normalmente, entre 0.5 y 18 GHz. La potencia de la señal es, sin embargo, relativamente baja, del orden de los cientos de watos. La posibilidad de aumentar la potencia existe a base de introducir elementos resonantes en el circuito RF, a expensas de reducir el ancho de banda de la señal de salida. Las válvulas de onda progresiva como generadores de microondas se usan, sobre todo, en dispositivos de guerra electrónica en los que se requieren potencias apreciables en señales con un ancho de banda lo mayor posible. También en la transmisión de señales de teléfono o televisión en multicanal.

Por último, existe una variante de este tipo de tubos en los que la señal electromagnética y el haz de electrones se mueven en la misma dirección pero en sentidos opuestos. Es lo que se conoce con el nombre de **osciladores de onda regresiva**. En este caso, la amplificación de la señal se consigue modulando la velocidad del haz electrónico en la cercanía del cañón de electrones. El haz entra en la espiral con diferente densidad electrónica a lo largo del eje de la estructura helicoidal, lo cual induce una señal ac en las cercanías del colector.



Figura 2.8. Estructura de onda lenta helicoidal.

Esta señal coincide en el espacio con la entrada de la estructura de onda lenta (por la que circula la señal de microondas) lo que genera una señal amplificada. A medida que esa onda electromagnética viaja hacia la salida de la línea de transmisión, es decir, hacia el cañón de electrones, se incrementa la modulación del haz electrónico y la diferencia de la densidad electrónica axial. Este es el funcionamiento típico de un oscilador (véase el apartado 2.3.1), de ahí el nombre de estos dispositivos. El aspecto más interesante de los osciladores de onda regresiva es que, puesto que su frecuencia de oscilación estará muy influenciada por la velocidad de los electrones, cambiando el potencial del ánodo del cañón de electrones se obtendrán señales microondas con frecuencias diferentes. Es lo que se conoce con el nombre de **oscilador de microondas controlado por voltaje**. La potencia de estos dispositivos es, en cualquier caso, muy baja (en el orden de los watos) y están siendo reemplazados por dispositivos de estado sólido (ver sección 2.4).

2.3.2. Tubos de rejilla

A pesar de la falta de eficiencia de los tradicionales tubos de vacío a la hora de generar microondas, tal y como se ha discutido en el Apartado 2.3.1, el diseño de estos tubos ha evolucionado con el desarrollo de nuevas técnicas y materiales hasta alcanzar unas prestaciones que les confieren un papel relevante en el campo de la generación de microondas. Estos sistemas, que también se engloban bajo el epígrafe de tubos de microondas, no emplean el propio campo electromagnético para la modulación de la velocidad de los electrones (como en los tubos descritos en los apartados 2.3.1 y 2.3.2), sino una rejilla (grid) que controla su paso. Estos tubos de rejilla (grid vacuum tubes) son la evolución natural de los triodos termoiónicos, en el sentido de que no han implantado ningún sistema adicional a los que ya estaban presentes en los primeros diseños. Es decir, constan de un elemento plano que emite electrones mediante su calentamiento (cátodo) situado en las cercanías de un elemento plano que recoge los electrones (ánodo) y de una rejilla entre ellos que controla el flujo de electrones.

Estos sistemas son amplificadores de microondas: la rejilla está alimentada con una señal microondas exterior que es amplificada en el ánodo. Estos sistemas estaban tradicionalmente limitados por su tamaño dado que, para que la señal amplificada sea estable, es necesario que las dimensiones de los electrodos sean menores de $\frac{1}{4}$ de la longitud de onda que entra por la rejilla.

La miniaturización ha permitido ampliar el rango de señales de trabajo hasta los GHz y hoy día se les considera una opción a tener en cuenta en diversas aplicaciones, sobre todo por su bajo precio. El rango operacional de los tubos de rejilla es relativamente amplio asumiendo una densidad de potencia casi constante: si aumenta la potencia de la señal debe disminuir su frecuencia. Así, hay sistemas que son capaces de dar potencias de kW a 3 GHz y otros de muy alta potencia (MW) que trabajan en la zona VHF (150 MHz). Este último tipo de tubos de rejilla se emplean en reactores de fusión para el calentamiento de plasmas; el tipo de rejillas que se emplean para esta aplicación están hechas de grafito pirolítico. La eficiencia de los tubos de rejilla se mueve alrededor del 80% (Committee, 1994).

Los **triodos planos** son los tubos de rejilla más habituales (Figura 2.9). Las carcasa suelen ser cerámicas y los componentes metálicos tienen forma de disco o cilindros. En este tipo de dispositivos, el diseño de la rejilla es especialmente complejo por sus (pequeñas) dimensiones que deben combinarse con una excelente estabilidad térmica de la pieza resultante. Debe tenerse en cuenta que la rejilla no sólo se calienta por el paso de corriente a través de ella, sino que está muy próxima al cátodo (que desprende calor) y sometida a un bombardeo de electrones. Los ánodos suelen ser de cobre y disipan el calor de los electrones incidentes mediante refrigeración por aire.



Figura 2.9. Tubos de rejilla (Cortesía de Communications and Power Industries).

2.3.4. Tubos de haz lineal: girotrón y láser de electrones libres

En este apartado se mencionan brevemente dos tipo de generadores (amplificadores) de microondas que son evoluciones de los tubos de onda progresiva. El **girotrón** es una modificación de este tipo de tubos en los que se varían la velocidad electrónica, el ángulo de inyección del haz electrónico y se cambia el campo magnético de enfoque. Se consigue de esta manera que el haz electrónico describa una trayectoria espiral que, en condiciones adecuadas, puede alcanzar la resonancia ciclotrónica. Esto se traduce en una emisión de ondas milimétricas y de una energía extraordinariamente elevada. El girotrón es un dispositivo de gran tamaño y peso que emplea muy altos voltajes y altos campos magnéticos generados por solenoides superconductores. Su desarrollo estuvo unido al de los reactores de fusión de partículas de plasma (tokamak), más concretamente para el calentamiento/generación de dichos plasmas.

Se han llegado a construir girotrones que generan 500 kW de ondas a 110 GHz. En un girotrón, los potenciales de trabajo son tan elevados que los electrones entran en régimen relativista y su masa cambia con su velocidad. Este mismo efecto se aprovecha en los denominados **ubitrones**. Este tipo de generadores emplean haces de electrones relativistas que se coliman con un campo magnético como en cualquier otro tubo de haz lineal. A lo largo de la trayectoria del haz se colocan imanes alternos que desvían la trayectoria de los electrones de manera periódica. Los electrones, entonces, entran en estados energéticos cuánticos y las transiciones entre ellos generan señales microondas. Los ubitrones se incluyen dentro de dispositivos conocidos como **láseres de electrones libres**, aunque fueron desarrollados con anterioridad a ellos (Phillips, 1988). De manera genérica, en un láser de electrones libres el haz electrónico característico de un ubitrón se modula con un láser de longitud de onda adecuada a la señal que se quiera amplificar.

2.3.5. Tubos de campos cruzados: el magnetrón

En este caso, el campo que modula el haz de electrones es perpendicular a la trayectoria natural de los mismos, es decir, a la dirección del campo eléctrico que se establece entre el ánodo y el cátodo. En los tubos de campos cruzados, los electrones se mueven en una región donde existen campos eléctricos y magnéticos estáticos perpendiculares entre sí. En el caso de los tubos de haz lineal se había comentado la necesidad de emplear un campo magnético estático para enfocar o colimar el haz de electrones, es decir, para prevenir que el haz se “abriera” debido a la repulsión inter-electrónica. En el caso de los tubos de campos cruzados, el campo magnético estático afecta directamente el comportamiento del circuito RF del sistema. En esta sub-clase de tubos de vacío se incluye el **magnetrón** (Figura 2.10).

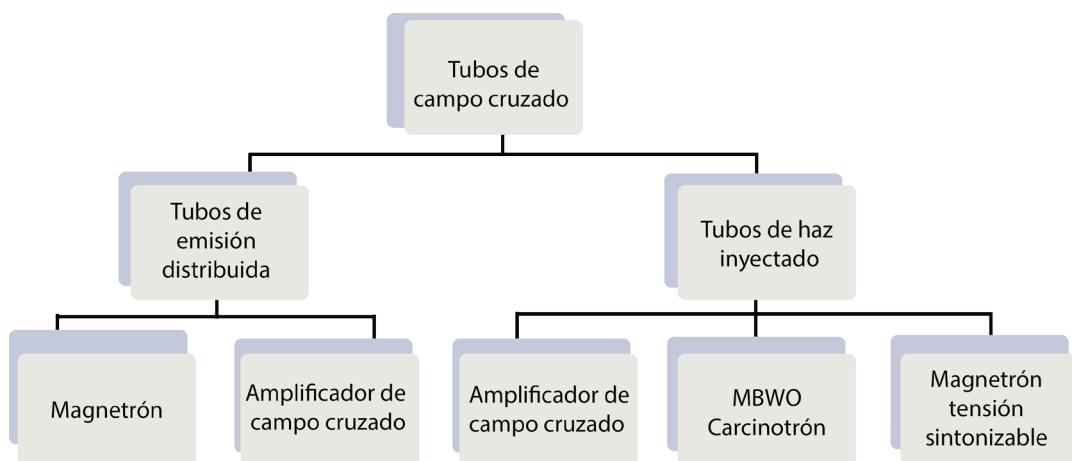


Figura 2.10. Familia de los tubos de campos cruzados (adaptada de (Whitaker, 2006)).

El desarrollo del magnetrón, como ya se ha comentado, tuvo lugar en Inglaterra durante el invierno de 1939 - 40 gracias al trabajo de Randall y Boot. Más tarde, en 1941, Sayers contribuiría con una pequeña, pero muy relevante modificación, a un diseño que se mantendría, en esencia, hasta nuestros días. Los autores desarrollaron el nuevo generador dentro de un equipo en el que la apuesta para llegar a la consecución del objetivo (ondas centimétricas y de potencias cercanas al kW) era la modificación o adaptación de klistrones.

Como el aspecto más innovador del klistrón era el uso de cavidades resonantes, Randall y Boot se interesaron en este tipo de estructuras y en cómo podían emplearlas de manera alternativa a la concebida en los klistrones, que usaban, como se ha discutido más arriba, un haz electrónico muy energético y colimado. Inspirándose en los trabajos de Hertz, construyeron una cavidad resonante que pudiera integrarse en un sistema cilíndrico.

Aunque, en aquel momento, no existía una teoría que permitiera predecir el comportamiento de este tipo de estructuras, sí que se sabía que la longitud de onda estaba relacionada con las dimensiones de la cavidad resonante. Utilizaron, entonces, cavidades centimétricas y, efectivamente, consiguieron generar una onda de aprox. 10 cm y 400 W de potencia. Posteriormente, se descubrió que el principio del magnetrón de cavidad resonante que desarrollaron Randall y Boot había sido publicado (sin conocimiento de los ingleses) en Rusia en 1936 (Lovell, 2004; Chance, 2006).

Un magnetrón es un diodo de vacío cuyo ánodo está formado por cavidades resonantes que se disponen alrededor del cátodo, todo ello inmerso en un campo magnético perpendicular. Existen magnetrones que funcionan de manera pulsada, que son capaces de entregar grandes potencias en periodos de tiempo muy cortos y longitudes de onda de 1-5 GHz, y magnetrones que trabajan de manera continua. Nos centraremos en estos últimos, que son los que se emplean en los procesos de calentamiento, aunque ambos dispositivos comparten muchos de los principios físicos y de las soluciones ingenieriles. En la Figura 2.11 se muestran las partes de un magnetrón.

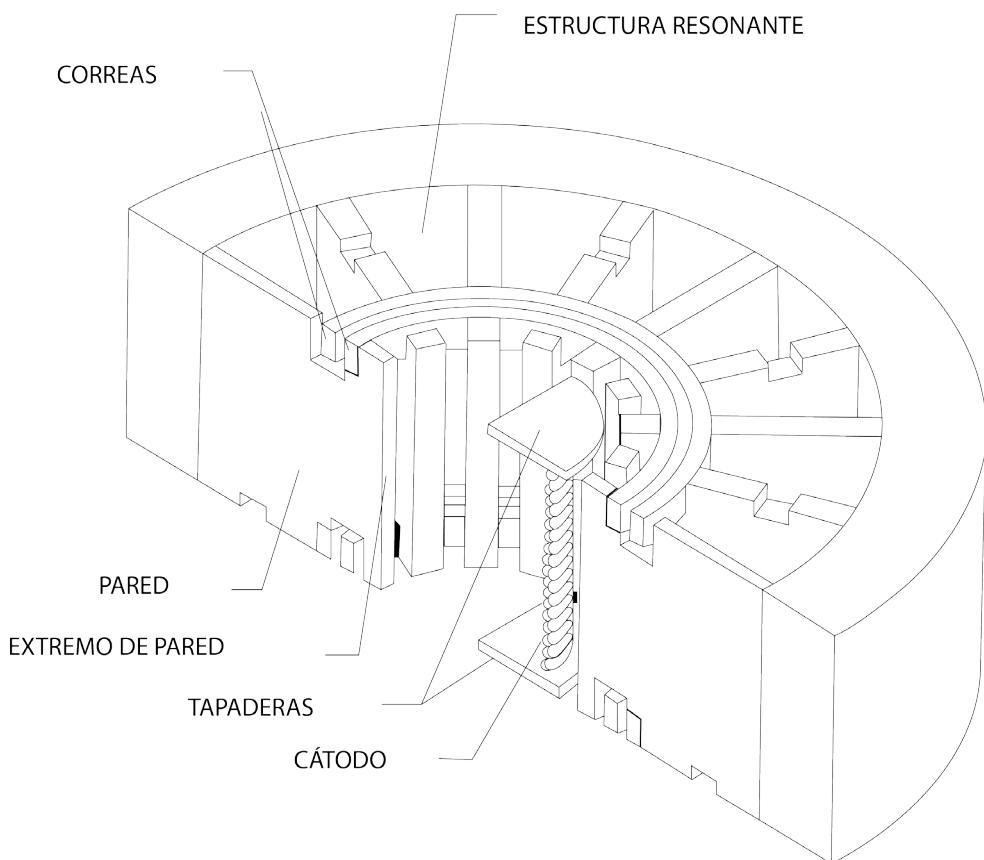


Figura 2.11. Esquema de un magnetrón (adaptado de (Love, 1995)).

Cátodo

Como viene siendo habitual en la descripción de los tubos tratados hasta ahora, el cátodo es la fuente de electrones y se encuentra a un potencial negativo respecto al ánodo que, por conveniencia, está conectado a tierra. Habitualmente, los cátodos trabajan a potenciales de 2-20 kV que se consiguen con transformadores de alta tensión.

La emisión electrónica del cátodo vuelve a ser termoiónica, y, en este caso, el calentamiento se puede producir por dos fenómenos: i) calentamiento resistivo del propio cátodo al pasar la corriente por él (normalmente decenas de amperios); y ii) electrones que vuelven al cátodo durante el funcionamiento del magnetrón, lo que se conoce como retro-bombardeo.

Los cátodos de la mayor parte de los magnetrones son de wolframio dopado con torio, hilado en forma de hélice y recubierto de una capa de $W_{3-6}C$ que reduce el umbral de temperatura necesario para la emisión de electrones. El cátodo es la parte que, en condiciones de trabajo adecuadas, determina la vida útil de un magnetrón. En función de la potencia del generador, el cátodo puede llegar a alcanzar temperaturas de 1300 °C. Especialmente crítico es el fenómeno de retro-bombardeo que puede llevar a que existan puntos en el cátodo sometidos a temperaturas mucho mayores que la media. Este fenómeno aumenta a medida que lo hace la potencia de la radiación de salida. Por otra parte, una temperatura muy baja no produce la emisión de suficientes electrones para que el magnetrón funcione adecuadamente (como se explicará más adelante), lo que, también, causa el acortamiento de la vida del cátodo. Existe, por tanto, una intensidad de corriente de trabajo óptima y unos límites superior e inferior que deben ser controlados durante el funcionamiento del magnetrón.

Un último aspecto relacionado con el cátodo que puede hacer que el magnetrón quede inhabilitado si no se controla adecuadamente es la emisión de CO y CO₂ como subproductos de la degradación progresiva del recubrimiento. Se suelen colocar captadores de estos gases dentro del tubo para mantener el vacío necesario para el correcto funcionamiento del generador. Este vacío suele alcanzar valores de 10⁻⁶ mm Hg. La geometría del cátodo se completa con dos tapaderas de Cu que evitan que los electrones salgan de la cavidad resonante por arriba o por debajo. De este modo, el cátodo forma parte del circuito RF del magnetrón y parte de la energía de microondas que se genera en la cavidad puede encontrar salida a través del cátodo. Aparte de la pérdida de eficiencia que este fenómeno supondría, puede llegar a dañar la fuente de alimentación. Muchos magnetrones incluyen filtros para prevenir esa salida indeseada.

Ánodo

La forma del ánodo en un magnetrón convencional (radial) es crucial para su funcionamiento. Es muy diferente de los ánodos de los tubos de vacío que se han descrito hasta el momento. Se trata de una cavidad cilíndrica de cobre que presenta una serie de estructuras resonantes en número par. Para entender el funcionamiento de esta cavidad resonante se suele emplear el correspondiente circuito LC equivalente (un circuito que incluya un inductor, L, y un capacitor, C, conectados, actúa como un circuito resonante, es decir, la corriente a través del circuito oscilaría a una frecuencia igual a $\frac{1}{2}\pi(LC)^{1/2}$). En este caso, el inductor representaría la parte de ánodo que une las dos paredes de una cavidad, mientras que el capacitor sería el área que hay entre los extremos abiertos de las dos paredes (Figura 2.12).

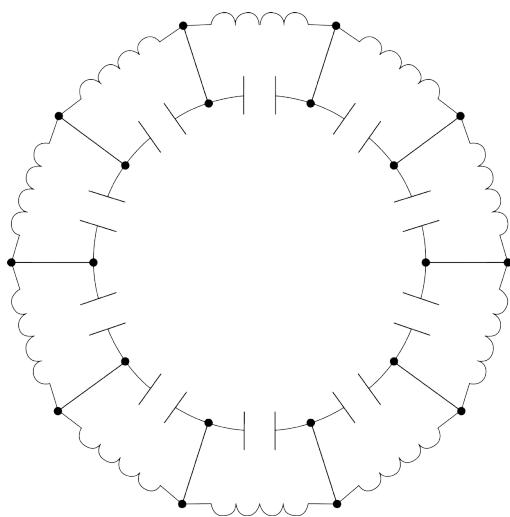


Figura 2.12. Circuito LC equivalente de un magnetrón de 10 cavidades.

La conexión en paralelo de cada par LC da lugar al circuito LC del ánodo. Este circuito posee varias frecuencias de resonancia características. La más simple es aquella en la que la oscilación eléctrica de cavidades alternas está desfasada en π radianes (es decir, oscilación en antifase). A esta frecuencia de resonancia se la denomina **modo π** . Este modo es el de operación más eficiente del magnetrón y más adelante se explicará el patrón de densidad electrónica asociado al mismo. Además de este modo óptimo, existen otros de frecuencias cercanas que son indeseados. El avance que Sayers introdujo en el diseño del magnetrón de Randall y Boot fue precisamente para separar (y, así, evitar) los modos de resonancia espurios del modo π (Randall, 1946). La propuesta suponía colocar unas correas (straps, en inglés) de cobre que unían las paredes de cavidades alternas (ver Figura 2.11). En dicha figura, los puntos de unión de las correas o cinchas aparecen resaltados en negrita y claramente se aprecia que cada una de las correas tiene uniones entre paredes alternas (una sí, una no). Puesto que en el modo π las paredes de cavidades alternas están al mismo potencial, el unirlas con las correas sólo cambiará la capacitancia del circuito. Para el resto de modos, que presentan diferencias de potencial entre paredes alternas, las correas cambiarán la capacitancia y la inductancia. Con este simple diseño lo que se consigue es separar la frecuencia del modo óptimo de las del resto. La solución, sin embargo, conlleva un problema: el aumento de inductancia en los modos no deseados supone que la corriente que pasa a través de las correas pueda llegar a calentarlas hasta el punto de fundirlas. Es decir, si el magnetrón llega a oscilar con una frecuencia no deseada la eficiencia del sistema disminuye enormemente y, como consecuencia, la mayor parte de la energía generada se disipa en el propio magnetrón. A este efecto se le denomina **moding**. Después de la solución propuesta por Sayers aparecieron otras alternativas de diseño de magnetrones para evitar el moding, entre las que se encuentran los diseños de cavidades tipo sol naciente o el uso de magnetrones coaxiales. En cualquier caso, la mayor parte de magnetrones que se fabrican hoy día incorporan el método de Sayers.

El ánodo en los magnetrones tiene funciones del colector en otros tubos de vacío. La cantidad y energía de los electrones que chocan contra los bordes de las cavidades calientan mucho el ánodo que, por tanto, necesita refrigeración, bien por aire o bien por líquidos, en función de la potencia de trabajo del mismo.

Campo magnético

Para lograr el campo magnético necesario para el funcionamiento del magnetrón se emplean dos opciones, en función de la potencia de trabajo del generador. El requerimiento fundamental en ambos casos es que el campo magnético en la zona del circuito RF sea constante durante el funcionamiento. Para los magnetrones de baja potencia se emplean imanes permanentes como los que se muestran en la Figura 2.13. Estos imanes pueden llegar a perder fuerza de campo con el tiempo (por ejemplo, en el caso de almacenamiento de un magnetrón por largos períodos), con lo que la potencia de trabajo se vería reducida. Por otra parte, para sistemas de generación por encima de los 15 kW se suelen emplear electroimanes, que vienen acompañados de la fuente de alimentación correspondiente. Esta fuente suele llevar un regulador de potencia para ajustar los cambios en la imantación del electroimán con la temperatura, precisamente para mantener el campo constante.

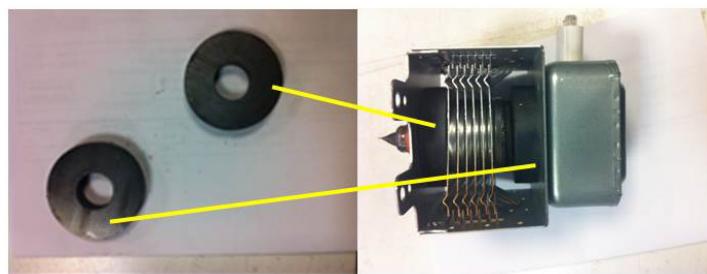


Figura 2.13. Imanes permanentes de un magnetrón convencional.

Sistema de salida de señal

Para extraer la señal electromagnética que se genera en la cavidad de resonancia con el exterior, hacia una guía de onda, por ejemplo, los magnetrones disponen de una antena acoplada a dicha cavidad. La antena puede ser un bucle en una de las cavidades o un conductor coaxial conectado a una de las paredes de las estructuras resonantes. La antena suele estar sellada por lo que se conoce como ventana de salida, que consiste en un material cerámico transparente a las microondas. En la Figura 2.14 se muestra una antena típica de un magnetrón.



Figura 2.14. Primer plano de la antena de un magnetrón convencional.

Funcionamiento

El magnetrón es un generador de microondas, no un amplificador de señal como, p.ej., el klistrón. Sin embargo, el fundamento físico que explica su funcionamiento es muy parecido: una distribución de electrones (esta vez no en forma de haz) que modulan su velocidad al entrar en contacto con un campo electromagnético. Los electrones ajustan su densidad a dicho campo y esto lo retroalimenta, generando la señal microondas.

La Figura 2.15 muestra esquemáticamente la trayectoria de un electrón en el interior de un magnetrón. En ausencia de campo magnético externo, que debe ser lo más paralelo posible al eje del cátodo, el magnetrón se comporta como un diodo: los electrones seguirían la trayectoria más corta desde el cátodo al ánodo. La presencia del campo magnético hace que los electrones se desvíen de esa ruta directa y que tiendan a seguir una trayectoria circular. Si la diferencia de potencial entre el cátodo y el ánodo no es suficientemente alta, los electrones que salen del cátodo volverán a él. A partir de un determinado valor de potencial anódico, los electrones que salen del cátodo empezarán a llegar al ánodo y empezará a fluir una corriente por las cavidades resonantes. Este voltaje mínimo se conoce con el nombre de voltaje de corte Hull y depende, no sólo del voltaje del ánodo sino también de la fuerza del campo magnético y de la distancia entre cátodo y ánodo (Love, 1995).

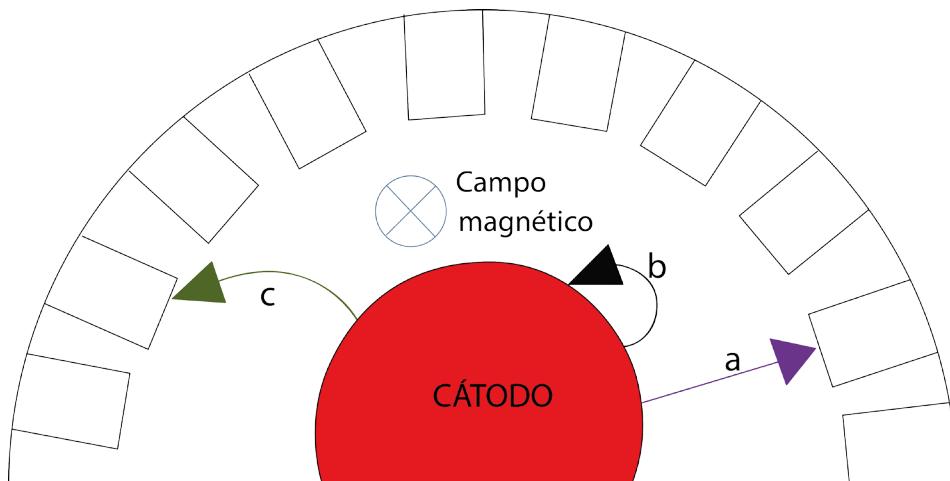


Figura 2.15. Trayectorias de un electrón en el interior de un magnetrón a) en ausencia de campo magnético; b) en presencia de un campo magnético elevado; c) en presencia de un campo magnético al potencial de ánodo igual al potencial Hull de corte (adaptado de (Love, 1995)).

En el momento en el que se establezca una corriente eléctrica en el ánodo, su estructura resonante comenzará a provocar campos electromagnéticos que oscilarán, cambiando la fase del potencial que los electrones “siguientes” van a comenzar a sentir cuando se acerquen al ánodo. Ya tenemos, entonces, una señal que, en función de las dimensiones de las cavidades del ánodo, tendrá una frecuencia determinada (microondas). En definitiva, la señal microondas que era necesario suministrar en los tubos de vacíos descritos hasta ahora para que fuera amplificada se genera en el ánodo del magnetrón aprovechando su estructura resonante. El magnetrón se comporta, entonces, como un oscilador. La corriente, el flujo de electrones, que entra en el circuito resonante desde el cátodo no es la única que contribuye a la generación de la señal microondas. Otro tipo de corrientes residuales, tales como las que provienen del calentamiento del ánodo, o del ruido eléctrico de la fuente de alimentación, también contribuyen (Whitaker, 2006).

A medida que la velocidad electrónica se ve modulada por la señal microondas se genera un patrón de densidad electrónica dentro de la cavidad similar a la que se presenta en la Figura 2.16. Cada una de las puntas de ese patrón, que alcanzan los bordes de las estructuras resonantes, se denomina polo electrónico. En un magnetrón se generan $N/2$ polos electrónicos, siendo N el número de estructuras resonantes del magnetrón. Estos polos se localizan sobre estructuras resonantes alternas con una frecuencia igual a la del modo π . El efecto es el de una “rueda” que gira, en la que los polos electrónicos son los “radios”. Este efecto provoca el aumento del agrupamiento electrónico, aumentando la densidad electrónica de los polos. La oscilación de esas zonas de alta densidad electrónica genera una señal electromagnética de la misma frecuencia que alcanza el interior de las estructuras resonantes. Una vez en ellas, una sonda o lazo actuará de línea de transmisión de salida y la conduce hasta la antena. Todo esto, además, de manera extraordinariamente eficiente. La manera de controlar la potencia de la señal de salida se consigue controlando la densidad electrónica de los polos. De manera práctica esto se logra variando el potencial del ánodo o variando la intensidad del campo magnético externo. Nótese que el efecto de ambos factores es inverso: a medida que aumenta el voltaje anódico, aumenta la potencia, mientras que a medida que aumenta el campo magnético externo, disminuye la potencia.

Normalmente, los magnetrones están diseñados para trabajar a 0.915 y 2.45 GHz, pero, en principio pueden llegar a trabajar a frecuencias de hasta 95 GHz. A partir de ese valor, las dimensiones de las cavidades son demasiado pequeñas y la demanda exigida a los cátodos convencionales, tanto en lo que respecta a la densidad de corriente necesaria como al retro-bombardeo, acorta su vida hasta hacerla poco práctica. Las potencias que se alcanzan varían desde cientos de watos hasta 50 kW, con eficiencias que alcanzan el 70 - 80 %. Las aplicaciones de estos generadores se extienden desde el radar y las telecomunicaciones, hasta la medicina, pasando, por supuesto, por los procesos de calentamiento.

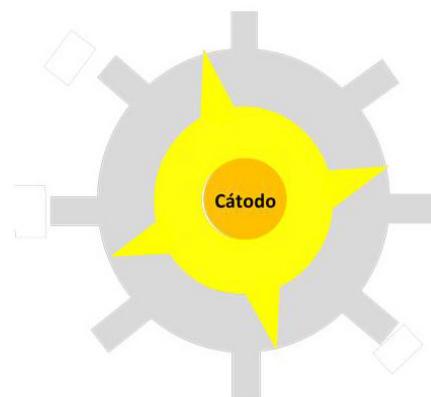


Figura 2.16. Mapa de densidad electrónica en el interior de un magnetrón en un instante de tiempo cuando se alcanza el modo π de resonancia (adaptado de (Love, 1995)).

La gran desventaja de estos sistemas es su inestabilidad inherente que los hace extraordinariamente dependientes de lo que se denomina adaptación de impedancias entre el generador y la carga que recibe las microondas, de tal manera que cambios en la impedancia de la carga durante, por ejemplo, un proceso de calentamiento, puede conducir al cambio de modo de resonancia del magnetrón (moding) y su posterior degradación.

Los fabricantes de magnetrones dan especificaciones muy estrictas de los parámetros de operación del sistema, sobre todo en lo que se refiere al voltaje del ánodo y la corriente del cátodo.

A pesar de todo, cuando se trabaja con magnetrones en procesos de calentamiento es necesario conocer el efecto del cambio de la impedancia de la carga que recibe las microondas. Este tipo de información se proporciona en los denominados diagramas de Rieke (Love, 1995; Meredith, 1998).

2.3.6. Tubos de campos cruzados: amplificadores de campo cruzado

El magnetrón es un caso particular de los tubos M en los que el campo magnético exterior es perpendicular al eje de avance del haz electrónico. El mismo principio del magnetrón se puede emplear en un dispositivo lineal, es decir, como si se desenrollase la cavidad cilíndrica de la Figura 2.11. Estos dispositivos se denominan magnetrones lineales. En lugar de funcionar como un oscilador, el magnetrón lineal tipo O sería un amplificador de señal similar al klistrón (Figura 2.17a). Por otra parte, en el magnetrón lineal tipo M simplemente se cambiaría la trayectoria del haz electrónico (de lineal a cicloide) (Figura 2.17b). Si las cavidades del ánodo no son resonantes, el amplificador resultante se denomina **amplificador de campo cruzado** (crossed field amplifier en inglés). Este tipo de generadores se emplean redes de telecomunicación con el espacio exterior (<http://deepspace.jpl.nasa.gov/>).

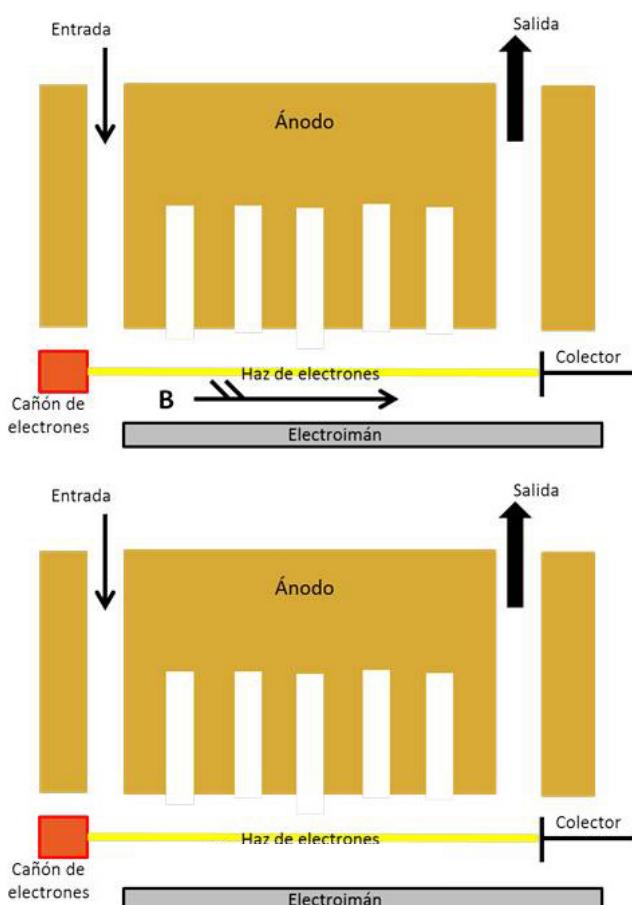


Figura 2.17. Secciones de magnetrones lineales: a) tipo O; b) tipo M (adaptado de (Whitaker, 2006)).

2.4. Generadores basados en dispositivos de estado sólido

El último apartado de este capítulo está dedicado a la generación de microondas basada en la tecnología de los semiconductores. De la misma manera que el transistor, inventado a finales de los años 40, reemplazó a los triodos y diodos termoiónicos en la mayor parte de circuitos eléctricos, la tecnología de estado sólido tiende a desplazar al resto de generadores de microondas. Hoy día, este tipo de sistemas se emplean como amplificadores y osciladores, entre otras aplicaciones, en todos los sistemas de telecomunicaciones sin hilos (wireless, en inglés). Sin embargo, su aplicación en procesos de calentamiento es, todavía, bastante limitada. A medida que la frecuencia de microondas aumenta hasta alcanzar el rango milimétrico y submilimétrico, más difícil resulta generar ondas con potencias moderadas mediante dispositivos de estado sólido. La razón, como en el caso de los triodos de rejilla, es dimensional, dado que la potencia que puede suministrar un transistor (o, en general, un dispositivo de estado sólido) está directamente relacionada con su tamaño (Pozar, 2012).

La descripción detallada de este tipo de sistemas se escapa a la intención de este libro. A continuación se van a mencionar una serie de dispositivos semiconductores que se utilizan ampliamente en lo que se denomina circuitos integrados monolíticos de microondas, MMICs por sus siglas en inglés, que constituyen la base de los generadores de microondas de estado sólido:

- Diodos Schottky
- Diodos PIN
- Diodos de capacitancia/reactancia variable (varactor)
- Diodos Gunn
- Diodos IMPATT (de impact avalanche and transit time, en inglés)
- Diodos BARITT (de barrier injection transit time, en inglés)
- Diodos túnel
- Transistor BJT (de bipolar junction transistor, en inglés)
- Transistor HBT (de heterojunction bipolar transistor, en inglés)
- Transistores de efecto campo (FETs, por sus siglas en inglés)
- MESFET (de metal semiconductor field effect transistor, en inglés)
- MOSFET (de metal oxide semiconductor FET, en inglés).

El punto débil de los dispositivos semiconductores para la generación de microondas es, como se ha comentado, la limitación de potencia de la señal. Este problema es posible que se supere con el desarrollo de nuevos sistemas y materiales a medio y largo plazo.

Otra posibilidad para superar el obstáculo es la combinación de dispositivos actualmente existentes. Esta estrategia busca combinar la salida de varias fuentes de una manera adecuada para conseguir multiplicar la potencia final de la señal. Obviamente, esto se consigue manteniendo la coherencia de las señales de cada dispositivo individual.

La eficiencia de este procedimiento está, sin embargo, limitada por las pérdidas en la combinación, que suelen ser de entre 10 - 20 dB del factor de multiplicación. Para la combinación de señales se emplean desde circuitos, hasta cavidades resonantes.

Existen en el mercado generadores de microondas de estado sólido como el de la Figura 2.18 que son capaces de proporcionar hasta 400 W de señales de 2.45 GHz. La propia imagen da una idea de una de las ventajas de este tipo de sistemas: la flexibilidad de integración del generador en el proceso. La potencia y frecuencia de la señal en estos sistemas son fácilmente ajustables. La estabilidad de la señal es muy buena y el control de la posible pérdida de eficiencia en función de la impedancia de la carga a la que se le aplican las microondas (potencia reflejada) es electrónico.



Figura 2.18. Generador de microondas de estado sólido (cortesía de MKS Instruments).

2.5. Conclusiones

La generación de microondas está en la actualidad dominada por los denominados tubos de vacío, entre los que se encuentran dispositivos tales como el klistrón y el magnetrón. Los tubos de vacío son capaces de abarcar un amplio rango de prestaciones en función de la longitud de onda y potencia requeridas. La alternativa a este tipo de sistemas la constituyen los generadores basados en tecnología de semiconductores o dispositivos de estado sólido. La limitación esencial de este tipo de generadores es su baja potencia de trabajo (por debajo del kW), pero se prevé que, con su desarrollo paulatino, serán capaces de sortear esa barrera e implantarse en mercados de generación exclusivos, hasta ahora, de los tubos de vacío.

Bibliografía Citada

Abrams, R.H., Levush, B., Modelli, A.A. and Parker, R.K. (2001). Vacuum electronics for the 21st century. IEEE Microwave Magazine, September, 170-177.

- Chance, B. (2006). The 3 cm cavity magnetron arrives in Germany. Notes and Records of the Royal Society of London. 60 (1), 95-96.
- Committee on Microwave Processing of Materials: an Emerging Industrial Technology (1994). Microwave Processing of Materials. National Academy Press. Washington DC, USA.
- Love, W. (1995). Magnetrons. In "Handbook of Microwave Technology". Volume 2, (T. Koryu Ishii, ed.), pp. 33–55. Academic Press, San Diego, Ca., USA.
- Lovell, B. (2004). The cavity magnetron in World War II: Was the secrecy justified? Notes and Records of the Royal Society of London. 58 (3), 283-294.
- Meredith, R.J. (1998). Engineer's Handbook of Industrial Microwave Heating. The Institution of Electrical Engineers, London, United Kingdom.
- Phillips, R.M. (1988). History of the ubitron. Nuclear Instruments and Methods in Physics Research, A272, 1-9.
- Pozar, D.M. (2012). Microwave Engineering, 4th edition. John Wiley and Sons, USA.
- Randall, J.T. (1946). The cavity magnetron. Proceedings of the Physical Society. 58 (3), 302, 247-252.
- Roach, B. (1995). Klystrons. In "Handbook of Microwave Technology". Volume 2, (T. Koryu Ishii, ed.), pp. 1–30. Academic Press, San Diego, Ca., USA
- Varian, R.H., Varian, S.F. (1939). A high frequency oscillator and amplifier. Journal of Applied Physics. 10, 321-327.
- Whitaker, J.C., Weirather, R.R. and Ishii, T.K. (2006). Microwave vacuum tubes. In "The RF and Microwave Handbook". (Mike Golio, ed.), 23-1. CRC Press. Boca Raton, Fl., USA.

<http://calcreek.com/>

Aspectos básicos en el diseño de cavidades resonantes 3

José Fayos-Fernández y Juan Monzó-Cabrera

Abstract

The purpose of this chapter is to introduce the reader into the considerations that must be taken into account when designing resonant cavities for the microwave heating industrial processing. Therefore, it is emphasized the study on the so-called multimode cavities, since the monomode cavities are unable to process conveniently huge amounts of materials. In addition, it is described some containment filters for ensuring timely confinement of the microwave energy within the cavities. Those filters allow the existence of accesses to the cavity for the sample uploading and downloading, either in a continuous process or in a batch process. Finally, it is mentioned different strategies to bring about a more homogeneous heating performance in the sample, as well as the expressions to be used in order to assess the estimated heating results for designing optimized resonant cavities.

Keywords: Multimode cavity, stirrer, microwave filters, microwave heating, TE & TM modes.

Resumen

En este capítulo se pretende introducir al lector en las consideraciones que debe tener en cuenta a la hora de diseñar una cavidad resonante destinada al procesado industrial de calentamiento por microondas, por ello se hace especial hincapié en el estudio de las cavidades denominadas multimodo, ya que las cavidades de tipo monomodo no son capaces de procesar convenientemente grandes volúmenes de materiales. Además se detallan algunos filtros de contención para garantizar el confinamiento oportuno de la energía de microondas en el interior de las cavidades al tiempo que posibilitan la existencia de accesos al interior de la cavidad para la carga y descarga de las muestras, bien sea en un proceso continuo o bien en procesados por lotes. Por último se citan diferentes estrategias para propiciar que el calentamiento de la muestra tenga un carácter más homogéneo, así como de las expresiones a emplear para poder evaluar el resultado estimado del calentamiento que permitan optimizar el diseño de las cavidades resonantes.

Palabras clave: Cavidad multimodo, agitador de modos, filtros de microondas, calentamiento por microondas, modos TE y TM.

3.1. Introducción

Las microondas se definen de forma genérica como las ondas cuyas frecuencias de oscilación queden incluidas en la banda del espectro electromagnético comprendida entre los 300 kHz y los 300 GHz. La manipulación con microondas en el ámbito industrial y doméstico de uso no comercial está autorizada sin necesidad de requerir licencias de operación gracias a la reserva internacional de las bandas ISM (del inglés Industrial, Scientific and Medical) recogidas en la tabla internacional de atribución de frecuencias definidas en (UIT, 2012). (UIT, 2012), en particular en sus artículos 5.138 y 5.150, y que se resumen en la tabla 3.1.

Tabla 3.1. Bandas ISM definidas en (UIT, 2012).

Bandas ISM (RF)	Bandas ISM (Microondas)	
6765 - 6795 kHz	433.05 - 434.79 MHz	24 - 25.25 GHz
13553 - 13567 kHz	902 - 928 MHz	61 - 61.5 GHz
26957 - 27283 kHz	2400 - 2500 MHz	122 - 123 GHz
40660 - 40700 kHz	5725 - 5825 MHz	- 246 GHz

En consecuencia, el diseño de cavidades resonantes en procesos industriales debe tener en cuenta las bandas ISM estandarizadas y seleccionar el tipo de magnetrón coherentemente. Los magnetrones comercialmente disponibles en la actualidad operan a 915 MHz (hasta 100 kW con eficiencias superiores al 80 %), a 2450 MHz (hasta 15 kW con eficiencias entre el 55 % y el 70 %) y a 5800 MHz (hasta 800 W).

3.2. Características de diseño

La cavidad de microondas es la parte en el sistema de calentamiento por microondas (ver Figura 3.1) donde se dispone la muestra en su interior para su conveniente irradiación electromagnética (Metaxas y Meredith, 1983).

Las cavidades son construidas con materiales de elevada conductividad eléctrica (estructura metálica), a modo de jaula de Faraday, confinando la energía en su interior. Su diseño es crítico para garantizar dos aspectos fundamentales:

- Eficiencia energética del proceso de calentamiento
- Eficacia en el grado de homogeneidad de la distribución volumétrica de temperatura de la muestra

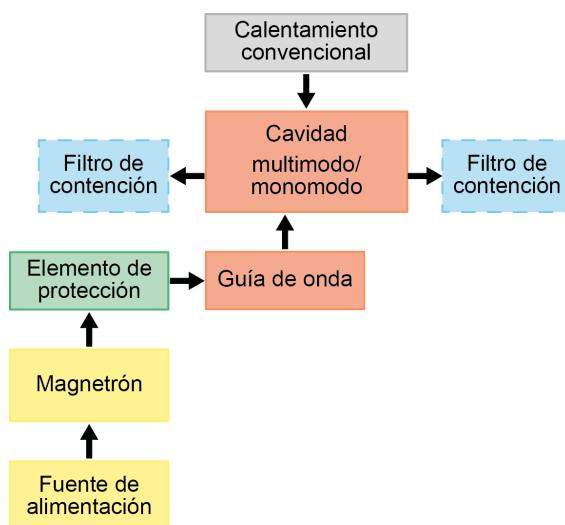


Figura 3.1. Diagrama de bloques de un sistema de calentamiento por microondas.

Un buen diseño de cavidad debe satisfacer los siguientes requisitos:

- Geometría física y eléctrica: Las dimensiones geométricas deben dar cabida físicamente al material a calentar, así como ofrecer una buena adaptación atendiendo a las dimensiones eléctricas de dicho material.
- Aplicación industrial: Su diseño debe atender a las necesidades según el tipo de aplicación, según si el horno microondas va a formar parte de un sistema de calentamiento mediante un proceso continuo (aperturas permanentes con filtros de contención) o bien se trata de un procesado por lotes (puertas).
- Termodinámica del material: Se debe tener en cuenta las características térmicas del material (principalmente conductividad térmica y calor específico), si van a haber cambios de estado (gasificación, licuefacción, solidificación, sublimación, etc.) que alteren las características dieléctricas de forma disruptiva que desencadenen calentamientos no lineales o bien se necesite del tratamiento adecuado de subproductos (contención/evacuación de gases, control de la evaporación, residuos de pirólisis, etc.)

- 4) Eficiencia energética: El grado de eficiencia se incrementa minimizando las reflexiones y acoplamientos entre las diferentes fuentes de microondas, o lo que es lo mismo, consiguiendo la máxima adaptación de las mismas haciendo que los parámetros de dispersión:

$$S_{ii} = S_{jj} = 0 \quad i, j.$$

- 5) Homogeneidad en el calentamiento: Un calentamiento heterogéneo significa la existencia de gradientes térmicos que provocan tensiones mecánicas que pueden agrietar o quebrar el material calentado. En consecuencia, se debe intentar que la densidad volumétrica de absorción energética sea lo más homogénea posible en el material, y ello se consigue procurando disponer de un patrón de intensidad de campo eléctrico lo más uniforme posible. Para minimizar las tensiones mecánicas por enfriamiento en la superficie del material, puede ser conveniente inyectar aire caliente o aplicar radiación infrarroja que acondicione la temperatura superficial del material.
- 6) Proporcionalidad en la potencia irradiada: Las dimensiones de la cavidad deben ser coherentes con el nivel de potencia que se va a aplicar. En el caso de aplicar una potencia elevada (mayor a 100 kW) en una cavidad de reducidas dimensiones, se podrían producir arcos eléctricos al provocarse una ruptura del dieléctrico interno (en el caso del aire a presión atmosférica es factible que suceda cuando la intensidad de campo eléctrico sea de unos 30 kV/cm) que podrían dañar el sistema gravemente. En el caso de aplicaciones de alta potencia es aconsejable estudiar la viabilidad de emplear cavidades de radiofrecuencia (RF) en lugar de microondas (ver tabla 3.1).
- 7) Confinamiento energético: Las normativas vigentes establecen unos requisitos sobre emisiones radioeléctricas basados en estándares de seguridad que serán tratados en un capítulo posterior. Es por ello que se deben diseñar convenientemente los dispositivos que permitan la carga y descarga del material en la cavidad, bien sea mediante filtros en un procesado continuo de materiales o bien mediante puertas eléctricamente estancas en un proceso por lotes.
- 8) Cumplir los requisitos económicos de las empresas: La implementación del horno final de microondas deberá, en la medida de lo posible, ajustarse al presupuesto de la empresa que desee adquirirlo, contando además con las restricciones sobre el consumo de potencia, disponibilidad y coste de recambios, así como de su mantenimiento. La duración de una parada técnica de una línea de producción en una factoría a causa de una avería debe quedar minimizada.

3.3. Cavidades resonantes monomodo

En aplicaciones científicas de investigación, se suele trabajar con muestras geométricamente pequeñas, por lo que es factible diseñar cavidades de reducidas dimensiones que permitan la existencia de un único modo resonante. Ciento es que en este caso, para lograr altas tasas de eficiencia energética, la pequeña muestra debería posicionarse en el entorno de un máximo de campo, y además, si se pretende una homogeneidad en el calentamiento, dicho entorno debería

presentar un campo (eléctrico o magnético) lo más constante posible. Es difícil que se utilicen este tipo de cavidades en los entornos de procesado industrial, por lo que no se profundizará en la descripción de este tipo de diseños.

3.4. Cavidades resonantes multimodo

En aplicaciones industriales y en entornos domésticos las cavidades resonantes multimodo son las más utilizadas. Las dimensiones de la cavidad son tales que permiten la coexistencia de varios modos resonantes a la frecuencia de operación dentro del espacio delimitado por las paredes metálicas.

Por lo general, los hornos industriales de microondas contemplan cavidades de grandes dimensiones y de geometría rectangular. Se entiende como cavidad de grandes dimensiones a aquella cuyas dimensiones físicas son del orden de la longitud de onda correspondiente a la frecuencia de operación; en el caso del magnetrón que genera microondas a la frecuencia típica de 2.45 GHz estaríamos hablando de unas dimensiones a partir de los 12 cm.

La longitud de onda, en metros, se calcula mediante la siguiente fórmula:

$$\lambda = \frac{c_0}{f_0 \sqrt{\epsilon_r}} \quad (3.1)$$

donde c_0 es la velocidad de la luz en el vacío en m/s ($c_0 = 299792458$ m/s, habitualmente aproximada a $c_0 = 3 \times 10^8$ m/s), f_0 es la frecuencia de operación en Hz y ϵ_r es la permitividad eléctrica relativa' del medio por donde se propagan los campos electromagnéticos. La distribución espacial o patrón de calentamiento de la muestra dependerá principalmente de las propiedades dieléctricas de la misma, las cuales son dependientes con la frecuencia y la temperatura, y de la geometría de la cavidad. No obstante, para propiciar una distribución de calentamiento más homogénea, se suelen utilizar técnicas de uniformización de campo como las basadas en el movimiento de la muestra a calentar y la utilización de agitadores de modos.

Desafortunadamente, la obtención de una expresión analítica que determine la distribución del campo eléctrico en el interior de una cavidad multimodo queda restringida al caso particular de una cavidad rectangular idealmente vacía, sin elementos en su interior, ya sean cintas transportadoras o las propias muestras a calentar. Además, la arbitrariedad de ubicación y orientación donde se aloje la fuente de microondas añade la incertidumbre de que determinados modos puedan estar presentes o no.

Así pues, para estimar el campo eléctrico durante el diseño de una cavidad multimodo es necesario recurrir a métodos numéricos, sobre todo cuando se instalan elementos adicionales y existen desplazamientos longitudinales y/o rotacionales.

Siendo rigurosos, la permitividad eléctrica relativa es, equivale a la parte real de la permitividad eléctrica relativa compleja definida como $\epsilon_r^* = \epsilon_r' - j\epsilon_r''$

3.4.1. Modos resonantes en cavidades rectangulares vacías

Como primera aproximación para la agilidad en el diseño de cavidades multimodo, resulta útil conocer los posibles modos que pueden coexistir en su interior, pues tan solo hace falta obtener las soluciones de la ecuación de onda.

Existen dos tipos de modos resonantes en cavidades, conocidos como modos transversales eléctricos (TE) y modos transversales magnéticos (TM). Para facilitar la comprensión de las explicaciones, convengamos que de ahora en adelante la dirección de propagación de las ondas está vinculada al eje z, conforme se representa en la Figura 3.2.

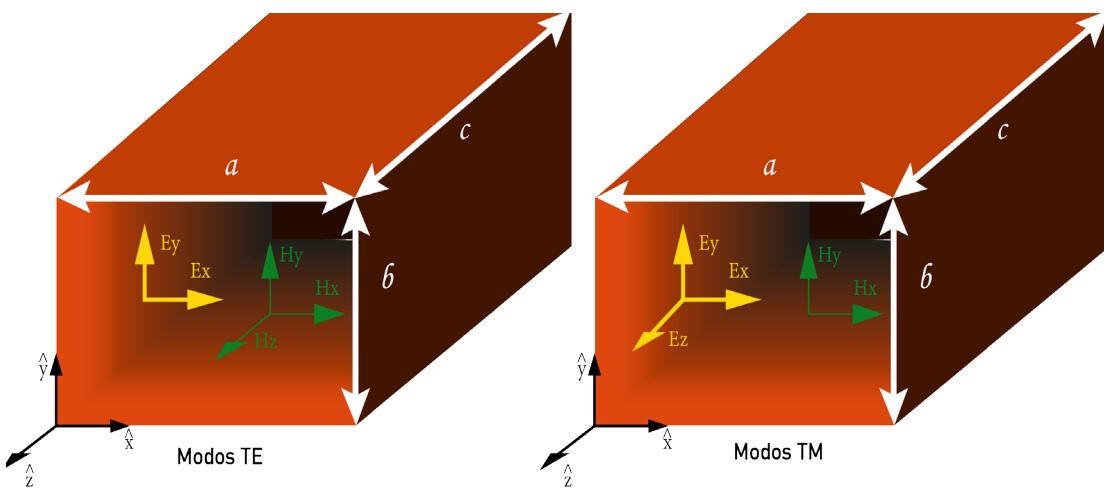


Figura 3.2. Modelo de cavidad resonante con la representación conceptual de las componentes de campo eléctrico y magnético para los modos TE y TM.

Los modos TE tienen la particularidad que su componente de campo eléctrico en la dirección de propagación es nula ($E_z = 0$), mientras que los TM carecen de componente magnética en la dirección de propagación ($H_z = 0$).

Las expresiones analíticas de los campos eléctrico y magnético de los modos TE, tomando como referencia la Figura 3.4, resultan ser:

$$E_x = \frac{j\omega\mu_0}{h^2} \frac{n\pi}{b} H_0 \cos\left(\frac{m\pi x}{a}\right) \sin\left(\frac{n\pi y}{b}\right) \sin\left(\frac{p\pi z}{c}\right) \quad (3.2)$$

$$E_y = -\frac{j\omega\mu_0}{h^2} \frac{m\pi}{a} H_0 \sin\left(\frac{m\pi x}{a}\right) \cos\left(\frac{n\pi y}{b}\right) \sin\left(\frac{p\pi z}{c}\right) \quad (3.3)$$

$$E_z = 0 \quad (3.4)$$

$$H_x = -\frac{1}{h^2} \frac{m\pi}{a} \frac{p\pi}{c} H_0 \sin\left(\frac{m\pi x}{a}\right) \cos\left(\frac{n\pi y}{b}\right) \cos\left(\frac{p\pi z}{c}\right) \quad (3.5)$$

$$H_y = \frac{-1}{h^2} \frac{n\pi}{b} \frac{p\pi}{c} H_0 \cos\left(\frac{m\pi x}{a}\right) \sin\left(\frac{n\pi y}{b}\right) \cos\left(\frac{p\pi z}{c}\right) \quad (3.6)$$

$$H_z = H_0 \cos\left(\frac{m\pi x}{a}\right) \cos\left(\frac{n\pi y}{b}\right) \sin\left(\frac{p\pi z}{c}\right) \quad (3.7)$$

$$h^2 = \left(\frac{m\pi}{a}\right)^2 + \left(\frac{n\pi}{b}\right)^2$$

siendo , y las variables a, b y c las dimensiones de la cavidad considerada (anchura, altura y profundidad), las variables x, y y z son las coordenadas donde cada componente de campo eléctrico y magnético es evaluada.

Análogamente, las componentes de los campos para los modos TM quedan expresadas como:

$$H_x = \frac{j\omega\epsilon\epsilon_0}{h^2} \frac{n\pi}{b} E_0 \sin\left(\frac{m\pi x}{a}\right) \cos\left(\frac{n\pi y}{b}\right) \cos\left(\frac{p\pi z}{c}\right) \quad (3.8)$$

$$H_y = -\frac{j\omega\epsilon\epsilon_0}{h^2} \frac{m\pi}{a} E_0 \cos\left(\frac{m\pi x}{a}\right) \sin\left(\frac{n\pi y}{b}\right) \cos\left(\frac{p\pi z}{c}\right) \quad (3.9)$$

$$H_z = 0 \quad (3.10)$$

$$E_x = -\frac{1}{h^2} \frac{m\pi}{a} \frac{p\pi}{c} E_0 \cos\left(\frac{m\pi x}{a}\right) \sin\left(\frac{n\pi y}{b}\right) \sin\left(\frac{p\pi z}{c}\right) \quad (3.11)$$

$$E_y = \frac{-1}{h^2} \frac{n\pi}{b} \frac{p\pi}{c} E_0 \sin\left(\frac{m\pi x}{a}\right) \cos\left(\frac{n\pi y}{b}\right) \sin\left(\frac{p\pi z}{c}\right) \quad (3.12)$$

$$E_z = E_0 \sin\left(\frac{m\pi x}{a}\right) \sin\left(\frac{n\pi y}{b}\right) \cos\left(\frac{p\pi z}{c}\right) \quad (3.13)$$

Los subíndices m, n y p indican el número de variaciones del campo correspondiente a lo largo de las dimensiones alineadas con los ejes \hat{x} , \hat{y} y \hat{z} respectivamente. Por ejemplo, el modo TE_{103} indica que existe 1 máximo de campo eléctrico en la dirección \hat{x} y 3 máximos (considerando el valor absoluto del campo) en la dirección \hat{z} , mientras que en la dirección \hat{y} el campo sería constante al indicar el subíndice la nulidad en las variaciones.

No obstante, teniendo en cuenta las ecuaciones (3.2 - 3.7) de todos los modos TE se observa un caso particular el cual no es físicamente posible, y es cuando simultáneamente $m = n = 0$, pues ello implicaría que las amplitudes de los campos tendrían un valor infinito. Por otro lado, cuando el subíndice $p = 0$ tendría por consecuencia una amplitud nula de todos los campos.

Análogamente, en caso de los modos TM y atendiendo a las ecuaciones (3.8 - 3.13) observa que en el caso de que $m = 0$ o $n = 0$ las amplitudes de las componentes de los campos son nulas.

Así pues, se consideran inexistentes los siguientes patrones de modos:

- TE_{00p}
- TE_{mn0}
- TM_{0np}
- TM_{m0p}

En el interior de la cavidad resonante, cada modo dispone de su propia frecuencia de resonancia, la cual está condicionada por las dimensiones de la cavidad, del modo considerado (sus subíndices) y de las propiedades magnéticas y dieléctricas del interior de la cavidad, conforme a la expresión:

$$f_r = \frac{1}{2\sqrt{\epsilon\mu}} \sqrt{\left(\frac{m}{a}\right)^2 + \left(\frac{n}{b}\right)^2 + \left(\frac{p}{c}\right)^2} = \frac{c_0}{2\sqrt{\epsilon_r\mu_r}} \sqrt{\left(\frac{m}{a}\right)^2 + \left(\frac{n}{b}\right)^2 + \left(\frac{p}{c}\right)^2} \quad (3.14)$$

Que en términos de longitud de onda se computa como:

$$\lambda_r = \frac{2\sqrt{\epsilon_r\mu_r}}{\sqrt{\left(\frac{m}{a}\right)^2 + \left(\frac{n}{b}\right)^2 + \left(\frac{p}{c}\right)^2}} \quad (3.15)$$

Cuando se diseña la cavidad en vacío, los cálculos se simplifican ya que el relleno de su interior es homogéneo de dieléctrico aire y en condiciones normales se puede aproximar el factor $\sqrt{\epsilon_r\mu_r} \approx 1$. Cabe matizar que la introducción de materiales en el interior de la cavidad provoca una perturbación de propiedades magnéticas y/o dieléctricas, y en consecuencia, alterar el patrón de resonancia de los modos.

Se denominan modos degenerados a los modos TE y TM caracterizados por los mismos subíndices, y como consecuencia directa presentan la misma frecuencia de resonancia, si bien sus distribuciones de campo son lógicamente diferentes.

A modo de ejemplo, en una cavidad de un horno microondas doméstico de dimensiones 36 x 35 x 26 cm³ operando en la banda ISM 2.45 GHz y aplicando la ecuación (3.14), son 25 los posibles modos que podrían existir, de los cuales 18 son modos degenerados. Las frecuencias de resonancia de estos 25 modos se listan en la Tabla 3.4, pero no significa que todos ellos se manifiesten, ya que están condicionados al tipo de fuente de microondas y su instalación en las paredes de la cavidad. Las filas sombreadas en gris en la Tabla 3.2 indican frecuencias cuya desviación es mayor al 1% respecto a la frecuencia central de referencia de 2.45 GHz.

Tabla 3.2. Resonancias de los modos TE y TM (ordenados en frecuencia ascendente y longitud de onda decreciente) en una cavidad vacía $36 \times 35 \times 26 \text{ cm}^3$

Índices			Tipo de modo	Resonancia	
m	n	p		$f_r(\text{GHz})$	$\lambda_r(\text{mm})$
4	0	3	TE	2.4011	124.9
3	4	2	TE, TM	2.4134	124.2
5	1	2	TE, TM	2.4181	124.0
0	5	2	TE	2.4321	123.3
0	4	3	TE	2.4344	123.2
4	1	3	TE, TM	2.4390	122.9
5	3	0	TM	2.4465	122.5
2	0	4	TE	2.4518	122.3
4	4	1	TE, TM	2.4578	122.0
0	2	4	TE	2.4600	121.9
1	5	2	TE, TM	2.4675	121.5
1	4	3	TE, TM	2.4697	121.4
3	5	0	TM	2.4791	120.9
2	1	4	TE, TM	2.4890	120.4
3	3	3	TE, TM	2.4905	120.4
1	2	4	TE, TM	2.4950	120.2

Del conjunto de ecuaciones (3.2 - 3.13) se deduce obviamente que la distribución de intensidad de campo eléctrico $E(x,y,z) = E_x(x,y,z)x + E_y(x,y,z)y + E_z(x,y,z)z$ será constante en el tiempo mientras no se alteren significativamente los parámetros que la condicionan, a saber, la geometría de la cavidad y su contenido. El patrón de campo eléctrico total se compone teniendo en cuenta las contribuciones de los campos de cada uno de los modos presentes, según

$$E_{total}(x,y,z) = \sum_{\text{modo}=1}^N \left(E_{x,\text{modo}}(x,y,z)x + E_{y,\text{modo}}(x,y,z)y + E_{z,\text{modo}}(x,y,z)z \right) \quad (3.16)$$

Desde el punto de vista del calentamiento por microondas, es el valor cuadrático medio (en inglés root mean square o también conocido como valor eficaz) de la intensidad de campo eléctrico el que a efectos prácticos se debe considerar. Así pues, de la ecuación se extrae:

$$E_{total}(x,y,z)|_{RMS} = \sqrt{|E_{x,total}(x,y,z)|^2 + |E_{y,total}(x,y,z)|^2 + |E_{z,total}(x,y,z)|^2} \quad (3.17)$$

Dada la invariabilidad de la intensidad de campo eléctrico en el tiempo, se podrán identificar zonas en la cavidad donde el valor eficaz del campo eléctrico registre máximos locales y otras donde se produzcan mínimos. Tenga en cuenta que el valor eficaz es siempre positivo, por lo que la interpretación de valor mínimo es la tendencia a la propia ausencia de campo. Este es el principio físico por el cual al calentar una muestra de propiedades dieléctricas homogéneas sin ser movida en ningún momento en el interior de un horno microondas, se manifiestan elevados gradientes térmicos por la aparición de puntos calientes o hotspots y puntos frios; si la muestra tiene un bajo índice de plasticidad, la muestra acabará quebrándose debido a la incapacidad de su rigidez a absorber la elevada tensión mecánica producida por dicho gradiente térmico.

En la Figura 3.3 se muestra el resultado de una simulación de una cavidad multimodo resonante utilizando la toolbox PDEtool de Matlab. Según el modelo, la cavidad es excitada superiormente a través de una guía de onda y un iris, que es un elemento que provoca una discontinuidad en la guía de onda introduciendo una reactancia (inductiva o capacitativa) que ayuda a conseguir la adaptación eléctrica del sistema; para un estudio de sus características y su interacción con las guías de onda en las que se utiliza son necesarios métodos de análisis *mode matching* o método variacional (Scwinger y Saxon, 1968). En la figura se distinguen unas zonas brillantes que delatan los máximos de valor eficaz del campo eléctrico, mientras que las zonas oscuras se identifican con valores de campo cercanos a cero.

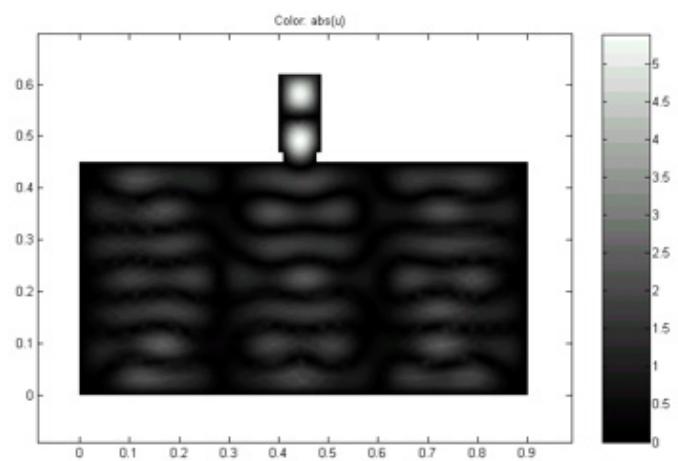


Figura 3.3. Distribución espacial del valor eficaz de la intensidad de campo eléctrico como resultado de la simulación bidimensional de una cavidad multimodo resonante vacía a 2.45 GHz.

Cuando el relleno de la cavidad resonante deja de ser aire y se rellena homogéneamente por otro material, que necesariamente tendrá una permitividad eléctrica relativa $\epsilon_r > 1$, es como si electromagnéticamente la cavidad se viese dimensionalmente engrandecida; lo que en realidad sucede, es que a mayores permitividades, se reduce la longitud de onda, según (UIT, 2012). Sin embargo, cuando el relleno deja de ser homogéneo, como sucede al introducir una muestra genérica, que a su vez puede ser un conglomerado de materiales con diferentes propiedades dieléctricas, la complejidad para obtener el valor de los campos de forma analítica es tan exageradamente alta, que se hace necesario recurrir al cálculo numérico y utilizar software computacional de simulación electromagnética.

En la Figura 3.4 se muestra la simulación realizada mediante PDEtool de Matlab de la misma cavidad representada en la Figura 3.3 pero con una muestra de sección cilíndrica en su interior de un material de permitividad relativa 5 veces superior a la del aire y una leve conductividad expresada implícitamente con el valor de 0.1 como factor de pérdidas. Se puede observar cómo a pesar de que físicamente la muestra ocupa menos del 10 % de la cavidad, en realidad es mucho más grande en términos electromagnéticos, alterando significativamente la distribución de la intensidad de campo eléctrico. Además, también se pone de relieve el efecto de hotspots en la propia muestra por la aparición de máximos y mínimos en su interior.

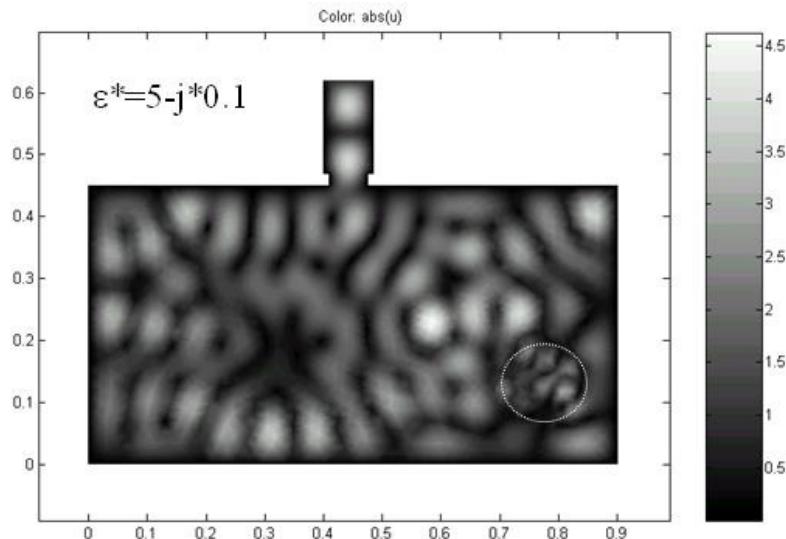


Figura 3.4. Distribución espacial del valor eficaz de la intensidad de campo eléctrico como resultado de la simulación bidimensional de una cavidad multimodo resonante a 2.45 GHz con una muestra de sección cilíndrica con $\epsilon_r^*=5 - 0.1j$ en su interior.

La principal ventaja de este tipo de cavidades resonantes es que, debido a la coexistencia de múltiples modos en su interior, se minimizan los problemas de desadaptación ante los cambios de posición de la muestra o bien de la alteración de sus propiedades dieléctricas. De hecho, a medida que los materiales aumentan su temperatura por el calentamiento, sus propiedades dieléctricas también lo hacen, ya que éstas son generalmente dependientes con la frecuencia y la temperatura; por ejemplo, el agua en estado sólido (hielo) apenas logra calentarse por radiación de microondas, mientras que en estado líquido su calentamiento es muy eficaz.

En la Figura 3.5 se muestra de forma esquematizada la configuración típica de un horno microondas doméstico (Chow-Ting-Chan y Reader, 2000), donde en su interior se dispone de un plato giratorio para incrementar el grado de homogeneidad en el calentamiento de la muestra. El motor típico que hace girar este plato es de tipo síncrono y con una velocidad angular próxima a 3 rpm.

El agitador de modos puede ser otra alternativa para incrementar el grado de homogeneización en el calentamiento de la muestra, o bien participar igualmente junto con el plato giratorio.

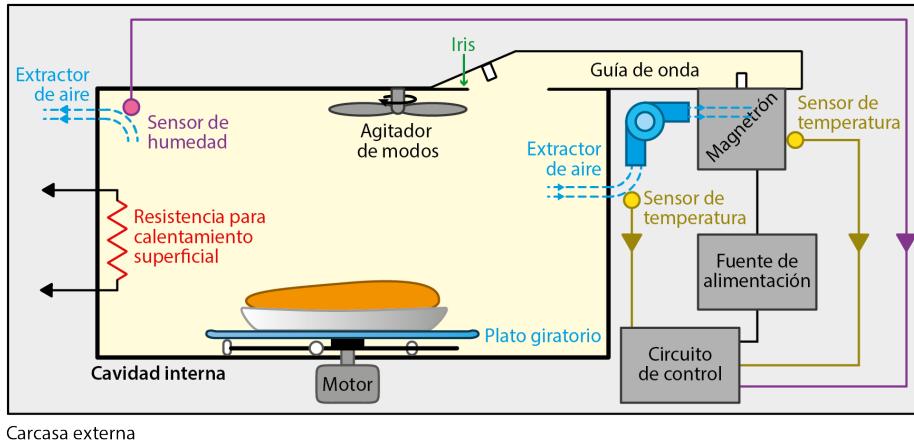


Figura 3.5. Pictograma con la estructura típica de un horno microondas doméstico.

Las paredes de una cavidad pueden presentar oquedades que pueden ser aprovechadas para la inserción de sondas, habilitar sistemas de ventilación, o incluso implementar un visor practicando un taladrado reticular, siempre y cuando el diámetro de los agujeros sea inferior a 7 / 100 (el diámetro de los orificios de la puerta de un microondas doméstico que permiten ver el interior del mismo suele ser de 1mm, cuando la longitud de onda a 2.45 GHz en el aire es de unos 122 mm como se vio en la Tabla 3.1).

3.5. Filtros de contención

La funcionalidad de los filtros de contención es evitar las fugas de radiación desde la cavidad resonante hacia el exterior, las cuales pueden poner en peligro la salud para las personas (principalmente quemaduras) y suponer interferencias con otros sistemas operando en la misma banda de frecuencias (típicamente sistemas de comunicación basados en *DECT*, *WiFi*, *Bluetooth*).

En los procesos por lotes, como sucede en el horno microondas doméstico, el filtro se instala en el perímetro de la puerta de acceso al interior de la cavidad que permite la carga y descarga de las muestras. Este tipo de filtros se basan en la frecuencia de corte de guías de onda, y por ello se denominan de tipo *choke*. Además, se suele instalar como mecanismo de seguridad adicional, el apagado de potencia cuando se detecte la apertura de la puerta.

En la Figura 3.6 se muestra una sección perpendicular de la unión de la puerta con las paredes adyacentes de la cavidad, detallando esquemáticamente la sección del filtro *choke* que recorre el contorno de la puerta. Se observa además que no hay contacto físico entre la puerta y las paredes adyacentes, ya que el filtrado se produce por la estructura que presentan las hendiduras de la puerta, actuando como un filtro elimina-banda centrado a la frecuencia de diseño. El efecto de filtrado se explica porque desde el cortocircuito del punto D hasta el punto A existe una distancia $2\lambda_g / 4$, por lo que el cortocircuito presente en D se replica de forma virtual en el punto A.

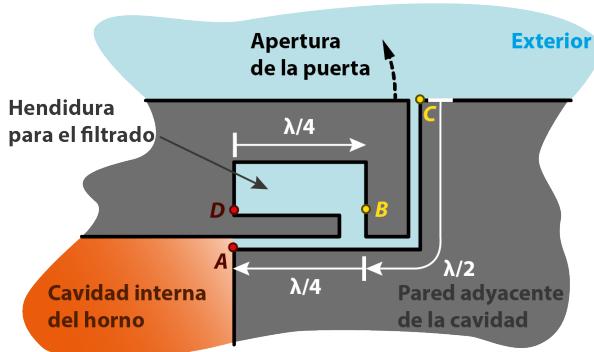


Figura 3.6. Diseño típico de un filtro en la puerta de un horno microondas doméstico.

De forma similar, desde el circuito abierto presente en el punto C se recorre una distancia de $3\lambda_g / 4$ hasta llegar al punto A, por lo que se fuerza otro cortocircuito virtual en el punto A. Este filtro *choke*, es eficaz en un ancho de banda frecuencial muy reducido.

Cuando el procesado del material no puede ser dividido en lotes y se requiere un procesado continuo con cintas de arrastre transportadoras, es precisa la existencia de unas aperturas de entrada y salida por donde pueden producirse fugas importantes de energía. Para minimizar estas fugas siempre se procurará que las aperturas sean lo más pequeñas posibles pero suficientes como para permitir el paso del material a procesar. Aun así, es necesaria la presencia de filtros de contención, típicamente: de tipo *choke*, de tipo *stub*, y corrugaciones dobles.

- **Choke:** Filtro basado en la frecuencia de corte de guías de onda. La guía de onda se diseña para que los campos que la atraviesan sufran severas atenuaciones como se muestra en la Figura 3.7.

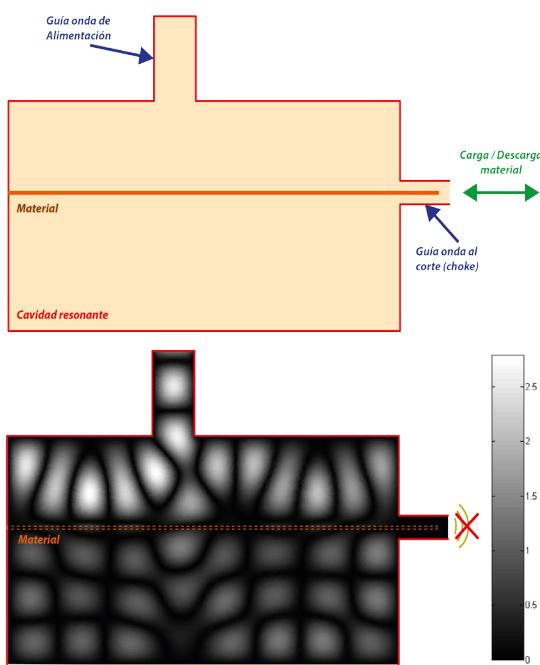


Figura 3.7. Funcionamiento de un filtro de tipo *choke*.

- **Stubs:** Son guías de onda cortocircuitadas a la longitud $l_g/4$ dispuestas sobre la cara más ancha de las extensiones de los puertos de entrada/salida, tal y como muestra la Figura 3.8. Cada stub debe tener una longitud distinta para cancelar la energía de cada modo que pudiera existir en la cavidad resonante. Los stubs se comportan como un circuito abierto para el modo en cuestión, pudiendo proporcionar atenuaciones de hasta 20 dB, aunque con un ancho de banda muy reducido. Si bien estas estructuras eliminan los modos TE, son incapaces de filtrar los modos TM.

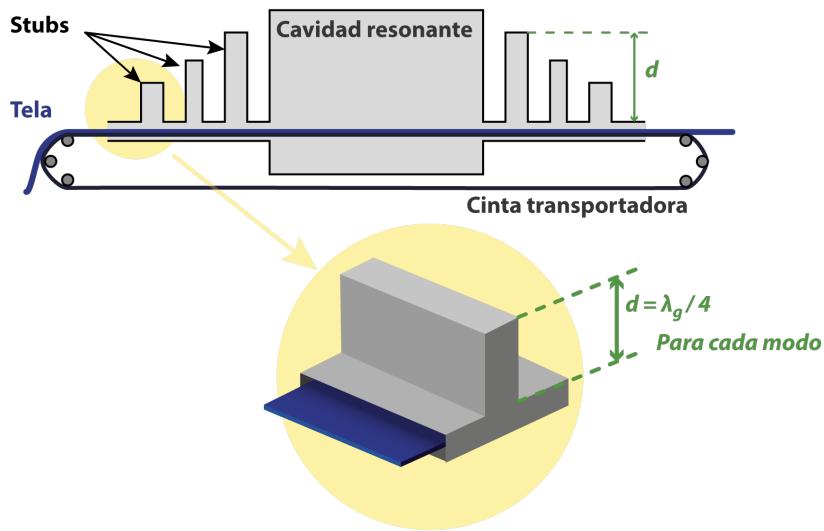


Figura 3.8. Ubicación de los *stubs* a la entrada/salida de la cavidad y detalle del diseño de uno de ellos.

En la Figura 3.9 se muestra el resultado de una simulación del comportamiento de un *stub* diseñado para atenuar el modo TE_{10} en una guía de onda. Se puede observar que el dispositivo diseñado tiene un ancho de banda muy estrecho, razón por la cual reciben también el nombre de sintonizadores.

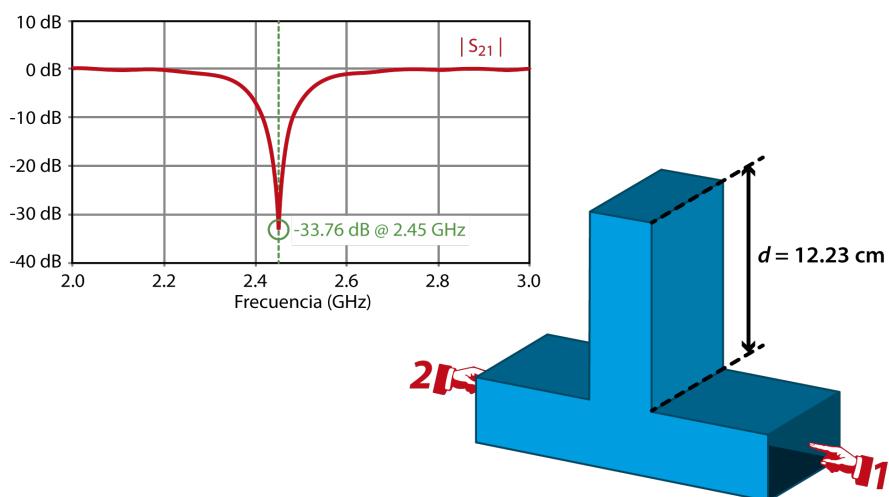


Figura 3.9. Respuesta en frecuencia del coeficiente de transmisión de un *stub* obtenida tras una simulación electromagnética computacional.

- **Corrugaciones dobles:** en este caso se usan postes o pivotes (prismáticos o cilíndricos) situados de forma estratégica en la parte superior de la guía destinada al transporte del material como se muestra en la Figura 3.10. Este tipo de filtros permiten atenuar varios modos de forma simultánea y con un mayor ancho de banda. Por esta razón se suelen emplear preferentemente como filtros de contención.

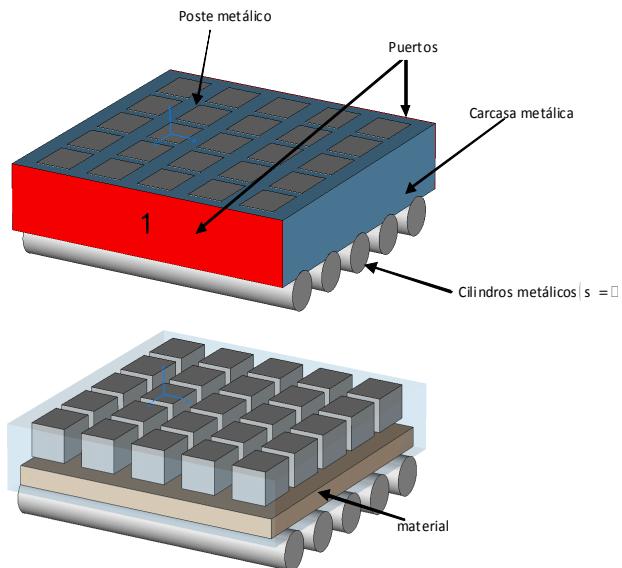


Figura 3.10. Vistas de la configuración de un filtro doblemente corrugado: vista general (superior) y vista transparente mostrando el interior (inferior).

La Figura 3.11 muestra el comportamiento del dispositivo de la Figura 3.10 para los 8 primeros modos ordenados ascendente por su frecuencia de corte. Las propiedades dieléctricas son $\varepsilon_r^* = 7.45 - j0.1509$.

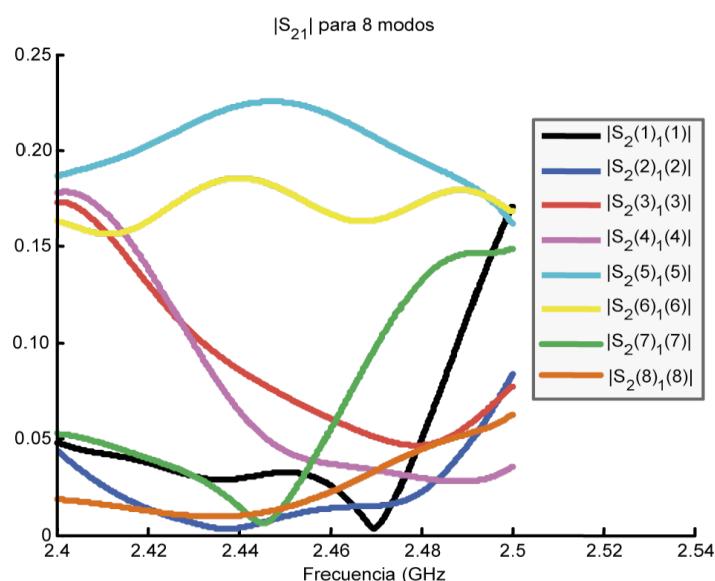


Figura 3.11. Comportamiento de filtrado del dispositivo de la Figura 3.10 para los 8 primeros modos ordenados ascendente por su frecuencia de corte.

3.6. Estrategias para homogeneización de campo eléctrico

3.6.1. Agitadores de modos

Los agitadores de modos son unos dispositivos que se componen de láminas metálicas que cambian de posición a lo largo del tiempo alterando solidariamente el patrón de distribución volumétrica del campo eléctrico del interior de la cavidad. La Figura 3.12 muestra una implementación de agitadores de modos basculantes, mientras que en la Figura 3.13 se muestra una implementación de agitadores de modos con giros rotacionales.

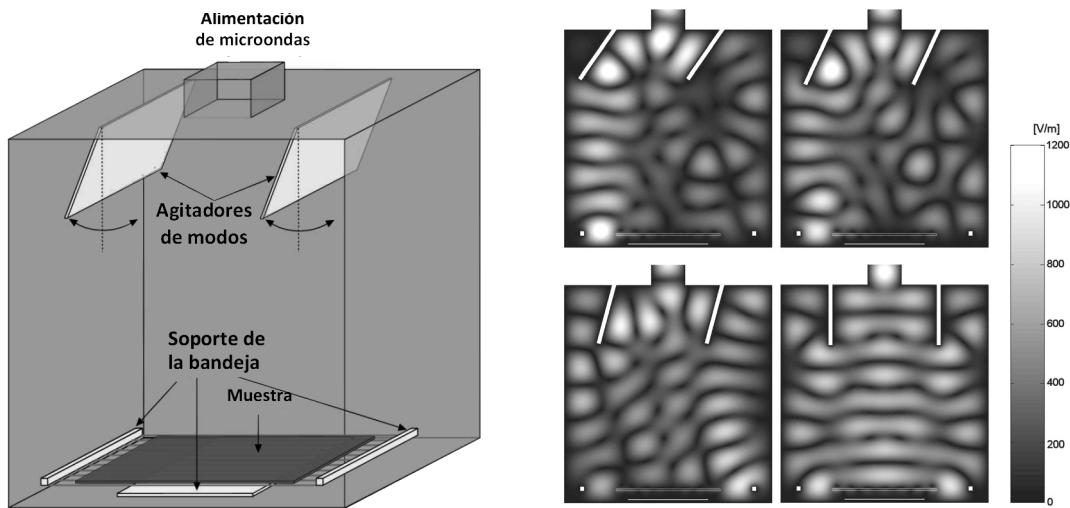


Figura 3.12. Modelo de cavidad resonante multimodo con agitadores de modos basculantes (izquierda) y corte bidimensional del valor eficaz de campo eléctrico para distintas posiciones de los agitadores de modos (derecha).

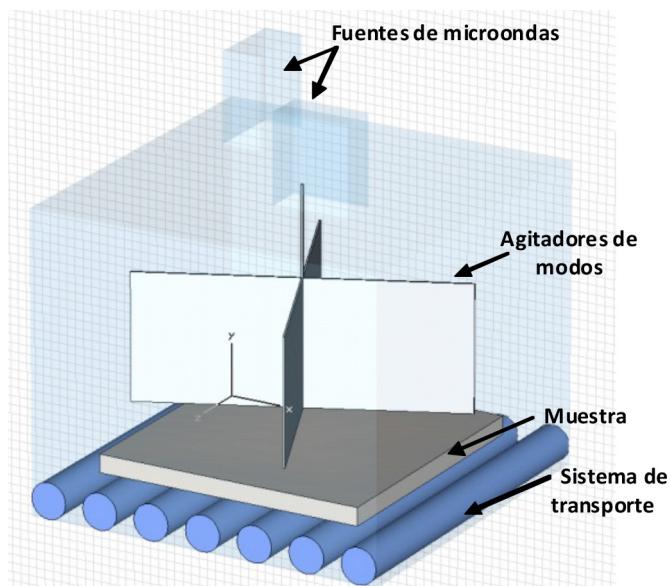


Figura 3.13. Modelo de cavidad resonante multimodo con agitador de modos de giro rotacional.

3.6.2. Movimiento de muestra

Otra opción muy utilizada en los hornos microondas industriales, y también en los domésticos, es el movimiento de la muestra bien de forma lineal (como sucede habitualmente en hornos industriales) o de forma circular (lo cual es más habitual en procesos por lotes y hornos domésticos).

La Figura 3.14 muestra la distribución de campo eléctrico en una cavidad para distintas posiciones de una muestra desplazada con un movimiento lineal. Al igual que sucede con los agitadores de modos, el movimiento de la muestra modifica la distribución del campo eléctrico tanto en la cavidad como en el interior de la propia muestra.

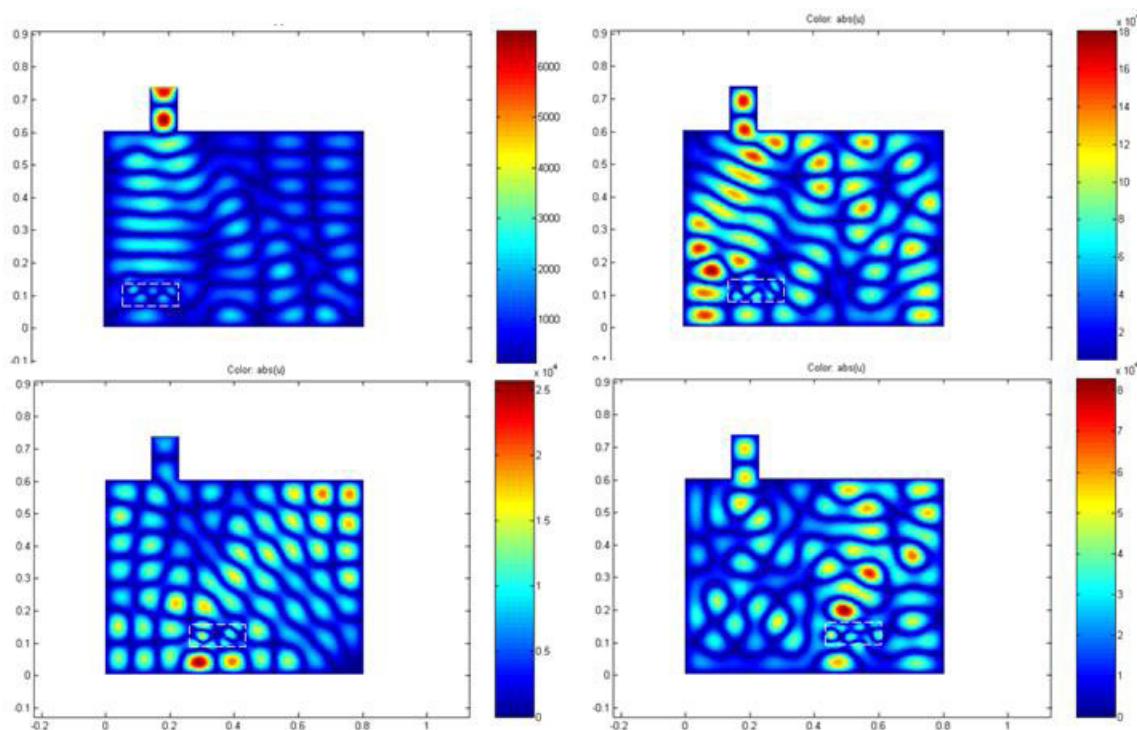


Figura 3.14. Representación bidimensional del valor eficaz de campo eléctrico para distintas posiciones de la muestra en un desplazamiento lineal en una cavidad multimodo.

3.6.3. Encapsulamiento

Esta estrategia consiste en encapsular a la muestra con unas estructuras compuestas de materiales dieléctricos e incluso estar hibridadas con materiales conductores. Este tipo de estrategias, es utilizado además para adaptar el sistema y conseguir incrementar la eficiencia del mismo minimizando las reflexiones (Monzó-Cabrera et al, 2004). En la Figura 3.15 se muestra una simulación bidimensional de una muestra irradiada sin ser encapsulada y la solución optimizada cuando es encapsulada con un dieléctrico.

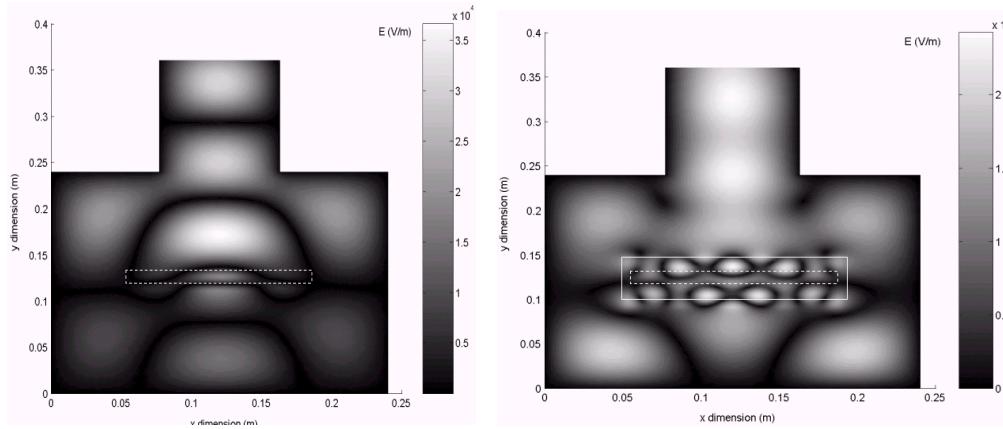


Figura 3.15. Adaptación y modificación del patrón de calentamiento mediante el encapsulado con dieléctricos.

3.6.4. Estimación del calentamiento

El campo eléctrico promedio en una muestra irradiada en el interior de cavidades con variaciones dinámicas por la presencia de agitadores de modos y/o el movimiento de las propias muestras, se puede estimar adaptando convenientemente la expresión 3.17) como un promedio lineal del valor cuadrático del valor eficaz del campo eléctrico:

$$E_{\text{promedio}}(x,y,z) = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^N \left[E_{\text{total}}(x,y,z) \right]_{\text{RMS}}^2}{N}} \quad (3.18)$$

La ecuación (3.18) supone un promedio lineal de la potencia absorbida por la muestra en cada iteración del movimiento discretizado, habiendo sido empleada por varios autores (Kopyt y Celuch-Marcysiak, 2003, Domínguez-Tortajada et al, 2007). El grado de homogeneidad en el calentamiento (HC) de una muestra se puede estimar a través de su desviación típica, si bien hay que ponderarla según el campo eléctrico promedio total. Para una muestra rectangular, se puede definir estos parámetros como:

$$E_{\text{promedio_total}} = \frac{\sum_x^{N_x} \sum_y^{N_y} \sum_z^{N_z} E_{\text{promedio}}(x,y,z)}{N_x \Sigma_y \Sigma_z} \quad (3.19)$$

$$HC = \frac{\sigma}{E_{\text{promedio_total}}} = \sqrt{\frac{1}{N_x N_y N_z} \sum_x^{N_x} \sum_y^{N_y} \sum_z^{N_z} (E_{\text{promedio}}(x,y,z) - E_{\text{promedio_total}})^2} \quad (3.20)$$

siendo N_x , N_y y N_z el número de puntos muestreados según cada eje cartesiano.

Es muy recomendable establecer una la resolución espacial de muestreo constante e idéntica en todas las direcciones. Atendiendo al modo con menor longitud de onda que pueda existir en la cavidad, un valor adecuado de la resolución espacial de muestreo para una buena estimación de resultados se aproxima bastante a $\Delta_x = \Delta_y = \Delta_z = \lambda_{\min} / 20$.

Por ejemplo, en la banda ISM 2.45 GHz, una resolución espacial de 1 mm sería suficiente en el caso de evaluar dieléctricos con muy baja permitividad, aunque dicha resolución debería ajustarse conforme a la ecuación (3.1). Se pueden encontrar otros criterios para evaluar la homogeneidad del calentamiento en (Kopyt y Celuch-Marcysiak, 2003), si bien no serán desarrollados en este libro. En cualquier caso, se han encontrado usos de estos indicadores para optimizar los patrones de campo eléctrico en la muestra a través de movimientos optimizados (no uniformes) a lo largo de la cavidad resonante (Pedreño-Molina et al, 2007).

4. Conclusiones

En este capítulo se ha introducido al lector a conocer las bandas de frecuencias de libre utilización para la experimentación científica, usos médicos e industriales (bandas ISM), motivo por el cual existen unos magnetrones estandarizados en frecuencia comercialmente disponibles. Dichos magnetrones son parte fundamental en el calentamiento por microondas y están destinados a energizar el interior de las cavidades de microondas, las cuales deben ser diseñadas atendiendo a la eficiencia energética y a la eficacia en el grado de homogeneidad en el calentamiento volumétrico de las muestras irradiadas.

Las cavidades monomodo no son adecuadas para procesos industriales ya que sus dimensiones son excesivamente pequeñas como para satisfacer una cadencia de procesado rentable. Se ha presentado al lector de este capítulo los principios básicos de la distribución de los campos magnético y eléctrico en una cavidad multimodo simple y cómo estimar el patrón de calentamiento en el volumen de una muestra en su interior mediante la ayuda de herramientas computacionales. Existen en el mercado simuladores electromagnéticos comerciales, y se deja al lector que desarrolle su interés por los mismos explorando la documentación disponible en Internet.

En cuanto al confinamiento de la energía de microondas en el interior de una cavidad de microondas, se han presentado los diferentes tipos de filtros más comunes: filtros de tipo choke, stubs y corrugaciones dobles.

También se han introducido algunas estrategias para lograr un calentamiento homogéneo de los materiales, como la inserción de agitadores de modos y el desplazamiento de las muestras. El encapsulamiento también es un método para modificar el patrón de calentamiento, mejorando la homogeneidad general o bien de tipo local, ya que es posible que el diseñador necesite utilizar este tipo de estrategia frente al procesado de productos compuestos de materiales electromagnéticamente heterogéneos, ya que las tasas de calentamiento pueden ser sensiblemente diferentes, o incluso se pretenda proteger del calentamiento ciertas zonas del producto. Valga como ejemplo el calentamiento de bandejas de menú para comidas con distintos habitáculos, donde se pretenda procesar el habitáculo de la sopa al tiempo que se protege el de la ensalada o postre.

Durante el proceso de diseño de hornos microondas industriales, donde se vayan a procesar grandes cantidades de productos, siempre es recomendable la estrategia de diseñar cavidades para la irraciación de reducidas dimensiones y escalables, ensamblándolas bien en una configuración serie (en cascada) o bien en una configuración en paralelo (varias líneas de procesado).

Las cavidades de gran tamaño y potencia son menos versátiles y más difíciles de adaptar ya que dependen fuertemente de los volúmenes del material a irradiar enfatizado por sus características dieléctricas, pudiendo presentar eficiencias muy bajas. Además, estas grandes cavidades fuerzan a tener una pésima tolerancia frente a fallos en la cadena de procesado industrial, ya que el recambio de magnetrones de alta potencia, ya de por sí caros, tienen una menor disponibilidad, y las latencias para subsanar una potencial avería podrían suponer elevados costes, no sólo por la inversión en recambios reparaciones, sino por el hecho de parar la cadena de procesado (penalizando el PERT de tiempos y costes en la organización). En cambio, en un sistema modular se puede readaptar fácilmente el sistema para que siga funcionando (posiblemente a un ritmo menor aunque evitando su parada) hasta su reparación, que será relativamente rápida dada la abundancia en recambios de dispositivos de menor potencia.

Bibliografía Citada

- Chow-Ting-Chan, T.V., Reader, H.C. (2000). *Understanding Microwave Heating Cavities*, Londres: Artech House.
- Domínguez-Tortajada, E., Monzó-Cabrera, J., Díaz-Morcillo, A. (2007). Uniform Electric Field Distribution in Microwave Heating Applicators by Means of Genetic Algorithms: Optimization of Dielectric Multilayer Structures, *IEEE Transactions on Microwave Theory and Techniques*, vol. 55, nº 1, 85-91.
- Kopyt, P., Celuch-Marcysiak, M. (2003). FDTD modelling and experimental verification of electromagnetic power dissipated in domestic microwave ovens. *Journal of Telecommunications and Information Technology*, nº 1, 59-65.
- Metaxas, A.C., Meredith, R.J. (1983). *Industrial Microwave Heating*, Londres: Peter Peregrinus Ltd.
- Monzó-Cabrera, J., Díaz-Morcillo, A., Pedreño, J.L., Sánchez-Hernández, D. (2004). A New Method for Load Matching in Multimode-Microwave Heating Applicators based on the Use of Dielectric Layer Superposition. *Microwave and Optical Technology Letters*, vol. 40, nº 4, 318-322.
- Pedreño-Molina, J.L., Monzó-Cabrera, J., Catalá-Civera, J.M. (2007). Sample movement optimization for uniform heating in microwave ovens. *International Journal of RF and Microwave Computer-Aided Engineering*, vol. 17, nº 2, 142-152.
- Schwinger, J., Saxon, D.S. (1968). *Discontinuities in Waveguides: Notes on Lectures by Julian Schwinger*, New York: Gordon and Breach Science Publishers.

Aspectos de seguridad y normativa sobre calentamiento con microondas

4

Antonio José Lozano Guerrero y Juan Monzó-Cabrera

Abstract

In this chapter, the regulations on security aspects for microwave heating devices are introduced. Initially, the first initiatives that appeared for controlling the radiated emission of the microwave equipment are reported. Then, basic notions on Electromagnetic Compatibility are provided to approach a general view of the norms and of the organisms that currently, create, develop and update them in each country or region. The European Regulations are deeply analyzed, including Comunitary Directives and particularizing them for the case of a member country as it is Spain. The contents of the norms that can be applied to the heating microwave devices are described in detail: the types of devices, the classes of microwave applicators considering the environments for which they have been designed, the established limits, the measurement equipment needed, the methods for measuring, and the instrumentation employed. Finally, the organisms that regulate the norms in other countries are cited.

Keywords: Electromagnetic compatibility, interference, microwave heating devices, radiated emission, standards.

Resumen

En este capítulo se presentan los aspectos de seguridad y normativa sobre calentamiento con microondas. En primer lugar se describen las primeras iniciativas que surgieron para controlar las emisiones radiadas de equipos de microondas. A continuación se proporcionan unas nociones básicas sobre compatibilidad electromagnética y seguidamente se da una visión general de los tipos de normas y de los organismos que actualmente crean, desarrollan y actualizan las normas que se pueden emplear en cada país o región. Se describe en profundidad el caso de la Normativa Europea, las Directivas de Nuevo Enfoque aplicables y se particulariza el estudio para el caso de un país miembro como es España, describiendo los contenidos de las normas aplicables a los equipos de microondas. En concreto se repasan los tipos de aparatos, las clases de aplicadores atendiendo a los ambientes, los límites establecidos, los aparatos de medida, los métodos de medida, los límites aplicables, la instrumentación empleada etc. Finalmente se hace mención de los organismos que regulan la normativa en otros países.

Palabras clave: Compatibilidad electromagnética, dispositivos de calentamiento por microondas, emisión radiada, interferencia, estándares.

4.1. Introducción

Desde la generalización del uso de las microondas a partir de la Segunda Guerra Mundial ha existido un miedo ligado a sus riesgos potenciales asociados. La primera reacción por parte de las autoridades se dio en Estados Unidos en 1968 por el temor a las radiaciones X de los televisores en color. Esta iniciativa se extendió a cualquier tipo de aparato incluyendo los aparatos de microondas y radiofrecuencia. El Congreso de los Estados Unidos aprobó un acta denominada *Radiation Control for Health and Safety*. Después, el *Bureau of Radiological Health* (BRH) formó *the Technical Electronic Products Radiation Safety Committee* (TEPRSCC) para revisar estándares. BRH decidió desarrollar un estándar para la evaluación de fugas de energía.

Durante dos años BRH y TEPRSCC trabajaron en la medición de densidad de potencia de fugas a 5 cm del horno. Esta medida de emisión causó confusión con la medida establecida de exposición por el estándar ANSI C95 cuyo criterio de 10 mW/cm^2 fue elegido a la distancia de 5 cm del horno dado que ésta era la mínima distancia a la que el ojo humano se podía situar del horno. Dicho criterio se juzgó como conservador y tras diversas reuniones se eligió un límite de 1 mW/cm^2 a 5 cm con una carga de agua estándar de 275 ml.

Sin embargo, por varias razones, durante la década de los 70 la percepción del riesgo por parte de los consumidores aumentó. La aparición de una serie de artículos por parte de un pequeño sector de la comunidad científica que dudaba de la seguridad de los hornos microondas y el hecho de que un elevado porcentaje de hornos viejos superaran el criterio de seguridad de 10 mW/cm^2 establecido a 5 cm llevaron a replantear la seguridad de los hornos. Debido a la poca información existente, los peligros asociados a las microondas eran normalmente exagerados, por lo que en el seno de la sociedad *Microwave Theory and Techniques* (MTT) perteneciente al *Institute of Electrical and Electronics Engineers* (IEEE) se creó un comité para aportar información a los medios y al público en general.

El *Committee on Men and Radiation* (COMAR) se ha encargado de rebatir diferentes movimientos que ensalzaban la peligrosidad de las microondas. Incluso la asociación de consumidores que al principio se mostró reacia en el empleo de esta tecnología ha aceptado el empleo del horno microondas.

También surgió cierto nerviosismo en cuanto al correcto funcionamiento del marcapasos en presencia de las microondas. Sin embargo dichos aparatos presentan actualmente un apantallamiento y filtrado que los hace inmunes a este tipo de interferencias. Todos estos movimientos han frenado el desarrollo de un mercado que actualmente se encuentra en pleno desarrollo (Osepchuk, 1984).

Los peligros reales de los microondas incluyen, además de los asociados comúnmente a la electricidad y al calentamiento, los siguientes:

- Explosión de pequeños objetos por sobrecalentamiento de una zona del material.
- Calentamiento no uniforme que podría carbonizar comida por zonas o no eliminar microorganismos en otras zonas frías.
- Una variedad de situaciones o funcionamientos erróneos que podrían llevar a producir fuegos en la comida. Entre éstas se encuentra la presencia de objetos metálicos que provoquen arcos dentro de los hornos. Cabe destacar que todas estas situaciones han sido detalladas en informes redactados por parte de agencias gubernamentales o directamente desde los medios de comunicación. Además, suelen ser incluidas en los manuales de empleo del equipo por parte del fabricante.

4.2. Compatibilidad Electromagnética

La Compatibilidad Electromagnética es la capacidad de un sistema o aparato eléctrico o electrónico de funcionar tal y como se diseñó en el ambiente electromagnético para el cual fue diseñado. Una perturbación electromagnética es, por lo tanto, cualquier fenómeno electromagnético que pueda degradar el funcionamiento de un aparato. También es conocida como EMI (*Electromagnetic Interference*). La inmunidad es la capacidad de un dispositivo, unidad de equipo o sistema para funcionar satisfactoriamente sin degradación de sus funciones en presencia de una perturbación electromagnética. De esta manera, un sistema o aparato eléctrico o electrónico es electromagnéticamente compatible cuando:

- No produce interferencias en otros sistemas.
- No es susceptible a las perturbaciones producidas por otros sistemas.
- No produce interferencias en sí mismo.

En todo problema de compatibilidad electromagnética existirán siempre tres elementos:

- Una fuente de interferencias.
- Una víctima de la interferencia.
- Un camino que permite que la energía interferente se acople entre la fuente y la víctima.

Para que exista una interferencia es necesario que la energía transferida entre la fuente y la víctima haga que ésta última funcione de forma incorrecta (perturbación).

Los distintos problemas de Compatibilidad Electromagnética se pueden clasificar en cuatro categorías:

- Perturbaciones radiadas.
- Perturbaciones conducidas.
- Susceptibilidad radiada.
- Susceptibilidad conducida.

En el caso de las perturbaciones radiadas el camino que permite que la energía transferida se acople será el aire o el espacio libre y en el caso de perturbaciones conducidas los cables de entrada y salida del equipo. Existen, básicamente, tres formas de evitar un problema de Compatibilidad Electromagnética (Paul, 1992):

- Suprimir la perturbación en la fuente.
- Hacer que el acoplamiento sea lo más ineficiente posible.
- Hacer que el receptor sea lo más robusto posible.

Cualquier aparato eléctrico o electrónico debe ser fabricado de forma que las perturbaciones electromagnéticas que genere no excedan un nivel que permita a los equipos de radio y de telecomunicaciones y a otros aparatos operar según su propósito. Además los aparatos deben presentar un nivel adecuado de inmunidad intrínseca a las perturbaciones electromagnéticas que les permita funcionar según su propósito.

El diseño orientado a cumplir la compatibilidad electromagnética debe garantizar que las perturbaciones estén dentro de los límites legales.

Las normas establecen los límites de las perturbaciones producidas por un equipo y su umbral de susceptibilidad, describen los métodos de medida a seguir y el instrumental que se debe utilizar para comprobar que éstos se cumplen e indican el procedimiento por el que el fabricante pone este hecho en conocimiento de sus clientes.

4.3. Normativa

Existen tres tipos de normas, las básicas, las genéricas y los estándares de producto

4.3.1. Tipos de Normas

Normas o estándares básicos

Las normas básicas definen y describen el fenómeno a medir, especifican los métodos de ensayo y medición y los instrumentos y configuraciones para llevarlos a cabo.

Normas o estándares genéricos.

En ellas se definen los requerimientos de emisión e inmunidad de EMC en un determinado ambiente para el cual el producto fue concebido. Se especifican los límites y los ensayos aplicables para cada producto.

Los ambientes residenciales, comerciales y de industria liviana se denominarán de clase B mientras que los ambientes industriales serán denominados de clase A.

Estándares de producto

Los estándares de productos describen todos los requerimientos que ha de cumplir un determinado producto.

4.3.2. Entidades de Normalización

Las entidades que definen las normas de compatibilidad electromagnética se muestran en la Figura 4.1.

A nivel internacional la *International Electrotechnical Commission* (IEC) es el principal organismo que se encarga de la elaboración de normas. Está compuesto por comités nacionales que a su vez están formados por subcomités técnicos especializados. Existen dos subcomités dedicados exclusivamente a compatibilidad electromagnética: el TC77 *Electromagnetic compatibility between equipment including networks* y el CISPR *International Special Committee on Radio Interference*. El ACEC es el Advisory Committee y coordina sus actividades.

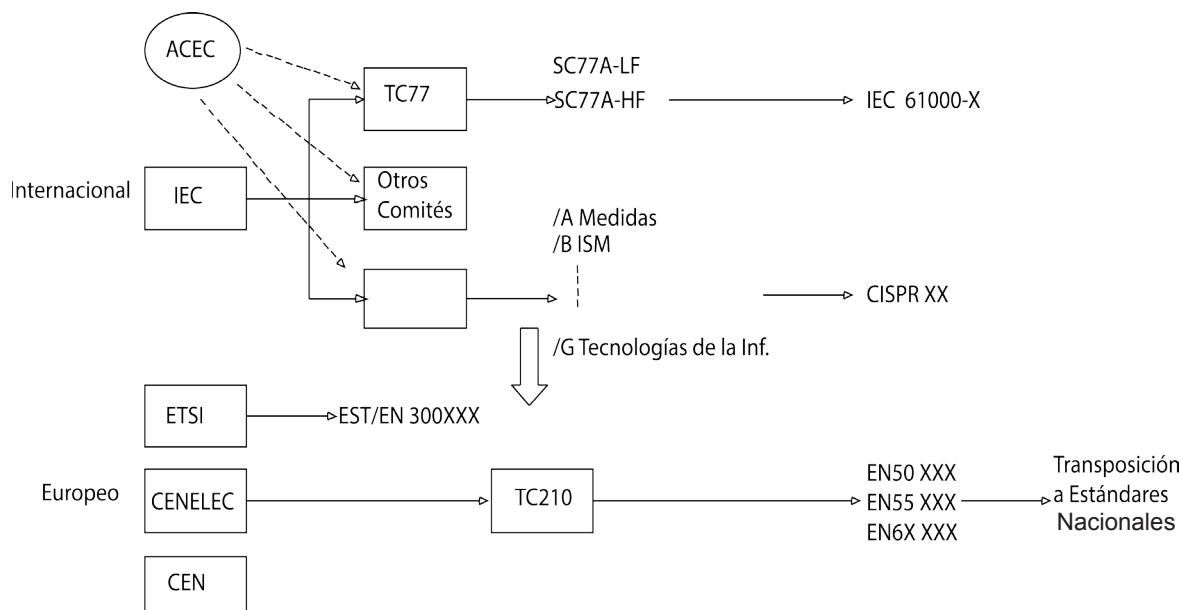


Figura 4.1. Entidades que definen las normas de compatibilidad.

Las normas IEC describen los elementos básicos de un problema de compatibilidad electromagnética, especifican los límites y los métodos de medición en emisión e inmunidad y recomiendan los métodos de protección. Las normas de CISPR establecen los límites para la protección de los servicios de radiocomunicaciones y fijan las características de inmunidad de los servicios de TV y aplicaciones domésticas.

Las normas IEC pueden ser traspuestas directamente en Normas armonizadas y entonces serían aplicables a la autocertificación o referenciadas por las normas de producto o genéricas. Estas normas son seleccionadas por cada país para que tengan fuerza legal.

Las tareas de armonización de las normas son llevadas a cabo por los organismos CENELEC (European Committee for Electrotechnical Standardization) y ETSI (European Telecommunications Standards Institute). ETSI genera normas para equipos de telecomunicaciones mientras que CENELEC y ETSI emplean propuestas de IEC/CISPR para sus normas. El comité TC210 es el encargado de la normativa de compatibilidad electromagnética.

4.4. Normativa Europea

La política de Nuevo Enfoque de la Unión Europea propició la aparición de Directivas Comunitarias para garantizar la seguridad de los usuarios y armonizar la evaluación de conformidad de los productos que van a ser puestos en libre circulación. El marcado CE indica que un producto cumple con los requisitos de las Directivas Comunitarias que le son de aplicación. Es indispensable que cualquier producto puesto en circulación posea el marcado CE. En Europa, inicialmente la Directiva 89/336/CEE y ahora su segunda versión 2004/108/CE es de aplicación a cualquier aparato eléctrico o electrónico que pueda producir, o verse afectado por interferencias electromagnéticas, y que se vaya a introducir en el mercado comunitario (Guía, 2006).

El marcado CE lo ha de poner el fabricante y para obtenerlo se han de seguir los siguientes pasos:

- Análisis de las directivas aplicables.
 - Baja Tensión.
 - Máquinas.
 - Equipos de Telecomunicación.
 - Compatibilidad Electromagnética.
 - Equipos a presión.
 - Ascensores.
 - Etc.
- Conformidad con los requisitos esenciales, que son especificaciones que aseguran la protección de la salud y la seguridad de los usuarios. Para ello se emplean las normas europeas armonizadas que se definen como: 'Especificaciones técnicas de carácter no obligatorio que recogen los requisitos esenciales de seguridad, confieren presunción de conformidad con los requisitos esenciales y fijan el nivel de seguridad alcanzable y exigible al producto en el momento de su fabricación'.
- Procedimientos de evaluación de la conformidad. Dichos procedimientos están divididos en módulos. La directiva de aplicación especificará los módulos, procesos y controles para verificar que el producto cumple los requisitos esenciales establecidos.

- Expediente técnico de construcción. Es el conjunto de documentos que detallan la fabricación del equipo y verifican el correcto cumplimiento por parte del producto de los requisitos esenciales especificados en las directivas que le son de aplicación.
- Elaboración de declaración CE de conformidad. La declaración de conformidad es el documento por el cual el fabricante declara que su producto cumple con las directivas que le son de aplicación y es un documento indispensable para la comercialización del producto.
- Marcado CE sobre el producto. Tras el proceso descrito el fabricante puede poner el marcado CE sobre el producto.

4.4.1. D.C. 2004/108/CEE

La Directiva Comunitaria D.C. 2004/108/CEE es la sucesora de la 89/336/CEE. En ella se especifican los requisitos de protección relativos a la Compatibilidad Electromagnética de los equipos, sistemas e instalaciones. Es de aplicación a los aparatos eléctricos y electrónicos que puedan crear perturbaciones electromagnéticas o cuyo funcionamiento pueda verse perjudicado por dichas perturbaciones. El fabricante deberá satisfacer los requisitos esenciales de seguridad especificados en la Directiva. Para satisfacerla se recurre a las normas armonizadas conforme a la Directiva.

4.4.2. Norma UNE-EN-55011

La norma armonizada que en España regula los límites y métodos de medida de las perturbaciones radioeléctricas producidas por aparatos industriales es la UNE-EN-55011 y lleva por título: 'Equipos industriales, científicos y médicos. Características de las perturbaciones radioeléctricas. Límites y métodos de medición' (AENOR, 2011).

Ésta es la versión oficial, en español, de la norma europea EN 55011, que a su vez adopta la Norma Internacional CISPR 11 en sus sucesivas modificaciones. Esta norma ha sido elaborada por el comité técnico AEN/CTN 208 Compatibilidad Electromagnética. Esta norma europea ha sido aprobada por CENELEC. Los miembros de CENELEC están sujetos al Reglamento Interior de CEN/CENELEC que define las condiciones por las que una norma europea debe adoptarse, sin modificación, como norma nacional. Los miembros de CENELEC son los comités electrotécnicos nacionales de normalización de los siguientes países: Alemania, Austria, Bélgica, Bulgaria, Chipre, Dinamarca, Eslovaquia, Eslovenia, España, Estonia, Finlandia, Francia, Grecia, Hungría, Irlanda, Islandia, Italia, Letonia, Lituania, Luxemburgo, Malta, Noruega, Países Bajos, Polonia, Portugal, Reino Unido, República Checa, Rumanía, Suecia y Suiza. La norma UNE-EN 55011 presenta: una introducción, un primer capítulo de objeto y campo de aplicación, un segundo capítulo de normas para la consulta, un tercer capítulo de términos y definiciones, en el cuarto capítulo se presentan las frecuencias asignadas a los equipos de ICM. En el quinto se realiza una descripción de los tipos de equipos existentes. En el sexto se especifican los valores límites de las perturbaciones electromagnéticas. Del séptimo al decimosegundo se especifica todo lo relacionado con el procedimiento de medida y a continuación se detallan una serie de anexos normativos e informativos. En dicho texto se citan los aspectos más importantes en relación a las aplicaciones industriales de las microondas y más concretamente a los procesos de calentamiento por microondas.

El objeto y campo de aplicación de esta norma es establecer los límites y los métodos de medida que se aplican a los equipos industriales, científicos y médicos. Los procedimientos establecidos para la medida de las perturbaciones radioeléctricas y para los límites se dan para la banda de frecuencias de 9 kHz a 400 GHz. En concreto nos interesaría la banda alrededor de 2.45 GHz que es la que se emplea en tareas de calentamiento.

Se especifican como indispensables para la aplicación de la norma UNE-EN 55011 las siguientes normas:

- CISPR 16. Especificación para los métodos y aparatos de medida de las perturbaciones radioeléctricas y de la inmunidad a las perturbaciones radioeléctricas y de la inmunidad a las perturbaciones radioeléctricas.
- IEC 60050-161. Vocabulario Electrotécnico Internacional (VEI). Capítulo 161: Compatibilidad Electromagnética.
- IEC 60601. Equipos electromédicos. Partes 1 y 2.
- IEC 60974-10. Equipos de soldadura eléctrica por arco. Parte 10: Requisitos de compatibilidad electromagnética (CEM).
- IEC 61307. Instalaciones industriales de calentamiento por microondas. Métodos de ensayo para la determinación de la potencia de salida.
- IEC 62135. Equipos de soldadura eléctrica por resistencia. Requisitos de compatibilidad electromagnética (CEM).
- ITU Radio Regulations (2008). Radio regulations, Volume 3.

Se define en la norma IEC 60050-161 al equipo o aparato ICM como: 'el equipo o aparato diseñado para generar o utilizar, localmente, energía de radiofrecuencia para aplicaciones industriales, científicas, médicas, domésticas o similares, excluyendo las aplicaciones dentro del ámbito de las telecomunicaciones y de las tecnologías de la información y otras aplicaciones cubiertas por otras publicaciones del CISPR'.

Se define radiación electromagnética 1) al fenómeno por el cual la energía en forma de ondas electromagnéticas emana de una fuente en el espacio. 2) energía transferida a través del espacio en la forma de ondas electromagnéticas. Entre otras, además, se especifican en la norma las definiciones de perímetro del equipo sometido a ensayo ('perímetro imaginario de líneas rectas que describen una configuración geométrica sencilla que rodea al equipo sometido a ensayo. Se incluyen todos los cables de interconexión dentro de este perímetro').

La Unión Internacional de Telecomunicaciones (UIT) ha designado ciertas frecuencias para el uso como frecuencias fundamentales por los equipos ICM. Entre ellas figura la frecuencia central de 2450 MHz para la banda que va de 2400 a 2500 MHz.

Los equipos ICM se dividen en dos grupos:

Primer grupo de equipos ICM.

Comprende todos aquellos que no estén clasificados como segundo grupo.

Segundo grupo de equipos ICM.

El segundo grupo incluye a ‘los equipos de frecuencia radioeléctrica en los que la energía de frecuencia radioeléctrica en el rango de frecuencias de 9kHz a 400GHz se genera y se utiliza intencionadamente o únicamente se utiliza en forma de radiación electromagnética, acoplamiento inductivo o capacitivo con fines de análisis o examen o para el tratamiento de materiales’.

Se incluyen en este grupo: Equipos de radiación UV alimentados por microondas, equipos de iluminación por microondas, equipos industriales de calentamiento por inducción, equipos industriales de calentamiento por microondas y los hornos domésticos de microondas.

Los equipos a su vez se dividen en dos clases:

- **Clase A:** Son los equipos que van a ser empleados en entornos industriales.
- **Clase B:** Son los equipos que van a ser empleados en entornos domésticos.

Los equipos de clase A pueden medirse o bien en un emplazamiento de ensayo o bien *in situ* según la preferencia del fabricante. Los equipos ICM de clase B deben medirse en un emplazamiento de ensayo obligatoriamente. Los equipos de cada clase han de cumplir sus requisitos específicos.

Los aplicadores de hornos microondas pueden pertenecer a las clases A y B bien sean de uso industrial o doméstico, respectivamente, y pertenecerán todos al grupo 2 dado que trabajan con la emisión de energía radioeléctrica radiada. En la documentación que acompaña al equipo el fabricante o suministrador ha de informar sobre el grupo y la clase a la cual pertenece el equipo. Los equipos sometidos a ensayo deben satisfacer los límites cuando se utiliza un aparato de medida con detector cuasi-cresta.

Se muestran en la Tabla 4.1 los límites de cresta de la radiación electromagnética perturbadora para equipos ICM grupo 2, clase A y clase B que producen perturbaciones del tipo *onda continua* y que operan a frecuencias superiores a 400 MHz.

Tabla 4.1. Valores indicados en la norma EN 55011 para el caso de equipos ICM de grupo 2 clase A y B que producen perturbaciones del tipo onda continua en la banda de 1 a 18 GHz.

Banda de Frecuencia (GHz)	Intensidad de campo a 3 m de distancia de medida	
	Valor de Cresta	dB(uV/m)
1 GHZ a 18 GHz	Clase A	Clase B
Dentro de las bandas de frecuencias armónicas	82	70
Fuera de las bandas de frecuencias armónicas	70	70

Se especifican también, en el rango de 1 a 18 GHz los límites de cresta de la radiación electromagnética perturbadora para equipos ICM de grupo 2, clase B y que producen perturbaciones fluctuantes que *no sean de onda continua* y que operan a frecuencias superiores a 400 MHz. En concreto para la banda que nos interesa los límites se establecen en la siguiente Tabla 4.2 (Medidas de cresta). Para determinar los valores incluidos en la Tabla 4.2 se emplearon fuentes fluctuantes tales como magnetrones.

Tabla 4.2. Valores indicados en la norma EN 55011 para el caso de equipos ICM de grupo 2, clase B que producen perturbaciones que no sean onda continua en la banda de 1 a 18 GHz.

Banda de Frecuencia (GHz)	Intensidad de campo a 3 m de distancia de medida dB (mV/m)
2.3 - 2.4	110
2.5 - 5.725	92

A la hora de realizar un ensayo se ha de poder distinguir entre la perturbación bajo estudio y el ruido ambiente presente. Es por ello que los niveles de ruido ambiente en el lugar de ensayo han de estar al menos 6 dB por debajo de los niveles indicados en las Tablas 4.1 y 4.2.

En la norma CISPR-16 se especifican las características que han de presentar los receptores de medida. Más adelante se revisarán las partes que componen la norma UNE-EN 55016. Ésta es la versión oficial, en español, de la norma europea EN 55016, que a su vez adopta la Norma Internacional CISPR 16.

Se especifica en la norma UNE-EN-55011 que el nivel de perturbación se debe maximizar haciendo variar la configuración de los equipos. Cuando los equipos estén integrados por diversas partes conectadas por cables se incluirán éstos en el ensayo. Si los cables pueden tener diversas longitudes se elegirá la longitud que mayor perturbación produzca. Todos los ensayos realizados deben ser detallados en cuanto a configuración incluyendo una descripción completa de los cables, y de la orientación y posición del equipo. Si un equipo puede realizar diversas funciones se ha de verificar su correcto funcionamiento para cada una de dichas funciones. Si un sistema está integrado por un cierto número de equipos idénticos y se ha evaluado satisfactoriamente uno de esos equipos por separado no se requiere la evaluación conjunta del equipo. Cuando el fabricante incluya un cable de alimentación éste no debe presentar longitudes en exceso de cables, éstas se agruparán formando un haces que no superen los 0.4 m de largo. El equipo sometido a ensayo debe alimentarse a la tensión nominal.

Se especifican de igual forma las condiciones de carga de los equipos, en concreto para los aparatos de cocción por microondas, éstos han de presentar todos sus elementos habituales, incluyendo la bandeja de soporte. Además se debe incluir un litro de agua del grifo que se encuentre inicialmente a 20° C +/- 5°C en un recipiente cilíndrico de vidrio de borosilicato de un diámetro exterior de 190 mm +/-5mm y de una altura de 90mm +/-5 mm. Antes de la medida debe efectuarse una operación preliminar de calentamiento del horno microondas sometido a ensayo hasta que la frecuencia de oscilación del magnetrón se stabilice.

Se requiere un tiempo de precalentamiento superior a 5 min. Durante la realización de la medida se variará la posición del equipo en acimut de 30° en 30° realizando 12 medidas durante periodos de 20 segundos con el detector en mantenimiento del máximo.

En la posición que se haya obtenido un valor máximo se realizará una medida de igual manera pero en este caso durante 2 minutos comparándose el resultado final con el límite correspondiente. El periodo de arranque del horno se ignorará en todos los casos.

En cuanto a la carga para otros equipos que funcionan en la banda de frecuencias de 1 GHz a 18 GHz se especifica que han de ser conformes con los límites establecidos cuando se ensayan con una carga ficticia constituida por cierta cantidad de agua del grifo contenida en un recipiente no conductor. Los siguientes parámetros han de variarse para asegurar la máxima transferencia de energía, variaciones de frecuencia o harmónicos dependiendo de las características del estudio:

- La capacidad y forma del recipiente.
- La posición dentro del aparato.
- La cantidad de agua que contiene.

4.4.3. Norma UNE-EN-55016

La norma que adopta en España la CISPR-16 es la norma UNE-EN-55016 (*AENOR, 2015*). La norma se subdivide a su vez en las siguientes partes:

Parte 1-1: Aparatos de medida de las perturbaciones radioeléctricas y de la inmunidad a las perturbaciones radioeléctricas. Aparatos de medida.

En esta parte se especifican las características y funcionamiento de los equipos de medida de tensiones, corrientes y campos radioeléctricos perturbadores en el rango de frecuencias de 9 kHz a 18 GHz. Se especifican los requisitos de los aparatos especializados para la medida de perturbaciones discontinuas tanto de banda ancha como de banda estrecha y los tipos de receptores existentes.

Parte 1-2: Aparatos de medida de las perturbaciones radioeléctricas y de la inmunidad a las perturbaciones radioeléctricas. Dispositivos de acoplamiento para la medida de perturbaciones conducidas.

Se especifican los siguientes equipos auxiliares: redes ficticias de alimentación, sondas de corriente y de tensión y elementos de acople para inyectar corrientes en los cables en el rango de frecuencia de 9kHz a 1GHz.

Parte 1-3: Aparatos de medida de las perturbaciones radioeléctricas y de la inmunidad a las perturbaciones radioeléctricas. Equipo(s) auxiliar(es). Potencia perturbadora.

Se especifican las características y calibración de la pinza absorbente de medida de potencia perturbadora en el rango de 30 MHz a 1 GHz.

Parte 1-4: Aparatos de medida de las perturbaciones radioeléctricas y de la inmunidad a las perturbaciones radioeléctricas. Antenas y emplazamientos de ensayo para medidas de perturbaciones radiadas.

Se incluyen en este apartado las especificaciones para equipos tales como: antenas, emplazamientos de ensayo, celdas TEM y cámaras reverberantes para realizar medidas de perturbaciones radiadas en el rango de 9 kHz a 18 GHz. En especial cabe citar que las medidas de emisión radiada por encima de 1 GHz deben llevarse a cabo mediante el uso de antenas linealmente polarizadas y calibradas.

Entre éstas se incluyen las bocinas de guía onda doblemente corrugadas, bocinas de guía onda rectangulares, bocinas piramidales, bocinas de ganancia óptima y bocinas de ganancia normalizada. Se especifica que el haz principal deberá ser lo suficientemente grande como para englobar el equipo sometido a ensayo cuando éste se encuentre a la distancia de medida.

Las dimensiones de la apertura de estas antenas de bocina deben ser lo suficientemente pequeñas como para garantizar que la distancia R_m en metros sea igual o mayor que la siguiente distancia mínima:

$$R_m \geq D^2 / 2\lambda \quad (4.1)$$

siendo D la distancia mayor en metros de la apertura de la antena y λ la longitud de onda en metros en espacio libre de la frecuencia radiada.

Parte 1-5: Aparatos de medida de las perturbaciones radioeléctricas y de la inmunidad a las perturbaciones radioeléctricas. Emplazamientos de ensayo para calibración de antenas de 30 MHz a 1000 MHz.

Se proporcionan para el rango especificado:

- Los requisitos de los procedimientos de ensayo para calibración utilizados para llevar a cabo las calibraciones de las antenas.
- Las características de las antenas de ensayo.
- El procedimiento de verificación del emplazamiento de calibración y el criterio de conformidad del emplazamiento.

Parte 2-1: Métodos de medida de perturbaciones radioeléctricas y de la inmunidad a perturbaciones radioeléctricas. Medidas de perturbaciones conducidas.

Se especifican los métodos de medida de fenómenos perturbadores en general para el rango de 9 kHz a 18 GHz y en concreto para fenómenos perturbadores conducidos de 9 kHz a 30 MHz.

Parte 2-2: Métodos de medida de las perturbaciones radioeléctricas y de la inmunidad. Medida de la potencia perturbadora.

Se especifican para el rango que va de 30 MHz hasta 1 GHz los métodos de medida de fenómenos perturbadores empleando la pinza absorbente.

Parte 2-3: Métodos de medida de las perturbaciones radioeléctricas y de la inmunidad a las perturbaciones radioeléctricas. Medidas de las perturbaciones radiadas. En esta parte se especifican los métodos de medida de los fenómenos perturbadores radiados en el rango de frecuencias de 9 kHz a 18 GHz.

Nos interesa en concreto el apartado de medida de la intensidad y perturbación de radio producida por dispositivos y sistemas en las frecuencias cercanas a las de funcionamiento de hornos microondas. Las experiencia de medidas de perturbación radiada es menor que la de medidas de tensión por lo que se cita en la norma que los procedimientos están abiertos a revisión.

De estos apartados nos interesará:

Medidas de intensidad de campo en el rango de frecuencias de 1 GHz a 18 GHz

La cantidad a medir será la intensidad de campo eléctrico emitido por el equipo sometido a ensayo. Normalmente la distancia de medida será de 3 m aunque puede variar atendiendo a consideraciones prácticas (efecto del ruido ambiental, existencia de reflexiones indeseadas, etc.) respetándose la condición citada en (1).

En cuanto a la configuración del equipo sometido a ensayo se evaluará el equipo en su modo de funcionamiento típico y de forma que se maximicen las perturbaciones. Las medidas de emisión radiada se efectuarán con antenas calibradas polarizadas linealmente con un ancho de haz conocido y a tener en consideración para equipos sometidos a ensayo de gran tamaño.

Se realizará un ensayo preliminar para evaluar la máxima emisión radiada para un funcionamiento dado variando la orientación del equipo sometido a ensayo y la de la antena de medida. Una vez obtenido el peor caso se realizará el ensayo de emisión final.

Método de medida de sustitución para el rango de frecuencias de 30 MHz a 18 GHz

El método de sustitución se está empleando actualmente para medir las emisiones de hornos microondas en el rango de frecuencias entre 1 GHz y 18 GHz aunque se aconseja el empleo para normas de producto futuras del método de medida de intensidad de campo descrito anteriormente.

El emplazamiento de ensayo debe ser un área llana y ha de cumplir unos requisitos mínimos de reflexión. Para ello se enfrentarán en el lugar de medida (bien verticalmente, bien horizontalmente) dos dipolos linealmente polarizados (A y B) de media onda a la distancia especificada de medida y a una altura no inferior a 1 m.

El dipolo B estará conectado al generador de señal y el A al receptor de medida. Al desplazar un dipolo B 0.1 m en cualquier dirección la medida no deberá variar en más de +/- 1.5 dB. El ensayo se debe verificar en todas las frecuencias de interés.

El equipo sometido a ensayo se situará en una mesa no conductora y se hará coincidir con el centro del dipolo B. La mayor lectura obtenida tras variar de la manera indicada en la norma la posición del equipo será el valor característico de éste. El sistema de medida se calibra sustituyendo al equipo por el dipolo B de media onda.

La potencia radiada por el equipo será la potencia en los bornes del dipolo de media onda B cuando el generador de señal suministre la misma lectura en el receptor de medida que la máxima registrada anteriormente. En el estudio de hornos microondas de 1 GHz a 18 GHz se suelen emplear bocinas en vez de dipolos.

Medidas in situ de equipos

Las medidas in situ pueden ser necesarias para investigar un problema de interferencias en una ubicación particular, por ejemplo cuando un equipo es sospechoso de causar problemas en la recepción de radio a su alrededor.

Para la protección de estos servicios específicos, las autoridades nacionales pueden exigir que se efectúen medidas in situ y que se cumplan los límites especificados en la norma UNE-EN-55011 para las bandas de frecuencia indicadas. Cuando por razones técnicas no se pueden realizar medidas en emplazamientos normalizados y si la correspondiente norma lo permite se pueden realizar medidas in situ.

Se entiende por razones técnicas cuando las dimensiones y el peso del equipo o la interconexión de la infraestructura dificultan su evaluación en un emplazamiento normalizado. En estos casos el equipo suele estar compuesto por más dispositivos o sistemas. Se tomará el perímetro que conecta el equipo como referencia para la medida de la distancia.

Se deben realizar medidas preliminares, por ejemplo, con un analizador de espectros para identificar la amplitud y la frecuencia de las señales perturbadoras teniendo en cuenta los diferentes modos de funcionamiento del equipo.

La medida final de intensidad de campo se realizará en la dirección de mayor perturbación y se evaluarán las polarizaciones vertical y horizontal. Para frecuencias mayores de 200 MHz se recomienda emplear antenas logo-periódicas. La distancia entre la antena de medida y elementos metálicos próximos debería ser mayor de 2 m. El método de sustitución puede emplearse para una medida in situ con condiciones adicionales, entre ellas la posibilidad de que el equipo pueda apagarse y retirarse para la sustitución.

Parte 2-4: Métodos de medida de las perturbaciones radioeléctricas y de la inmunidad. Medida de la inmunidad. Se incluyen en este apartado los procedimientos para evaluar la inmunidad radiada.

Se evalúa la capacidad de un equipo de funcionar correctamente frente a interferencias externas radiadas. Actualmente los procedimientos de medida en el rango de 1 a 18 GHz en un estado de definición menor que los referidos a la emisión y por ahora tan sólo se ofrecen generalidades en esta parte de la norma.

Parte 3: Informes técnicos CISPR.

Parte 4-1: Incertidumbre, estadística y modelado de límites. Incertidumbre de los ensayos de CEM normalizados.

Parte 4-2: Incertidumbres, estadísticas y modelización de límites. Incertidumbre de la instrumentación de medida. Esta norma se aplica cuando la interpretación de los resultados y las conclusiones estén influenciados por la incertidumbre de la instrumentación utilizada durante los ensayos.

Parte 4-3: Incertidumbres, estadística y modelado de límites. Consideraciones estadísticas en la determinación del cumplimiento CEM para productos fabricados en masa.

Parte 4-4. Incertidumbres, estadística y modelado de límites. Estadística de reclamaciones y un modelo de modelado de límites.

4.5. Normativa en otros países

4.5.1. Estados Unidos

En Estados Unidos la Comisión Federal de Comunicaciones (FCC) es la entidad para la regulación de EMC. Las regulaciones específicas del equipamiento electrónico están contenidas en el Título 47 del Código de Regulaciones Federales de la FCC (Code of Federal Regulations (CFR)). La Parte 18 gobierna el equipamiento ICM e incluye regulaciones, aspectos técnicos y límites. Existe también una normativa para productos destinados al uso militar (MIL-STD-461). Se realiza una misma clasificación de productos en clase B y clase A atendiendo al ambiente en el que van a ser utilizados. Los productos se regulan siguiendo procedimientos similares a los empleados en Europa y se aplica el marcado FCC.

4.5.1. Canadá

En Canadá las Regulaciones de Radiocomunicaciones regulan la EMC de los equipos. Los estándares vienen definidos en el Industry Canada Interference-Causing Equipment Standard (ICES). En concreto en el ICES-001 se especifica todo lo relacionado con los generadores de radiofrecuencia, industriales, científicos y médicos. Los estándares canadienses son muy similares a los estadounidenses.

4.5.2. Japón

El organismo regulador en Japón es el Voluntary Control Council for Interference (VCCI).

4.5.3. Otros países

Países como Taiwán, Corea del Sur o Australia, entre otros, poseen normas y procedimientos de conformidad similares a los citados. Existen además Acuerdos de Reconocimiento Mutuo a nivel mundial que regulan el comercio entre países (CYTED, 2007).

4.6. Conclusiones

Las normas existentes a la hora de verificar el correcto funcionamiento de los actuales equipos de calentamiento por microondas son diversas a nivel mundial. Se ha proporcionado una visión general de los mecanismos que rigen su creación, actualización, mecanismos de verificación y el correcto cumplimiento de dichas normas. Por lo general, los diversos organismos y países que aplican diferentes normas lo hacen con puntos en común y ligeras diferencias que los particularizan. Los dispositivos que pretenden ser introducidos en un determinado mercado tendrán que adaptarse a sus peculiaridades y verificar los mecanismos de cumplimiento exigidos. Se han de tener en cuenta los acuerdos existentes de reconocimiento mutuo y también es muy importante estar al corriente de la última versión de las normas que se aplique.

Bibliografía Citada

- AENOR (2011). Norma Española UNE-EN 55011. Límites y métodos de medida de las características relativas a las perturbaciones radioeléctricas de los aparatos industriales, científicos y médicos (ICM) que producen energía en radiofrecuencia.
- AENOR (2015). Norma Española UNE-EN 55016. Especificación para los métodos y aparatos de medida de las perturbaciones radioeléctricas y de la inmunidad a las perturbaciones radioeléctricas. Distintas partes.
- CYTED (2007). Red de Certificación y calificación de componentes y sistemas microelectrónicos. Guía de compatibilidad Electromagnética.
- Guía de aplicación de la Directiva 89/336/CEE Compatibilidad Electromagnética (2006). Consejería de innovación, Ciencia y Empresa. Junta de Andalucía. 1^a Edición.
- Osepchuk, John M. (1984). A history of Microwave Heating Applications. IEEE Transactions on Microwave Theory and Techniques, Vol. MTT-32, No 9, September.
- Paul, Clayton R. (1992). Introduction to Electromagnetic Compatibility. John Wiley and Sons, Inc. New York.

Secado industrial con energía microondas

5

*Ángel H. Moreno, Rafael Hernández Maqueda
e Isabel Ballesteros*

Abstract

This chapter provides an analysis of the fundamentals of heating and drying processes using microwave energy, their advantages and disadvantages are discussed; and shows some of the different industrial applications of these processes. Given the importance of agricultural production in Ecuador special emphasis is focused on researches conducted on the application of this technology in drying seeds and horticultural products. Based on the analysis of the knowledge generated in this field is evidenced that the use of microwave technology has great potential to contribute to improving seed conservation, quality of dehydrated vegetable products and improve the energy efficiency of the drying process.

Keywords: Microwave drying, Seeds conservation, Dehydrated Fruits and Vegetables.

Resumen

En este capítulo se realiza un análisis de los fundamentos de los procesos de calentamiento y secado que utilizan la energía microondas, se exponen sus ventajas y desventajas; y se muestran algunas de las diferentes aplicaciones industriales de estos procesos. Dada la importancia de la producción agrícola en Ecuador se hace especial énfasis en las investigaciones realizadas sobre la aplicación de esta tecnología en el secado de semillas y productos hortofrutícolas. En base al análisis del conocimiento generado en este campo se evidencia que el uso de la tecnología microondas tiene un gran potencial para contribuir al mejoramiento de la conservación de semillas, la calidad de los productos vegetales deshidratados y mejorar la eficiencia energética del proceso de secado.

Palabras clave: Secado con microondas, Conservación de semillas, Productos vegetales deshidratados.

5.1. Fundamentos del calentamiento con energía microondas

La radiación microondas es el término utilizado para denominar a las radiaciones electromagnéticas no ionizantes que se producen en la porción del espectro electromagnético en la gama de frecuencias entre 300 MHz y 300 GHz, que corresponden a longitudes de onda entre un 1 m y un 1 mm (Osepchuk, 1984; Ohlsson y Bengtsson, 2001). Dentro de esta porción del espectro electromagnético hay frecuencias que se utilizan para las comunicaciones por telefonía móvil, radares, televisión y las comunicaciones por satélite. Por ello, la Comisión Federal de Comunicaciones (FCC) ha reservado dos frecuencias para la utilización del calentamiento por energía microondas para fines industriales, científicos y médicos. Estas dos frecuencias son: 2,45 GHz y 915 MHz (Ohlsson y Bengtsson, 2001). Los hornos microondas utilizados, tanto para usos domésticos como industriales, generalmente operan a una frecuencia de 2,45 MHz, que corresponde a una longitud de onda de 12,2 cm y a una energía de $1,02 \times 10^{-5}$ eV.

Por otra parte, es muy importante saber que la radiación microondas no es una forma de calor, sino que es una forma de energía que se manifiesta en forma de calor a través de su interacción con los materiales. Para la conversión de esta forma de energía existen varios mecanismos (Schiffmann, 2015). Además, es muy importante tener presente que todos los materiales no se pueden calentar rápidamente mediante energía microondas, debido a que ellos interactúan de diferente forma con los campos electromagnéticos. En este sentido, los materiales, de acuerdo a la forma en que interactúan con los campos electromagnéticos, se clasifican en cuatro grupos: conductores, aislantes, absorbentes y compuestos magnéticos (Schiffmann, 2015). En la Tabla 5.1 se muestran las características generales de cada uno de ellos.

Como se puede observar en ella, en el grupo de materiales absorbentes se encuentran los materiales que absorben la radiación microondas; a estos materiales se les denomina materiales dieléctricos, por ello, al calentamiento con energía microondas también se le conoce como calentamiento dieléctrico.

Tabla 5.1. Clasificación y características de los materiales de acuerdo a su interacción con las ondas electromagnéticas (Schiffmann, 2015).

Tipo de material	Interacción con las ondas electromagnéticas
Conductores	Son materiales con electrones libres, como los metales, que reflejan las ondas electromagnéticas. Se utilizan para contener y dirigir las ondas electromagnéticas en los aplicadores y guías de onda.
Aislantes	Son materiales que no conducen la energía eléctrica, tales como el vidrio, la cerámica, y el aire. Actúan como aislantes, que reflejan y absorben las ondas electromagnéticas en una proporción muy poco significativa y principalmente las transmiten (son transparentes a las ondas electromagnéticas). Son útiles para soportar o contener los materiales que se van a calentar y pueden tomar la forma de cintas transportadoras, bandejas de soporte, platos, etc.
Absorbentes	Son materiales que absorben la energía electromagnética y la convierten en calor. Por ejemplo, el agua, aceites, la madera y otros materiales que contienen humedad
Compuestos magnéticos	Son materiales, tales como ferritas, que interactúan con el componente magnético de la onda electromagnética y debido a ello se calientan. Se utilizan como blindaje o dispositivos que impiden la fuga de energía electromagnética.

Las propiedades que determinan si un material se puede calentar con éxito mediante energía microondas son sus propiedades dieléctricas, tales como: la constante dieléctrica relativa (ϵ'), tangente de pérdida o factor de disipación ($\tan \delta$) y el factor de pérdida (ϵ'') (Schiffmann, 2015). Por ello, el calentamiento con energía microondas resulta más útil y atractivo para los materiales que presentan excelentes propiedades dieléctricas. Estos materiales deben ser capaces de absorber la energía microondas y convertirla en calor, de una forma muy eficiente.

El mecanismo y la dirección de la transferencia de calor del calentamiento con energía microondas difieren de forma significativa con los métodos de calentamiento convencionales con los que tradicionalmente se realiza este proceso.

En los métodos convencionales de calentamiento, el material se calienta mediante una fuente externa de calor (desde el exterior del material a calentar), y el calor se transmite desde la superficie exterior del material hacia su interior. Por ello, estos métodos dependen del lento proceso de esta transferencia de calor. Este proceso es controlado por la diferencia de temperatura existente entre la temperatura de la superficie externa del material (de mayor temperatura) y la temperatura en su interior (de más baja temperatura).

Por el contrario, el calentamiento por microondas se basa en la rápida polarización y despolarización de grupos cargados cuando el material se somete a un campo de microondas, lo que resulta en una generación de calor simultánea en su interior. Por ello, el calentamiento con energía microondas es un calentamiento volumétrico, en el que el campo electromagnético interactúa con el material como un todo.

El calentamiento se produce casi instantáneamente y puede ser muy rápido, aunque necesariamente no tiene por qué serlo. La alta velocidad a la que se puede realizar este proceso constituye una de las ventajas del calentamiento con energía microondas y, debido a ello, es posible lograr en segundos, minutos o horas lo que podría tardar minutos, horas o días, con los métodos de calentamiento convencional. No obstante, el calentamiento también se puede realizar a una velocidad tan baja como se requiera.

Los parámetros que controlan el proceso de calentamiento con energía microondas son: la masa de material a calentar, su calor específico y propiedades dieléctricas, la geometría, los mecanismos de pérdida de calor, la eficiencia, la potencia generada en el material así como la potencia de salida del horno microondas. La velocidad de calentamiento del proceso es directamente proporcional a la potencia de salida del horno microondas. En la Tabla 5.2 se resumen las ventajas que presenta el calentamiento mediante energía microondas con respecto a los métodos convencionales de calentamiento.

Tabla 5.2. Ventajas del calentamiento con energía microondas (Schiffmann, 2015; Rattanadecho y Makul, 2016).

Ventajas	Debido a:
Mayor velocidad de calentamiento y menores tiempo de procesamiento	Al calentamiento volumétrico y a la interacción directa del campo electromagnético que interactúa con el material a calentar.
Calentamiento uniforme del material	Que, generalmente, el efecto del calentamiento volumétrico produce un calentamiento más uniforme, evitando los grandes gradientes de temperatura que se producen en sistemas de calentamiento convencionales.
Mayor eficiencia energética	Que la energía interactúa directamente sobre el material a calentar y que no hay que calentar el aire, el horno o ninguna otra parte. Además, no existe una fuente de energía a alta temperatura ni hay que enfriar una
Mejor, más rápido, preciso y eficiente control del calentamiento	Al carácter instantáneo del encendido y apagado del calentamiento y la capacidad para cambiar el grado de calentamiento mediante el control de la potencia de salida del generador.
Menor requerimiento de espacio	Que las velocidades de calentamiento son más altas
Calentamiento selectivo	Que el campo electromagnético generalmente interactúa con el disolvente y no con el sustrato. Por ello, el agua (humedad) contenida en el material es la que se calienta y se elimina, mientras que el sustrato se calienta principalmente por conducción.
Se puede mejorar la calidad de los productos	Que no se producen altas temperaturas en la superficie de los productos a calentar, evitándose el recalentamiento de la superficie y el de endurecimiento del producto, que son comunes con los métodos convencionales de calentamiento. Esto puede contribuir a un menor rechazo de los productos.
Se pueden obtener efectos químicos y físicos favorables	Que muchas reacciones químicas y físicas se favorecen por el calor generado por este método beneficiando los procesos de secado, fusión, desnaturalización de las proteínas, la gelatinización del almidón, etc.
Proceso de calentamiento limpio	Que no genera residuos secundarios

5.2. Generalidades sobre el proceso de secado de sólidos

El secado es, posiblemente, la más antigua, común y diversa de las operaciones unitarias de la ingeniería química. El secado de sólidos consiste en la operación de separación, total o parcial, del líquido que lo acompaña, con el objetivo de reducir el contenido del mismo hasta un valor aceptable (McCabe *et al.*, 1998). En la práctica del secado industrial el líquido a separar es, generalmente, el agua, aunque puede ser otro solvente (Richardson *et al.*, 2002).

El secado es una operación esencial en muchas industrias, tales como la química, agrícola, biotecnológica, alimenticia, de polímeros, cerámica, farmacéutica, pulpa y papel, procesamiento de minerales e industrias de transformación de la madera (Mujumdar, 2015). A menudo, el secado es la operación final de una serie de operaciones que se desarrollan en el proceso de fabricación de un determinado producto y se realiza inmediatamente antes de su envasado y envío (Richardson *et al.*, 2002). Sin embargo, en algunos casos, el secado es una parte esencial del proceso de fabricación, como por ejemplo en la fabricación de papel. En la mayoría de las industrias de proceso, el secado se lleva a cabo por una o más de las siguientes razones (Richardson *et al.*, 2002; Mujumdar, 2015).

Para:

- Reducir el coste de transportación de los productos.
- Hacer un material más adecuado para su manipulación.
- Proporcionar propiedades definidas.
- Eliminar la humedad, con el fin de evitar la corrosión.
- Mejorar la conservación y el almacenamiento de los productos.
- Lograr la calidad deseada del producto final.

En este sentido, es necesario tener en cuenta que en muchos procesos un secado inadecuado puede conducir a un daño irreversible en la calidad del producto y, por lo tanto, que sea un producto no vendible (Mujumdar, 2015).

El agua u otros solventes presentes en los sólidos se pueden separar de los mismos a través de procesos térmicos, por evaporación, o por medio de procesos mecánicos, mediante la utilización de prensas o centrífugas. La eliminación de los líquidos mediante la utilización de métodos mecánicos resulta, de forma general, más económica que hacerlo por métodos térmicos; por ello se recomienda reducir el contenido de humedad del sólido, en la medida de lo posible, antes de entrar al secador (McCabe *et al.*, 1998).

En general, casi todos los procesos de secado implican la eliminación de agua por evaporación, lo que requiere la adición de calor procedente de una determinada fuente de energía, con la excepción del secado parcial de un material por compresión en una prensa o la eliminación de agua por adsorción (Richardson *et al.*, 2002).

En la práctica del secado industrial es frecuente encontrar que los productos que se requieren secar en ocasiones pueden soportar altas temperaturas, mientras que en otras solo pueden tolerar temperaturas moderadas o bajas (McCabe *et al.*, 1998).

Estas diferencias en los requerimientos del proceso de secado de los diferentes productos traen consigo que en el mercado se encuentren más de 100 tipos distintos de secadores y que se hayan reportado más de 400 tipos (Mujumdar, 2015). Las diferencias entre ellos consisten, fundamentalmente, en la forma en la que se transmite el calor hacia el producto a secar y en la que se mueven los sólidos a través de la zona de secado (McCabe *et al.*, 1998).

En la Tabla 5.3 se resume el rango de variación de los principales parámetros de operación del proceso de secado de sólidos. Es muy importante tener en cuenta los mismos, tanto para el diseño de un nuevo secador como para el análisis y evaluación de un secador existente, así como para la selección de un secador disponible en el mercado.

Tabla 5.3. Principales parámetros de operación del proceso de secado de sólidos (Mujumdar, 2015).

Parámetros	Rango de variación
Tamaño	Desde decenas de micras hasta centímetros (de espesor o profundidad)
Porosidad	0 – 99,9%
Tiempo de secado	De 0,25 s (secado de tejido papel) a 5 meses (para ciertas especies de madera dura)
Capacidad de producción	De 0,10 kg/h a 100 t/h
Velocidad	De 0 (estacionaria) a 2.000 m/min (papel de seda)
Temperatura de secado	Desde temperaturas inferiores al punto triple a temperaturas superiores al punto crítico del líquido
Presión de operación	Desde una fracción de milibares a 25 atm
Suministro de calor	Puede ser transmitido de forma continua o intermitente por convección, conducción, radiación, o campos electromagnéticos.

5.2.1 Contenido de humedad en los sólidos

La humedad en los sólidos puede estar presente en dos formas: ligada y no ligada (Treybal, 1980; McCabe *et al.*, 1998; Mujumdar, 2015). En la Tabla 5.4 se muestran las definiciones de ambos tipos de humedad, dadas por diferentes investigadores.

La humedad contenida en un sólido húmedo ejerce una presión de vapor, cuya magnitud depende de la naturaleza de la humedad, la naturaleza del sólido, y la temperatura (Treybal, 1980; Mujumdar, 2015).

Tabla 5.4. Definiciones de los diferentes tipos de humedad.

Humedad	Definición
Ligada	Se refiere a la humedad (agua) retenida en el sólido en los capilares, como una solución en las estructuras celulares o dentro del mismo; o adsorbida, química o físicamente, sobre la superficie del sólido (Richardson <i>et al.</i> , 2002; Mujumdar, 2015). La misma ejerce una presión de vapor en el equilibrio menor que la del líquido puro (agua libre) a la misma temperatura (Treybal, 1980; McCabe <i>et al.</i> , 1998; Richardson <i>et al.</i> , 2002; Mujumdar, 2015).
No ligada	Se refiere a la humedad contenida en una sustancia que ejerce una presión de vapor en el equilibrio igual a la del líquido puro a la misma temperatura (Treybal, 1980). Es la humedad en exceso de la humedad ligada
En equilibrio	Es la humedad en exceso del contenido de humedad de equilibrio correspondiente a la humedad de saturación (Mujumdar, 2015). Todo el contenido de humedad de un material no higroscópico es la humedad no ligada. Es el contenido de humedad de una sustancia que está en equilibrio con una presión parcial del vapor dada (Treybal, 1980).
Libre	La porción de agua del sólido húmedo que no puede ser separada por el aire que entra, debido a la humedad de éste, recibe el nombre de humedad de equilibrio (McCabe <i>et al.</i> , 1998). Es la humedad contenida por una sustancia en exceso de la humedad en el equilibrio: $X - X^*$ (Treybal, 1980) Es la diferencia entre el contenido total de agua del sólido y el contenido de agua en el equilibrio (McCabe <i>et al.</i> , 1998). Es el agua que está en exceso del contenido de humedad de equilibrio (Richardson <i>et al.</i> , 2002). Es el contenido de humedad removible a una temperatura dada y puede incluir tanto la humedad ligada como la no ligada (Mujumdar, 2015).

Cuando un sólido húmedo se pone en contacto con un suministro continuo de gas, que tiene una temperatura y humedad dada, el sólido pierde humedad hasta que la presión de vapor de la humedad en el sólido es igual a la presión parcial del vapor en el gas. Cuando esto sucede el sólido y el gas están en equilibrio, y al contenido de humedad del sólido se le llama **contenido de humedad de equilibrio** en las condiciones existentes (Mujumdar, 2015). En la Tabla 5.4 se pueden consultar otras definiciones dadas por otros autores. Un mayor tiempo de exposición del sólido al gas no origina ninguna pérdida de humedad adicional. No obstante, el contenido de humedad del sólido se puede reducir aún más mediante su exposición a un flujo de aire con una humedad relativa más baja (Mujumdar, 2015).

El contenido de humedad de equilibrio de un sólido varía ampliamente con el contenido de humedad y la temperatura del aire (Richardson *et al.*, 2002). Por ejemplo, un sólido no poroso e insoluble, tal como la arena o el caolín (arcilla de china), tiene un contenido de humedad de equilibrio de aproximadamente cero para un amplio rango de humedades y temperaturas (Richardson *et al.*, 2002). Sin embargo, muchos materiales orgánicos, como la madera, los textiles y el cuero, muestran grandes variaciones de la humedad de equilibrio (Richardson *et al.*, 2002).

Los sólidos, de acuerdo a su capacidad para absorber humedad, se clasifican en los tres grupos que se muestran en la Tabla 5.5, en la que se exponen, además, ejemplos de cada uno de ellos y los criterios que se utilizan para definirlos.

Tabla 5.5. Clasificación de los sólidos, de acuerdo a su capacidad para absorber la humedad (Mujumdar, 2015).

Tipo de sólidos	Ejemplos	Criterios para definirlos
	Arena	
Medios capilares poroso no higroscópicos	Minerales triturados Cristales no higroscópicos Polímeros	<ul style="list-style-type: none"> • Existe un espacio de poros claramente reconocible. • El espacio de los poros se llena con líquido si el medio capilar-poroso está completamente saturado • Se llena de aire cuando el medio está completamente seco • La cantidad de humedad ligada físicamente es poco significativa; es decir, el material no es higroscópico. • El producto no se encoge durante el secado.
	Algunas cerámicas	
Medios porosos higroscópicos	Arcilla, tamices moleculares, madera y textiles.	
	Madera	<ul style="list-style-type: none"> • Existe un espacio de poros claramente reconocible.
• Medios capilares poroso higroscópicos (microporos y macroporos)	Arcilla	<ul style="list-style-type: none"> • Existe una gran cantidad de líquido ligado físicamente.
	Textiles	<ul style="list-style-type: none"> • La contracción (encogimiento) del sólido se produce en las etapas iniciales de su proceso de secado.
	Gel de sílice	
	alúmina	
	zeolita	
	Jabón	
Medios coloidales no porosos	Pegamento	<ul style="list-style-type: none"> • No existe un espacio poroso (la evaporación puede tener lugar sólo en el superficie).
	Algunos polímeros (nylons)	<ul style="list-style-type: none"> • Todo el líquido está físicamente ligado.
	Diversos productos alimenticios	

Un sólido húmedo, generalmente, está hinchado en comparación a cuando está seco y su volumen cambia durante el proceso de secado. Por estos motivos no resulta conveniente expresar el contenido de humedad de los mismos en términos de volumen (Mujumdar, 2015). Por ello, el contenido de humedad de un sólido se expresa, generalmente, como el contenido de humedad, o el porcentaje de humedad, por masa de material seco en el sólido, X (Richardson *et al.*, 2002; Mujumdar, 2015).

$$X = \frac{\text{kg humedad}}{\text{kg sólido seco}} \quad (5.1)$$

X: Contenido de humedad en base seca (kg agua / kg sólido seco).

No obstante, en ocasiones, el contenido de humedad se expresa sobre una base húmeda W (Richardson *et al.*, 2002; Mujumdar, 2015), que es la relación de la humedad del sólido en base a la masa total del material húmedo (Mujumdar, 2015).

$$W = \left(\frac{\text{kg humedad}}{\text{kg sólido húmedo}} \right) \quad (5.2)$$

$$W = \left(\frac{\text{kg humedad}}{\text{kg sólido seco} + \text{kg humedad}} \right) \quad (5.3)$$

W: Contenido de humedad en base húmeda (kg agua / kg sólido húmedo).

O en porcentaje:

$$W(\%) = \left(\frac{\text{kg humedad}}{\text{kg sólido húmedo}} \right) * 100 \quad (5.4)$$

W(%): Contenido de humedad en base húmeda (%).

Ambos contenidos de humedad se relacionan a través de la siguiente expresión (Mujumdar, 2015):

$$X = \frac{W}{(1 - W)} \quad (5.5)$$

5.2.2. Mecanismo de secado

La humedad no ligada en los sólidos se puede eliminar mediante dos métodos diferentes: por evaporación o por vaporización (Mujumdar, 2015).

El proceso de secado de los sólidos por evaporación se puede considerar como dos procesos que se realizan de forma simultánea: un proceso de transferencia de calor, en el que el calor se transfiere al sólido húmedo con el fin de evaporar el líquido, y un proceso de transferencia de masa, en el cual el líquido o vapor se mueve dentro del sólido y el vapor sale de la superficie sólida (Brammer y Bridgwater, 1999). Estos procesos se representan en la Figura 5.1.

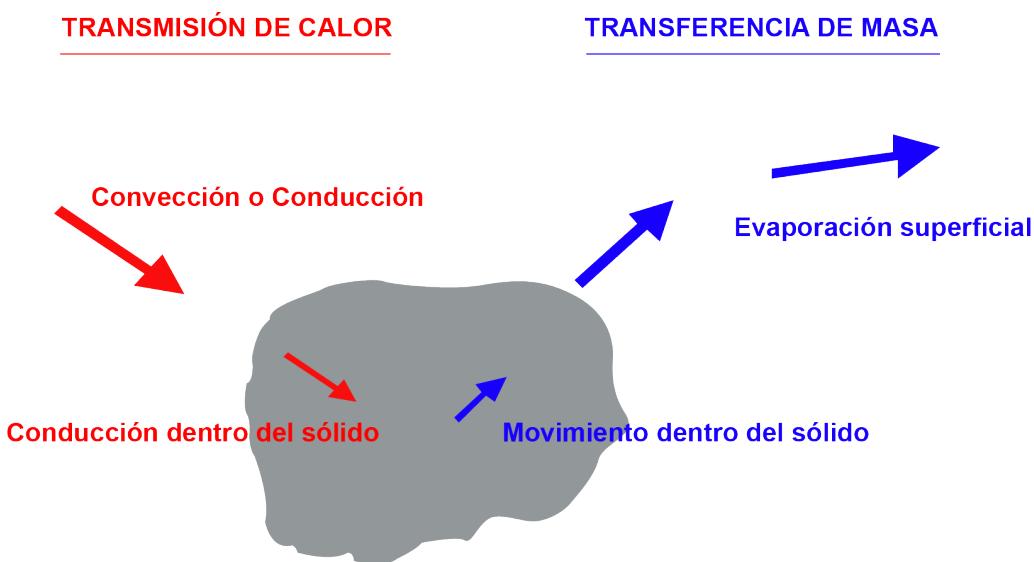


Figura 5.1. Procesos que intervienen en el secado de sólidos por evaporación (Brammer y Bridgwater, 1999).

Como se puede observar en la Figura 5.1 los procesos de transferencia de calor y de masa que se producen en el proceso de secado de un sólido tienen direcciones diferentes. Cuando se utilizan los métodos de secado convencionales, la humedad que contiene el producto a secar se evapora desde su superficie externa, mientras que el agua (humedad) contenida en su interior se difunde lentamente hacia la superficie externa (Ver Figura 5.1).

El potencial para el proceso de transferencia de calor es el gradiente de temperatura existente entre la temperatura de la superficie externa y la existente en el interior de la partícula, lo que origina la transferencia de calor hacia el interior del material; mientras que el potencial para la transferencia de masa es el gradiente de concentración de masa existente entre el interior de la partícula húmeda y la superficie externa más seca. Este último proceso, por lo general, es un proceso lento, que está limitado por la velocidad de la difusión, y que requiere de altas temperaturas externas para generar la diferencia de temperatura requerida.

La eliminación de la humedad por evaporación se produce cuando se iguala la presión de vapor de la humedad contenida en la superficie del sólido con la presión atmosférica (Mujumdar, 2015). Para alcanzar esta igualdad es necesario aumentar la temperatura de la humedad hasta su temperatura de ebullición (Mujumdar, 2015).

Cuando los productos a secar son sensibles a altas temperaturas, como es el caso de las semillas agrícolas y de los productos hortofrutícolas, que solo pueden tolerar bajas temperaturas, entonces la temperatura a la que se produce la evaporación de la humedad (punto de ebullición) se puede disminuir mediante la disminución de la presión por debajo de la presión atmosférica. A este método de evaporación de la humedad se denomina “**evaporación al vacío**” (Mujumdar, 2015).

Otro método de eliminación de la humedad de los sólidos por evaporación es el conocido como “**secado por congelación**” o “**secado criogénico**”. Este método consiste en disminuir la presión por debajo del punto triple, donde la fase líquida no puede existir, congelar la humedad del producto y eliminarla por sublimación, o sea, por el paso del hielo a vapor mediante la adición de calor (Mujumdar, 2015).

Por otra parte, la eliminación de la humedad por vaporización se lleva a cabo por convección, al pasar una corriente de aire caliente sobre el producto a secar. Cuando esto sucede, la humedad del producto se transfiere al aire y es arrastrada por él, lo que origina una disminución de su temperatura (Mujumdar, 2015). En este caso la presión de vapor de saturación de la humedad sobre el sólido es menor que la presión atmosférica.

5.2.3. El medio de calentamiento o secado

El medio de secado se refiere al medio gaseoso que rodea al producto a secar. Dicho medio puede ser un vapor puro, por ejemplo el vapor de agua, o una mezcla de vapor y un gas no condensable, tal como el aire o los productos de la combustión (Brammer y Bridgwater, 1999). El medio de calentamiento que se puede utilizar en los secaderos puede variar de acuerdo a las demandas de proceso y a la disponibilidad de las corrientes en la instalación de secado (Nikolopoulos *et al.*, 2015).

5.2.4. Curvas de secado

El conocimiento de las características del proceso de secado de un sólido es muy importante, tanto para la selección del tipo de secador más adecuado para realizar este proceso como para el diseño y el dimensionamiento de un secador. Además, para realizar estas tareas también se requiere conocer las características de manejo de sólidos, la humedad de equilibrio del sólido, la sensibilidad del material a la temperatura, así como los límites de temperatura que se pueden alcanzar con una fuente de calor en particular (Mujumdar, 2015).

El comportamiento de los sólidos durante el proceso de secado se puede caracterizar mediante la medición de la pérdida de humedad del sólido como una función del tiempo. Para ello, los métodos que se utilizan son la diferencia de humedad, y el pesaje continuo o intermitente (Mujumdar, 2015). Cada material posee una curva representativa que describe las características de secado de ese material en condiciones específicas de temperatura, velocidad y presión (Ver Figura 5.2). Dicha curva se denomina **curva de secado** y se obtiene al representar la velocidad de pérdida de masa (humedad) en función del tiempo, para una muestra del material expuesto al medio de secado en condiciones controladas y constantes (Brammer y Bridgwater, 1999; Mujumdar, 2015). La forma de la curva y los valores que representan la velocidad de secado dependen de la velocidad del medio de secado, la temperatura del medio de calentamiento, la distribución del tamaño de partículas, y las características de la estructura de las partículas, tales como el tamaño y la distribución del tamaño de poros (Nikolopoulos *et al.*, 2015).

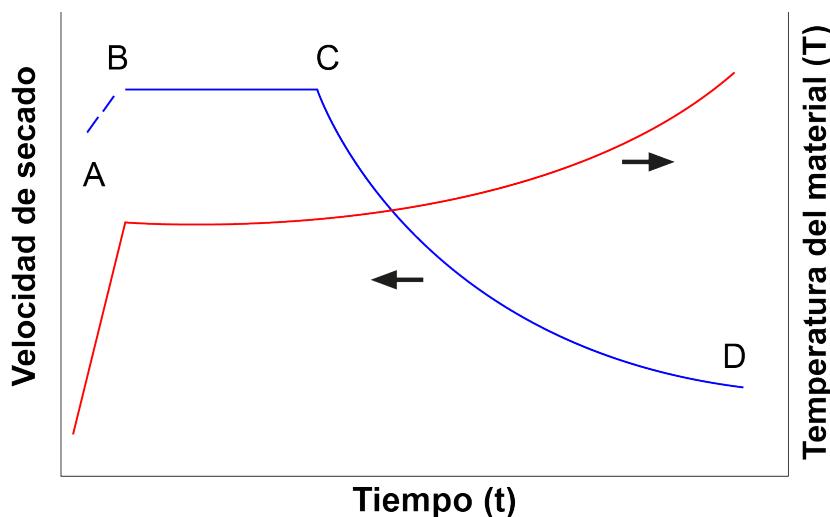


Figura 5.2. Curva de secado de un sólido húmedo (Brammer y Bridgwater, 1999).

Cómo se puede observar en la Figura 5.2, en la curva de secado existe un período inicial (tramo A – B) en el que se produce un calentamiento del material a secar y un aumento de la velocidad de secado (Brammer y Bridgwater, 1999). A este período le sigue otro en el que la velocidad de secado se mantiene constante (tramo B – C), denominado como **período de velocidad constante**, durante el cual la difusión del agua a través del sólido es lo suficientemente rápida para mantener las condiciones saturadas en su superficie (Brammer y Bridgwater, 1999). Por último, durante su etapa final, la difusión interna de agua no puede mantener las condiciones de saturación en la superficie de la partícula y comienza un período que se caracteriza por una disminución de la velocidad de secado (tramo C – D), conocido como **período de velocidad decreciente** (Brammer y Bridgwater, 1999). Este último período, a menudo, se divide en un período durante el cual la superficie del material está parcialmente húmeda y ningún mecanismo domina por completo; seguido por un período en el que la superficie del material está completamente seca y la difusión del agua a través del sólido es el mecanismo controlante de la velocidad de secado (Brammer y Bridgwater, 1999).

Las velocidades de secado son muy difíciles de predecir para un determinado producto, sobre todo durante el período de velocidad decreciente (C – D); y para determinarlas se requieren, por lo general, de métodos experimentales en condiciones controladas (Brammer y Bridgwater, 1999).

El **contenido crítico de humedad** constituye una de las variables clave que hay que determinar. Éste se define como el contenido de humedad a la que finaliza el período de secado a velocidad constante y comienza el período de velocidad de secado decreciente (Brammer y Bridgwater, 1999). El contenido crítico de humedad depende de varios parámetros, tales como la estructura y el espesor del material, y el contenido inicial de humedad (Brammer y Bridgwater, 1999).

Resulta evidente que el secado a bajos niveles de humedad implica un mayor tiempo de secado y, por lo tanto, un mayor tamaño del equipo para alcanzar el nivel de humedad final deseado, con el consiguiente incremento del costo capital del secador (Brammer y Bridgwater, 1999). Por ello, el secado de los productos más allá de un límite predefinido se debe evitar, debido a que un mayor tiempo de secado requiere de instalaciones industriales muy grandes y con un alto consumo energético (Brammer y Bridgwater, 1999; Nikolopoulos *et al.*, 2015).

5.3. Fundamentos del secado asistido con energía microondas

El secado asistido con energía microondas ha surgido y se ha desarrollado como un método alternativo a los métodos convencionales de secado, debido a todas las ventajas que ofrece, y en la actualidad se utiliza en muchos procesos industriales para el secado de diversos materiales y productos.

5.3.1. Mecanismo de secado con energía microondas

El mecanismo de secado y la dirección de la transferencia de calor cuando se utiliza la energía microondas difieren, de forma significativa, de los métodos convencionales de secado analizados en el Apartado 5.2.2.

A diferencia de lo que sucede en los métodos de secado convencionales, en los sistemas de secado que utilizan energía microondas, debido a la generación de calor interna, la transferencia de masa se debe principalmente al gradiente de presión total establecido, debido a la rápida generación de vapor dentro del material. La mayor parte de la humedad se vaporiza antes de salir de la muestra.

Si el contenido inicial de humedad del producto a secar es muy alto y la presión dentro de él se eleva rápidamente, el líquido se puede eliminar de la muestra bajo la influencia de un gradiente de presión total. Cuanto mayor sea la humedad inicial del producto a secar, mayor es la influencia del gradiente de presión en la eliminación de masa total. Por lo tanto, existe, una especie de acción de bombeo, que fuerza al líquido hacia la superficie, por lo general en forma de vapor. Esto origina un secado muy rápido, sin la necesidad de recalentar la atmósfera ni causar el endurecimiento u otros fenómenos de sobrecalentamiento en la superficie.

5.3.2. Ventajas del secado con energía microondas

Un aspecto que ha despertado un gran interés en la utilización del secado con energía microondas es la mejora en la eficiencia energética que se puede alcanzar con su uso. El ahorro de energía que se logra en estos sistemas se debe, fundamentalmente, a: las velocidades de secado más altas, la interacción directa de la energía con el disolvente, las temperaturas de secado más bajas y a las menores pérdidas de calor que se producen en ellos (Schiffmann, 2015).

Otra de las ventajas que se le atribuye al uso de la energía de microondas es que con su utilización se puede disminuir la temperatura de secado para varios materiales dieléctricos, reduciendo de esta forma la incidencia de las imperfecciones de secado, en comparación con los métodos convencionales de secado (Rattanadecho y Makul, 2016).

En la Tabla 5.6. se recogen las principales ventajas que se le atribuyen al secado con energía microondas así como las causas que las originan.

Tabla 5.6. Ventajas del secado con energía microondas (Schiffmann, 2015; Rattanadecho y Makul 2016).

Ventajas	Debido a:
Mayor eficiencia energética	Que, en la mayoría de los casos, la energía interactúa con el disolvente y no con el sustrato.
No Destructivos	Que el secado se puede realizar a bajas temperaturas; no hay necesidad para mantener altas temperaturas en la superficie, lo que permite disminuir los gradientes térmicos.
Reducción de la migración	Que el solvente, generalmente, se elimina en forma de vapor, por lo que no arrastra otros materiales a la superficie.
Nivelación de efectos	La interacción tiende hacia las zonas más húmedas.
Velocidad	Los tiempos de secado se pueden disminuir en un 50% o más.
Uniformidad de secado	Mediante una combinación de perfiles térmicos más uniformes y a la nivelación.
Sistemas con cintas transportadoras	Que requieren menos espacio y una manipulación reducida
Mejora la calidad del producto, en algunos casos	Elimina el endurecimiento, las tensiones internas y otros problemas.

5.3.3. Desventajas del secado con energía microondas

A pesar de todas las ventajas que se obtienen al realizar el proceso de secado con energía microondas, analizadas anteriormente, algunos investigadores (Zhang *et al.*, 2006; Schiffmann, 2015; Wray y Ramaswamy, 2015; Rattanadecho y Makul 2016) le atribuyen varias desventajas que, según argumentan, limitan su aplicación en solitario a dicho proceso.

Una de las principales desventajas que se le imputa al proceso de secado con energía microondas es la no uniformidad inherente del campo electromagnético dentro de una cavidad microondas (Zhang *et al.*, 2006; Rattanadecho y Makul, 2016), lo que origina una distribución de temperatura no uniforme (Wray y Ramaswamy, 2015). El patrón de onda existente dentro de la cavidad de microondas puede producir puntos calientes en la muestra, lo que origina que la misma se caliente rápidamente a temperaturas inaceptables, trayendo consigo daños, como su carbonización (Wray y Ramaswamy, 2015). Debido a ello, los productos a secar deben estar en constante movimiento dentro de la cavidad para evitar puntos calientes (Zhang *et al.*, 2006). Además, la temperatura del producto puede aumentar hasta valores que pueden causar que se quemé, debido a la limitada cantidad de agua existente durante la etapa final del proceso de secado (Zhang *et al.*, 2006). Así, la temperatura del producto final durante el proceso de secado con energía microondas resulta difícil de controlar en comparación con los métodos de secado con aire caliente, en los que la temperatura del producto a secar nunca es mayor que la temperatura del aire (Zhang *et al.*, 2006).

Por otra parte, el calentamiento demasiado rápido también puede afectar la calidad del producto a secar (Schiffmann, 2015). Por ello, se debe tener mucho cuidado de no calentar muy rápido los materiales porque se pueden quemar, dañar o secar tan rápido que el vapor de agua u otros vapores no tengan el tiempo necesario para que puedan escapar con la suficiente rapidez, lo que origina un incremento de la presión interna, que puede conducir a la ruptura de la pieza o a una explosión (Schiffmann, 2015).

Otra de las desventajas que se le atribuye a este tipo de secado es la profundidad de penetración de la energía microondas en los productos a secar (Zhang *et al.*, 2006). La profundidad de penetración, aunque no es una propiedad del material a secar sino una consecuencia de varias de sus propiedades, es de gran importancia en los procesos de calentamiento y secado con energía microondas. Como se ha explicado anteriormente, el calentamiento electromagnético es un calentamiento volumétrico, por lo que resulta muy importante que la energía microondas penetre tan profundamente como sea posible en el material a secar; y si no lo hace, el calentamiento se limita a la superficie, produciéndose solamente un calentamiento superficial (Schiffmann, 2015). La profundidad de penetración de la energía microondas en el material depende de los siguientes parámetros: la longitud de onda, la constante dieléctrica del material y del factor de pérdida (Schiffmann, 2015). En los materiales con altas constantes dieléctricas y factores de pérdida se producen menores profundidades de penetración que los que tienen valores más bajos (Schiffmann, 2015). Además, la profundidad de penetración se ve afectada en gran medida por la longitud de onda y, por tanto, por la frecuencia del campo aplicado. Al aumentar la frecuencia del campo electromagnético aplicado disminuye la profundidad de penetración de la energía microondas en el material (Schiffmann, 2015). Por ello, la profundidad de penetración que se obtiene en los materiales que son secados en hornos microondas que operan a una frecuencia de 915 MHz es mayor que la que se obtiene en los microondas que trabajan a 2,45 GHz (Schiffmann, 2015).

Los daños de la calidad o las posibles variaciones indeseables de la textura de los alimentos, debido al transporte de masa demasiado rápido, originado por la potencia de los microondas, han sido señalados como otra de las desventajas atribuidas al secado con energía microondas (Zhang *et al.*, 2006). Sin embargo, esto puede o no constituir una limitación, porque depende de los parámetros de calidad deseados en los productos finales.

Debido a todas las desventajas analizadas anteriormente, que pueden limitar la aplicación en solitario del calentamiento con microondas en el proceso de secado, algunos investigadores (Zhang *et al.*, 2006; Schiffmann, 2015; Wray y Ramaswamy, 2015; Rattanadecho y Makul, 2016) recomiendan combinar el secado con energía microondas con los métodos de aire caliente. Esto se debe a que, por lo general, mejora la eficiencia y la economía del proceso de secado.

El aire caliente es relativamente eficiente para la eliminación del agua libre, que está en o cerca de la superficie externa, mientras que la acción de bombeo que se produce en el secado con energía microondas constituye una manera eficiente para la eliminación del agua libre que se encuentra en la superficie interna, así como del agua ligada a la estructura del material. Al combinar estos métodos correctamente, es posible obtener los beneficios de cada uno, maximizar la eficiencia y bajar los costos de secado (Schiffmann, 2015).

5.4. Aplicaciones industriales del calentamiento y secado con energía microondas

5.4.1. Aplicaciones industriales del calentamiento con energía microondas

El calentamiento con microondas, debido a las ventajas que tiene, ha encontrado muchas aplicaciones en diferentes sectores, tales como el doméstico, comercial, de la salud, científico e industrial. En la Tabla 5.7 se pueden apreciar algunas de las principales aplicaciones en las que ha sido utilizado a nivel industrial.

Tabla 5.7. Aplicaciones industriales del calentamiento con microondas.

Procesos y aplicaciones industriales	Fuente
Procesamiento de alimentos y productos agrícolas	Ohlsson y Bengtsson (2001) Venkatesh y Raghavan (2004). Chandrasekaran <i>et al.</i> , (2012) Kim <i>et al.</i> , (2012) Shaheen <i>et al.</i> , (2012)
Industrias agrícolas y forestales	Brodie (2012)
Procesamiento de minerales	Jones <i>et al.</i> , (2002), Chandrasekaran <i>et al.</i> , (2012), Koleini y Barani (2012)
Procesamiento de materiales cerámicos, polímeros, materiales compuestos y metales	Thostenson y Chou (1999) Chandrasekaran <i>et al.</i> , (2012)
Procesos en los que intervienen materiales carbonosos	Menéndez <i>et al.</i> , (2010)
Cemento y concreto	Makul <i>et al.</i> , (2014)
Tratamiento de residuos, mejoramiento de suelos contaminados y aplicaciones medioambientales	Jones <i>et al.</i> , (2002) Chandrasekaran <i>et al.</i> , (2012) Kim <i>et al.</i> , (2012)
Procesamiento del vidrio	Clark <i>et al.</i> , (2000) Chandrasekaran <i>et al.</i> , (2012)
Procesamiento de materiales	CMF (1993) Kim <i>et al.</i> , (2012)
Procesos de fabricación	CMF (1993) Kim <i>et al.</i> , (2012)
Sistema de reacción química	Chandrasekaran <i>et al.</i> , (2012)
Intensificación de los procesos de desorción	Cherbanski y Molga (2009)
Aplicaciones biomédicas	Chandrasekaran <i>et al.</i> , (2012)
Aplicaciones de biomateriales	Chandrasekaran <i>et al.</i> , (2012)
Aplicaciones no térmicas	Chandrasekaran <i>et al.</i> , (2012)

5.4.2. Aplicaciones industriales del secado con energía microondas

El secado mediante energía microondas, como una de las aplicaciones del calentamiento con microondas, también ha encontrado diversas aplicaciones en sectores tales como el científico e industrial. En la Tabla 5.8 se pueden apreciar algunas de las numerosas industrias que utilizan la tecnología microondas en sus procesos de secado.

Tabla 5.8. Aplicaciones industriales del secado con energía microondas.

Industria	Para el secado de:	Fuente
Madera	Chapas en el proceso de fabricación de madera contrachapada	Schiffmann (2015)
	Partes de los muebles, en la fabricación de muebles	
	Madera para bates de béisbol	
Textil	Paquetes de textiles, madejas, ovillos, las tapas y material suelto	Schiffmann (2015)
Papel	Tintas de impresión, adhesivos y materiales de revestimiento y papel.	Schiffmann (2015)
Alimenticia	Pasta, cebollas, algas marinas y patatas fritas, concentrados de zumo de frutas, polvo de té, y enzimas.	Schiffmann (2015)
Análisis de laboratorio	Determinación de sólidos y el contenido de humedad	Schiffmann (2015)
Agrícola	Verduras como champiñones, cebollas y espárragos, secado de granos	Schiffmann (2015)
Farmacéutica	Píldoras	Schiffmann (2015)
	Revestimientos de plástico y papel. Incluidos en estos el secado de haluro de plata	Schiffmann (2015)
Cerámica	Pequeños accesorios de baño como de barras de colgar toallas y jaboneras	Schiffmann (2015)
Fundición	Secado y polimerización de los moldes de arena	Schiffmann (2015)
Carbón	Secado de carbones de bajo rango	Graham (2007), Nikolopoulos et al., (2015); Rao et al., (2015)

De las diferentes aplicaciones del secado industrial con energía microondas, mostradas en la Tabla 5.8, en este capítulo se hace especial énfasis en las investigaciones realizadas sobre las aplicaciones de esta tecnología en el secado de semillas y productos hortofrutícolas, dada la importancia que tiene la producción agrícola en Ecuador, país donde se pretende implementar esta técnica.

5.5. Secado de semillas con energía microondas

La provincia de Cotopaxi, en Ecuador, es una provincia eminentemente agrícola, por lo que la actividad en este sector constituye una de sus principales actividades económicas (GAD-Cotopaxi, 2015). Entre los principales cultivos de que se siembran en Cotopaxi se destacan los siguientes: maíz suave seco, cacao, maíz suave choclo, caña de azúcar, papa, cebada, banano, maíz duro seco, habas secas y plátano (GAD-Cotopaxi, 2015). La mayoría de ellos requieren de un proceso de secado para la conservación de semillas, el control de plagas y el aumento de la vida útil de los productos.

Por otra parte, la conservación de semillas, en Ecuador, no solo es importante desde un punto de vista agrícola, sino también como una estrategia para la conservación de la gran biodiversidad de especies vegetales silvestres que dispone el país (SENPLADES, 2013). Además, el gobierno ecuatoriano está fomentando el comercio de productos hortofrutícolas deshidratados en el país, tanto para su consumo interno como para la exportación, y para ello impulsó recientemente la creación del Consorcio Ecuatoriano de Frutas y Vegetales Deshidratados (Ecua-Dehyd) (SENPLADES, 2013). Ambos cuestiones son prioritarias para el Estado Ecuatoriano, tal y como se refleja en el Plan Nacional de Desarrollo 2013-2017 (Plan del Buen Vivir) (SENPLADES, 2013). En el primer caso para garantizar los derechos de la naturaleza (Objetivo 7 del Plan) y en el segundo para favorecer el cambio de la Matriz Productiva (Objetivo 10). Otro de los objetivos nacionales de desarrollo del Ecuador es asegurar la soberanía y eficiencia de los sectores estratégicos para la transformación industrial y tecnológica (Objetivo 11), en el que se contempla el cambio de la Matriz Energética.

Las técnicas de secado de semillas y productos hortofrutícolas, basadas en la tecnología microondas, tienen un gran potencial para contribuir al mejoramiento de la conservación de semillas, la calidad de los productos vegetales deshidratados y mejorar la eficiencia energética del proceso de secado.

Por todo lo anteriormente expuesto estos aspectos se analizan en los siguientes epígrafes.

5.5.1. La conservación de semillas

La importancia de la conservación de semillas radica en la posibilidad de disponer de este recurso en el tiempo.

En el contexto de Ecuador, las semillas son parte fundamental del patrimonio natural y su manejo está muy vinculado a los conocimientos y prácticas de pueblos y comunidades, que durante siglos han permitido el uso y preservación de distintas especies vegetales de interés agrícola.

Tradicionalmente, para el secado de semillas se ha empleado la técnica de secado natural al sol debido principalmente a su disponibilidad, abundancia y a que no se requiere ningún tipo de conocimiento especializado para su manejo. Sin embargo, este método de secado trae consigo algunas desventajas como son los tiempos de secado largos, la necesidad de disponer de espacios grandes y, principalmente, la dependencia de las condiciones climáticas que trae consigo un control insuficiente sobre el proceso de secado, lo que implica una disminución de la viabilidad de las semillas al estar expuestas a cambios bruscos de temperatura y humedad, a contaminantes ambientales, a plagas y a enfermedades.

Para evitar estos inconvenientes, se han desarrollado distintos métodos artificiales de secado, como la convección por aire caliente, cuyas técnicas y efectos sobre la calidad de la semilla pueden ser consultados en Barrozo y Mujumdar (2014), donde se recogen los principales aportes de distintos autores al respecto. Aunque estas técnicas reducen los tiempos de secado considerablemente, no se obtienen los resultados deseados en cuanto a la viabilidad de las semillas, debido principalmente a la falta de uniformidad de la temperatura en el proceso de secado. Es por ello que se requieren nuevas técnicas y enfoques que ayuden a solventar estos inconvenientes. En este sentido, la técnica microondas ofrece algunas ventajas como la disminución de los tiempos de secado y una mayor eficiencia energética. Por este motivo se ha incrementado recientemente el número de investigaciones con vistas a evaluar si esta técnica es eficaz para el proceso de secado de material vegetal. En este apartado analizaremos la técnica del secado en microondas y sus efectos en las propiedades de la semilla, en base a los distintos trabajos realizados, para evaluar su idoneidad en este proceso.

5.5.2. Algunas cuestiones clave sobre el secado de semillas

Los tres parámetros principales que se deben tener en cuenta en la conservación de semillas son: la capacidad de germinar (*viabilidad*), la capacidad para dar lugar a plantas sanas (*vigor*) y el tiempo que mantienen su viabilidad (*longevidad*) (Pérez-García, 2002).

Estos parámetros están influenciados tanto por factores internos como la genética de la propia semilla y el metabolismo de la propia especie, así como por factores externos como la humedad y la temperatura.

Las semillas sufren un proceso natural de deterioro desde el momento en que son separadas de la planta madre. Esto implica distintos procesos fisiológicos que abarcan desde la disminución de reservas, alteraciones del material genético y acumulación de metabolitos tóxicos que condicionan tanto la viabilidad como la longevidad de las semillas (Rajjou y Debeaujon, 2008). El secado supone un aumento de la longevidad de las semillas al disminuir los procesos que favorecen el deterioro de las mismas. Para conseguirlo, se debe actuar sobre dos factores principales: la humedad y la temperatura, tal y como estableció Harrington (1972), a través de sus postulados, más conocidos como reglas de Harrington y que establecen, en resumen, que la longevidad es inversamente proporcional a la temperatura de conservación y al contenido en humedad, considerando que una humedad por debajo del 3% o una temperatura baja producen una serie de cambios a nivel metabólico que aumentan el porcentaje de semillas inviables. Si bien es difícil establecer una regla general que pueda aplicarse a todas las semillas, se considera que un porcentaje de humedad en torno al 14-15% es el óptimo para el estado de conservación, tal y como se establece en el *Codex alimentarius* (OMS-FAO, 2007).

La temperatura, por su parte, influye sobre las enzimas involucradas en las reacciones bioquímicas que suceden durante el proceso de germinación. La actividad de estas enzimas se establece en un rango determinado de temperatura. Si la temperatura es muy alta, las enzimas pueden sufrir procesos de desnaturización que afectarían a la eficacia de la germinación. Arora *et al.*, (1973) en un estudio clásico sobre el maíz, establecieron que a temperaturas por encima de 60 °C la capacidad de germinación se reduce considerablemente.

Si bien esta cifra puede variar en función de la especie analizada es una referencia que la mayoría de los autores han considerado a la hora de realizar sus investigaciones.

Otro factor a tener en cuenta en este proceso es el tipo de semilla con la que estamos trabajando. La biodiversidad implica distintas adaptaciones para sobrevivir en distintos ambientes, en consecuencia la capacidad de una semilla para germinar dependerá de un ambiente favorable para su desarrollo. En función de este concepto se definen por un lado las *semillas ortodoxas* a aquellas que son tolerantes al secado y que se conservan después de alcanzar un bajo porcentaje de humedad y, por otro, las *semillas recalcitrantes* que son muy sensibles a la desecación y su viabilidad depende de un alto porcentaje de humedad.

Tener estas cuestiones presentes, es básico a la hora de diseñar un método de secado que pretenda ser efectivo, puesto que de la interacción de todos estos factores dependerá en gran medida la eficacia de la técnica de secado empleada.

5.5.3. Efecto del secado de semillas con energía microondas

Si bien existe una proliferación de trabajos sobre el secado en microondas de material vegetal, en lo que respecta al secado de semillas con propósitos de conservación, los estudios se reducen considerablemente.

Hay que tener en cuenta, además, que dichos estudios se basan en un número reducido de especies (menos de veinte) y que la mayoría tratan sobre el maíz (*Zea mays L.*) y el trigo (*Triticum sp.*).

Otra cuestión importante es que los estudios están basados en una metodología muy heterogénea. Se emplean cantidades de semillas muy variables, las potencias analizadas varían mucho, incluso para una misma especie, dependiendo del trabajo, y los parámetros de calidad evaluados son también distintos entre sí, lo que dificulta en su conjunto alcanzar reglas generales respecto a la idoneidad del empleo de la técnica microondas para el secado de semillas. Sin embargo, hay una serie de cuestiones comunes que se derivan de los trabajos realizados.

En primer lugar se observa que el secado de semillas asistido por microondas reduce considerablemente el tiempo de secado con respecto a otras técnicas, aunque la mayoría de autores mencionan este hecho de manera muy superficial a excepción de Shivhare *et al.*, (1993) y de Gursoy *et al.*, (2013).

A su vez, en todos los trabajos analizados, el aumento de la potencia supone un aumento de la velocidad de secado y, en consecuencia, una reducción del tiempo de secado.

Una cuestión clave a la hora de trabajar con material biológico, es que las distintas técnicas empleadas deben ser evaluadas bajo algún criterio de calidad. En el caso de las semillas los criterios de calidad deberán demostrar que la viabilidad y/o vigor no se han visto alterados tras el proceso de secado. Algunos estudios, sobre todo aquellos de mayor antigüedad, se centraron más en aspectos técnicos como la cinética de secado, sin establecer criterios de calidad (Bengtsson y Ohlsson, 1974; Gunasekaran, 1990; Tian *et al.*, 2013). Sin embargo, esto no es lo común de los distintos trabajos consultados y la mayoría de autores analizan algún aspecto que, en conjunto con parámetros como la velocidad de secado y la eficiencia energética permiten considerar la eficiencia de la técnica de secado con microondas en semillas.

Los aspectos que mayoritariamente se han analizado para asegurar la calidad de las semillas son: porcentaje de germinación de semillas, vigor, propiedades físico-químicas y la eficiencia en el control de distintas plagas.

Para establecer la viabilidad de una semilla se realizan ensayos basados en su capacidad de germinación tras el proceso de secado. Para este tipo de ensayos, se cultivan las semillas en placas Petri sobre un papel de filtro humedecido en agua destilada. Posteriormente se incuban a temperatura contralada. La emergencia de la radícula es el criterio empleado para determinar el éxito de la germinación. Los resultados se expresan en porcentaje de semillas germinadas.

En el estudio de Nair *et al.* (2011) determinaron que un flujo continuo de potencia por encima de 2 W/g disminuía drásticamente la viabilidad de semillas (16%) debido principalmente a que se alcanzaban picos de temperatura por encima de 67 °C coincidiendo con el estudio clásico de Arora *et al.*, (1973) que establecía un límite de 60 °C para la germinación de semillas de maíz. También en maíz, Gursoy *et al.* (2013) obtuvieron los mejores porcentajes de germinación para potencias de 70 W, alcanzándose los peores resultados a medida que incrementaban la potencia por encima de ese valor.

Hay que tener en cuenta, a su vez, que el tiempo de exposición a las ondas microondas disminuye la capacidad de germinación (Wesley *et al.*, 1974; Warchalewski *et al.*, 2011; Gursoy *et al.*, 2013). Esta cuestión es importante en los casos donde la humedad inicial es alta, como sucede en las zonas tropicales o subtropicales. La mayoría de los estudios se basan en semillas que parten de un contenido de humedad inicial del 30-35%. Sin embargo, Gursoy *et al.* (2013) establecieron distintas curvas de secado a distintos contenidos de humedad inicial y comprobaron que semillas con una humedad inicial por encima del 40%, disminuyen su capacidad de germinación tras el proceso de secado, al aumentar el tiempo de exposición a las microondas.

La densidad de potencia (Watios/gramo) óptima para asegurar el menor tiempo de secado y el máximo porcentaje de germinación varían según la especie analizada: en semillas de soja (*Glycine max*.L) a 0,13 W/g (Shivhare *et al.*, 1993), en algodón (*Gossypium sp.*) a 0,28 W/g (Wesley *et al.*, 1974), en el fréjol indio (*Vigna aconitifolia* (Jacq.) Marechal, así como en garbanzo (*Cicer arietinum* L.) a 6 W/g (Ragha, 2011). En algunos casos, como sucede en semillas de maíz, se aprecian grandes variaciones en los valores de densidad de potencia debido principalmente a las diferencias respecto al procedimiento empleado: desde 0,25 W/g (Nair *et al.*, 2011) hasta 2 W/g (Gursoy *et al.*, 2013), al igual que ocurre en trigo con variaciones que van desde 0,25 W/g (Reddy *et al.*, 1998; Manickavasagan *et al.*, 2007) hasta 8 W/g (Warchalewski *et al.*, 2011).

En algunos casos, como sucede en la colza (*Brassica oleifera*.L), no se produce germinación en ninguna de las potencias analizadas, todas ellas por encima de 1 W/g (Łupińska *et al.*, 2009).

Una de las cuestiones más problemáticas que producen un descenso considerable del porcentaje de germinación es la presencia de puntos calientes durante el proceso de secado. Esta cuestión fue discutida por Manickavasagan *et al.* (2007), quiénes observaron que la presencia de picos de temperatura por encima de 65 °C imposibilitaba la germinación. Para solucionar el problema de la estandarización del campo electromagnético y el térmico algunos autores, como Soproni *et al.* (2009), Hemis *et al.*, (2015), proponen una técnica de secado combinada de energía microondas y aire caliente.

Por otro lado, las propiedades físico-químicas pueden servir para determinar el vigor de una planta. Para este propósito se suelen realizar ensayos de crecimiento y de respuesta al frío (Pérez-García, 2002). Sin embargo, algunas propiedades físicas de la semilla como el tamaño, la densidad aparente o el estado de conservación de la teca o tegumento parecen estar relacionadas con la viabilidad y el vigor de una semilla (Rajjou y Debeaujon, 2008) y pueden aportar información del estado de conservación sin necesidad de realizar ensayos de crecimiento. Los resultados indicaron que el incremento de la velocidad de secado a altas potencias reducía la densidad aparente en maíz (Shivare *et al.*, 1991, 1992 a,b y Gursoy *et al.*, 2013).

Warchalewski *et al.* (2011) observaron que por encima de 64 °C aumentaban considerablemente las grietas sobre el tegumento. En semillas de colza (Łupińska *et al.*, 2009) se registraron el mayor número de semillas fracturadas (60%) entre potencias de 400 W a 800 W.

Gursoy *et al.* (2013), en su estudio sobre el maíz, concluyen que si bien el incremento de la potencia empleada disminuye el contenido de humedad del grano, produce también un descenso en los parámetros de calidad (disminución de la densidad aparente del maíz y un incremento de fracturas en la teca); por ello, recomiendan el empleo de técnicas combinadas basadas en aire caliente y microondas para paliar este efecto.

Respecto al contenido proteico se observaron resultados contradictorios en distintos estudios sobre el trigo. Hamada (2007) observó que la radiación por microondas incrementaba la concentración de aminoácidos y proteínas de las semillas, aunque disminuía el contenido de sacáridos, ácidos nucleicos y compuestos fenólicos. Sin embargo, Soproni *et al.* (2012) no encontraron diferencias significativas en el contenido proteico tras el proceso de secado, mientras que Warchalewski *et al.* (2011) observaron que se producía desnaturalización de proteínas cuando se alcanzaban picos de temperatura por encima de 79 °C. Por último, la técnica de secado con microondas también se ha empleado para evaluar su efecto en el control de distintos tipos de plagas con resultados prometedores.

Reddy (1998) pudo reducir el porcentaje de semillas de trigo infectadas por *Fusarium graminearum* hasta un 7% (respecto del 36% del testigo), sin reducir su calidad, manteniendo un porcentaje de germinación de semillas por encima del 85%. Warchalewski *et al.* (2011) obtuvieron resultados similares con tiempos de exposición intermitente a las microondas de 90 segundos, evitando que se alcanzaran temperaturas más altas de 64 °C. También Pande *et al.* (2012) alcanzaron un 99,5% de mortalidad de insectos estudiando el fréjol indio a potencias altas (808 W en pulsos de 80 segundos), sin embargo, en este estudio no se realizaron pruebas de germinación para evaluar cómo esas potencias elevadas podrían afectar a la viabilidad de las semillas.

5.6. El secado de productos hortofrutícolas

5.6.1. Generalidades sobre la deshidratación de productos hortofrutícolas

El secado o deshidratado es una de las principales técnicas para conservar los productos agrícolas y alimentarios. El principal objetivo es aumentar la vida útil del producto a través de la reducción de la actividad acuosa extrayendo el agua de constitución del vegetal de manera controlada.

La importancia de la reducción de la actividad acuosa en la conservación de alimentos se basa en su efecto en la supresión del crecimiento de microorganismos e inhibición de reacciones químicas y enzimáticas. Para asegurar la estabilidad durante el almacenamiento la actividad acuosa normalmente ha de ser inferior al 0,7 (Sunjka *et al.*, 2004; Ramaswamy y Marcotte, 2005). Mediante este procesamiento, el material vegetal sufre un deterioro limitado durante el almacenamiento lo que permite la disponibilidad del producto fuera de la época de cosecha sin necesidad de refrigeración o congelación continua, métodos de conservación que conllevan mayores costos económicos y energéticos.

Existen otros beneficios derivados del secado o deshidratación de alimentos, como la reducción del peso y el volumen, lo que conlleva menores costes de transporte y almacenamiento. Por otro lado, los vegetales deshidratados se pueden incorporar fácilmente como aditivos en los alimentos procesados y manufacturados, tales como vegetales en sopas instantáneas, frutas para pasteles y aperitivos, colorantes alimentarios, etc.

El mercado mundial de alimentos deshidratados es de gran importancia para la mayoría de los países. La producción y comercialización de alimentos procesados secos o deshidratados ha experimentado en los últimos años un alto crecimiento, registrándose un consumo global valorizado en 157,3 mil de millones USD al 2014. En productos hortofrutícolas deshidratados, los principales exportadores son Estados Unidos (24,3% del valor total exportado en 2009), China (14,2%), Turquía (11,3%), Alemania (4,4%), España (3,5%), Irán (3,4%), India (3,2%), Chile (2,8%), Países Bajos (2,4%) y Hong Kong (2,1%). Se espera que esta categoría muestre un crecimiento en los próximos cuatro años, a una tasa promedio anual del 3%, como parte de una fuerte competencia con la categoría de alimentos congelados.

Sin embargo, el secado de alimentos conlleva una serie de inconvenientes ya que este proceso ocasiona alteraciones en las características químicas y físicas del producto, las cuales repercuten en la calidad final del mismo. En lo concerniente a productos de alimentación la calidad se refiere, en primer lugar, a la seguridad y en segundo término a las propiedades nutritivas y sensoriales (Bonazzi y Dumoulin, 2011). Un mayor procesamiento supone una mayor seguridad del alimento, pero suele ir asociado a mayor pérdida de características nutricionales y organolépticas. Entre las alteraciones sufridas por el secado se incluyen el endurecimiento superficial del alimento, debido principalmente a un exceso de calentamiento de las capas superficiales durante la eliminación de la humedad del núcleo más interno, junto con una disminución del volumen o retracción. Por otro lado, se pueden producir cambios en cuanto a pérdida de sabor y olor, deterioro de color y textura, y una pérdida general del valor nutricional.

Estos efectos están relacionados con la temperatura y el tiempo del proceso de secado, siendo agravados por el método de secado más usado en la industria alimentaria, el secado por convección con aire caliente (Nijhuis *et al.*, 1998; Li *et al.*, 2009). Este método ha proliferado por su simplicidad, bajo coste de construcción y la buena caracterización de sus procedimientos operativos, sin embargo, se ha mostrado que el secado por convección es ineficiente energéticamente y afecta a la calidad del producto (Lin *et al.*, 1998; Durance y Wang, 2002; Grabowski y Kudra, 2002; Fu *et al.*, 2005).

La necesidad de eliminar estos problemas, previniendo una pérdida significativa de calidad y alcanzando procesos térmicos más rápidos y efectivos, ha llevado a la búsqueda y desarrollo de nuevos métodos de procesamiento térmico para el secado de productos hortofrutícolas y alimentarios. Como ya se ha descrito en apartados anteriores el secado por microondas presenta ciertas ventajas como una alta velocidad de secado, menor consumo energético y mejor calidad de los productos. Por ello, en los últimos años el secado por microondas ha ganado gran popularidad como método de secado alternativo aplicado a una amplia variedad de productos, tales como frutas (Funebo y Ohlsson, 1998; Maskan, 2000; Maskan, 2001; Mohammad *et al.*, 2008) y vegetales (Khraisheh *et al.*, 2004; Alibas, 2007; Li *et al.*, 2010).

5.6.2. Efecto del secado con energía microondas en productos hortofrutícolas

Como se ha expuesto anteriormente, las técnicas de secado basadas en microondas ofrecen un gran potencial para el incremento de la calidad final de los productos deshidratados con una disminución del tiempo de secado y, consecuente, una reducción del consumo energético.

En las investigaciones realizadas sobre el uso de microondas para el secado de productos hortofrutícolas es crucial la determinación de las curvas de secado del material analizado con cada uno de los métodos de secado a evaluar. La comparación de estas curvas de secado obtenidas con el método por convección con aire caliente y con microondas muestra una importante disminución del tiempo y de la energía consumida al aplicar la tecnología microondas. En el trabajo de Maskan (2000), en el que analiza el secado de muestras de banana, se observó una reducción del tiempo necesario para alcanzar una humedad de 0,1 Kg H₂O/kg sólido seco, desde 482 minutos para el secado con aire caliente a 13-27 minutos con microondas en muestras de 4,3 mm de espesor. Otros autores han obtenido resultados similares (Giri y Prasad, 2007; Therdthai y Zhou, 2009; Akoy y von Höresten, 2015). Por otro lado, en estos trabajos también se evidencia una disminución del tiempo empleado con el aumento de la potencia microondas del tratamiento o la temperatura (Ozkan *et al.*, 2007; Li *et al.*, 2010; Akoy y von Höresten 2015). No obstante, el uso de altas potencias de microondas o temperaturas tiene como resultado, habitualmente, un producto de poca aceptación, debido a que se puede producir la carbonización del tejido de la muestra (Ohlsson y Bengtsson, 2001; Wray y Ramaswamy, 2015). El control de la temperatura así como la densidad de potencia (vátios de potencia microondas por gramo de muestra) son aspectos cruciales para minimizar el daño potencial por exceso de calor.

En la evaluación de los métodos de secado asistido por microondas aplicado a productos hortofrutícolas resulta imprescindible realizar una valoración de la calidad del producto seco final obtenido. Es necesario destacar que para frutas y vegetales la calidad de la materia prima (variedad, madurez,...) es la principal condicionante para la obtención de un producto deshidratado de primera calidad. Desde el punto de vista del consumidor, la calidad de los productos deshidratados depende de aspectos sensoriales (color, olor, sabor, textura), microbiológicos y nutricionales. Desde el punto de vista sensorial el color supone el criterio más importante para la apreciación global del producto. Es un hecho que el sabor, olor y la textura no pueden ser percibidos por el consumidor cuando compran por primera vez un producto deshidratado empaquetado, siendo el color su única guía de la calidad del mismo (Bonazzi y Dumoulin, 2011).

El procesado térmico puede afectar al color debido, fundamentalmente, a la degradación de pigmentos (carotenoides, antocianina, clorofillas) susceptibles a degradación y por reacciones de oscurecimiento no enzimáticas (reacciones de Maillard y oxidación del ácido ascórbico). Estos procesos son inducidos por el secado y pueden continuar desarrollándose durante el almacenamiento.

La medición del color del producto antes y después del secado se usa como un método indirecto para estimar los cambios de color de los alimentos, siendo un método ampliamente analizado para la estimación de la calidad del producto final tras los procesos de secado. Las coordenadas de color de Hunter (*L*, *a*, *b*) han sido empleadas con éxito para describir el deterioro visual de color en alimentos, aportando información de gran utilidad en el control de calidad en frutas y derivados (Maskan, 2000; Maskan, 2001; Sunjka *et al.*, 2004; Mohammad *et al.*, 2008).

Maskan (2001) estudió la cinética de la degradación de color durante el secado de kiwi con microondas, aire caliente y aire caliente terminado con microondas; y concluyó que el uso de microondas, a una potencia de 210 W, tiene un efecto más negativo en el color de la muestra respecto al secado por aire caliente (60 °C). Sin embargo, en manzana Feng y Tang (1998) encontraron una mayor reducción por secado con aire caliente que con microondas. Un resultado similar fue obtenido por el propio Maskan (2001) en banana, mostrando una reducción menor del color con el secado por microondas respecto al secado por aire caliente; aunque la combinación de ambos (secado por aire caliente finalizado con microondas) resultó ser el mejor tratamiento para mantener la calidad del color respecto al producto fresco. En otros trabajos se ha analizado el efecto del secado de microondas a distintas potencias. Chua y Chou (2005) evaluaron el cambio de color en zanahoria y Ozkan y colaboradores (2007) en espinaca, obteniendo ambos los mejores resultados en términos de color en el rango de potencias entre 500 W y 750 W.

El aroma y el sabor de los productos vegetales vienen determinados por componentes volátiles que pueden sufrir evaporación durante el proceso de secado, debido al calentamiento del producto y la eliminación del agua. El aroma es una característica importante de la calidad de los productos alimentarios que determina, en gran medida, la aceptación y preferencia del producto por parte del consumidor. La preservación del aroma y evitar la aparición de aromas indeseados es una tarea relevante. Sin embargo, la mayor parte de los equipos disponibles para el análisis de los compuestos aromáticos son costosos, lentos y complejos (Li *et al.*, 2006) lo que dificulta la detección de volátiles en tiempo real en alimentos. Hasta el momento hay pocos trabajos que analicen la variación de los compuestos volátiles de un producto alimenticio durante el proceso de secado por microondas. En albahaca se ha evaluado la influencia de distintos métodos de secado en los compuestos aromáticos y se ha comprobado la ventaja del uso de la técnica de microondas en la obtención de un producto seco de buena calidad aromática, aunque el proceso de deshidratación con microondas al vacío resultó el método más efectivo (Yousif *et al.*, 1999, Calín-Sánchez *et al.*, 2012). Li y colaboradores (2009 y 2010) han desarrollado un método para la detección en tiempo real de la variación de compuestos volátiles en zanahoria durante el secado con microondas. Los resultados mostraron que la mejor estrategia para preservar los compuestos volátiles es la implementación de un método de control de lógica difusa de secado por microondas, basado en la detección en tiempo real de los compuestos volátiles. El sistema diseñado por estos autores permite alcanzar la temperatura, potencia y control de volátiles requeridos para lograr un producto de primera calidad.

Respecto al efecto de la composición nutricional de los productos vegetales sometidos al proceso de secado por microondas, el análisis más frecuente que realizan los investigadores que trabajan en este campo es la evaluación de la retención de vitamina C (ácido ascórbico) tras el proceso de secado. Este elemento es seleccionado como un indicador de calidad, debido a su naturaleza termolábil. Su deterioro depende de la temperatura del aire, la potencia del microondas y el contenido de humedad.

Se ha determinado la variación del contenido en vitamina C en frutas y vegetales deshidratados con microondas, tales como hojas de espinaca (Ozkan *et al.*, 2007), albaricoques (Karatas y Kamişlı, 2007), patata (Khraisheh *et al.*, 2004) y zanahoria (Lin *et al.*, 1998). Estos autores alcanzaron resultados similares y concluyeron que la técnica de secado por microondas es más efectiva frente al secado por aire caliente en términos de perdida de vitamina C.

Según Khraisheh y colaboradores (2004), el contenido de ácido ascórbico total decrece progresivamente con el incremento del tiempo de procesado, a una temperatura o potencia constante. La estabilidad y retención de la vitamina C no depende únicamente de las condiciones de secado, sino también del porcentaje de humedad de la muestra. Las muestras secadas en microondas retienen una concentración mayor de ácido ascórbico en comparación con las muestras secadas por convección, para un contenido específico de humedad.

Otra de las desventajas asociadas al secado de productos de origen vegetal es la disminución de volumen que sufren durante este proceso, por lo que el estudio de este fenómeno es relevante para alcanzar un buen conocimiento del proceso de secado y controlar las características del producto. La evaluación cuantitativa de la disminución de volumen sufrida por la pérdida de agua se basa en el coeficiente de retracción (S_b). Varios autores han mostrado en sus trabajos que las muestras secadas con microondas sufren menos retracción (disminución de volumen) que aquellas secadas mediante los métodos convencionales por aire caliente, lo cual supone una ventaja para la utilización del microondas en el secado de alimentos (Khraisheh *et al.*, 2004; Hu *et al.*, 2006; Rattanadecho y Makul, 2015).

Otra de las características ampliamente usada para evaluar la calidad de un producto vegetal deshidratado es su capacidad de rehidratación. Una gran parte de los productos deshidratados requieren la rehidratación para su consumo, como por ejemplo las sopas instantáneas que contienen alimentos vegetales. La rehidratación implica una reversión de algunos cambios fisicoquímicos que se producen durante el proceso de secado. En general, la tasa de absorción de agua y el grado de recuperación del producto seco está influenciado por el grado de sequedad y la alteración de la integridad celular. Esta propiedad está relacionada con las propiedades físicas del alimento secado y con las características de retracción sufrida durante el proceso. Los menores valores de capacidad de rehidratación ponen de manifiesto una retracción del producto por calor severo y/o secado prolongado, resultando en cambios fisicoquímicos irreversibles. La rehidratación normalmente no conlleva la recuperación del producto inicial. El secado provoca transformaciones irreversibles, tales como desnaturización de proteínas, modificaciones del aroma y del color, y la perdida de firmeza y forma del producto. Para comparar las capacidades de rehidratación se han definido diferentes criterios y estándares, como temperatura o agitación, de acuerdo a tipo de producto y su uso final (Bonazzi y Dumoulin, 2011).

Los trabajos realizados en patata (Khraisheh et al., 2004) y tomate (Durance y Wang, 2002) muestran un incremento en el índice de rehidratación en las muestras en cuyo secado se ha utilizado la técnica de microondas en comparación con aquellas secadas por convección con aire caliente.

Sin embargo, en cuanto a banana se han obtenido resultados dispares. Maskan (2000) comparó la capacidad de rehidratación de muestras de banana a distintas potencias de microondas, secado al aire y mediante la combinación de ambos métodos y no se observaron diferencias significativas en los resultados obtenidos con cada uno de los métodos. No obstante, otros autores (Drouzas y Schubert, 1996) habían realizado con anterioridad experimentos de secado de muestras de banana con microondas en los que controlaron y monitorearon la temperatura y la presión, lo que les permitió obtener productos con buena capacidad de rehidratación.

5.7. Conclusiones

La tecnología microondas se ha empleado con éxito en distintos procesos de calentamiento y secado industrial, debido a su mayor rendimiento energético y mayores velocidades de secado, lo que trae consigo una disminución del tiempo de secado. Sin embargo, esta tecnología presenta algunas limitaciones para su aplicación en el proceso de secado industrial, tales como la no uniformidad inherente del campo electromagnético dentro de una cavidad microondas, lo que origina una distribución de temperaturas no uniforme y la creación de puntos calientes que podría derivar en la carbonización o quemado del producto. Además, las altas velocidades de calentamiento pueden afectar a la calidad del producto seco final. Los ensayos realizados en este campo ponen de manifiesto la posibilidad de superar estas desventajas usando bajas potencias o controlando la temperatura de secado. En cuanto a los experimentos realizados para evaluar el efecto del secado por microondas, se observa una gran heterogeneidad en los tratamientos realizados. En la mayoría de los casos hay ausencia de datos de la temperatura alcanzada durante el transcurso del proceso, lo que constituye un factor limitante, dada la importancia que tiene este parámetro para el secado de los tejidos vegetales. Por tanto, el control de la temperatura es imprescindible para evitar los efectos adversos derivados del proceso de secado. Muchos de los trabajos se centran en la cinética del proceso secado y hacen especial énfasis en el tiempo y la velocidad. Sin embargo, se detecta una ausencia de datos referentes al efecto del proceso secado en la calidad del producto final. En el caso del secado de semillas los estudios se limitan, principalmente, a la evaluación de la tasa de germinación, evidenciándose una carencia de estudios más profundos sobre los cambios a nivel tisular. En cuanto al efecto del secado por microondas en productos vegetales deshidratados se identifica un aumento de la evaluación de parámetros referentes a la calidad del producto en las investigaciones recientes, aunque sería recomendable analizar más a fondo el efecto en el contenido proteico, carbohidratos, retención de vitaminas hidrosolubles y cambios en el sabor.

En general, del análisis de los trabajos realizados en esta área se puede concluir que la tecnología microondas presenta un gran potencial para su uso en el secado de productos agrícolas. No obstante, es necesario avanzar en las investigaciones y utilizar procedimientos experimentales más estandarizados que permitan una mejor comparación de los resultados.

Referencias bibliográficas

- Akoy, E. O., von Höresten, D. (2015). Microwave drying of mango slices at controlled temperatures. *International Journal of Innovation and Applied Studies*, 12 (2), 374.
- Alibas, I. (2007). Microwave, air and combined microwave–air-drying parameters of pumpkin slices. *LWT - Food Science and Technology*, 40 (8), 1445-1451.
- Arora, B. K., Bhatnagar, A.P., Bakshi, A.S. (1973). Critical temperatures for drying maize seeds. *Journal of Agricultural Engineering*, 10, 14-19.
- Barrozo, M., Mujumdar, A. S. (2014). Air-drying of seeds: A review. *Drying Technology*, 32 (10), 1127-1141.
- Bengtsson, N. E., Ohlsson, T. (1974). Microwave heating in the food industry. *Proceedings of the IEEE*, 62 (1), 44-55.
- Bonazzi, C., Dumoulin, E. (2011). Quality changes in food materials as Influenced by drying processes. *Modern Drying Technology*, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 1-20.
- Brammer, J.G., Bridgwater, A.V. (1999). Drying technologies for an integrated gasification bio-energy plant, *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 3, 243-289.
- Brodie, G. (2012). Applications of microwave heating in agricultural and forestry related industries. En: *The development and application of microwave heating*. W. Cao Editor, In Tech., Chapter 3, 45-78
- Calín-Sánchez, Á., Lech, K., Szumny, A., Figiel, A., Carbonell-Barrachina, Á.A. (2012). Volatile composition of sweet basil essential oil (*Ocimum basilicum L.*) as affected by drying method. *Food Research International*, 48 (1), 217-225.
- Chandrasekaran, S., Ramanathan, S., Basak, T. (2012). Microwave material processing—a review. *AIChE Journal*, 58 (2), 330-363.
- Cherbanski, R., Molga, E. (2009). Intensification of desorption processes by use of microwaves—An overview of possible applications and industrial perspectives. *Chemical Engineering and Processing*, 48, 48-58.
- Chua, K. J., Chou, S. K. (2005). A comparative study between intermittent microwave and infrared drying of bioproducts. *International Journal of Food Science & Technology*, 40 (1), 23-39.
- CMF (1993). Industrial microwave heating applications. EPRI Center for Materials Fabrication (CMF). 4 (3).
- Clark, D.E, Folz, D.C., West, J.K. (2000). Processing materials with microwave energy. *Materials Science and Engineering*. A287, 153–158.
- Drouzas, A. E., Schubert, H. (1996). Microwave application in vacuum drying of fruits. *Journal of Food Engineering*, 28 (2), 203-209.
- Durance, T. D., Wang, J. H. (2002). Energy consumption, density, and rehydration rate of vacuum microwave- and hot-air convection- dehydrated tomatoes. *Journal of Food Science*, 67 (6), 2212-2216.

- Feng, H., Tang, J. (1998). Microwave finish drying of diced apples in a spouted bed. *Journal of Food Science*, 63 (4), 679-683.
- Fu, Y.C., Dai, L., Yang, B.B. (2005). Microwave finish drying of (tapioca) starch pearls. *International Journal of Food Science & Technology*, 40 (2), 119-132.
- Funebo, T., Ohlsson, T. (1998). Microwave-assisted air dehydration of apple and mushroom. *Journal of Food Engineering*, 38 (3), 353-367.
- GAD-Cotopaxi (2015). Actualización del Plan de Desarrollo y Ordenamiento Territorial de Cotopaxi 2025. Latacunga, Ecuador, Gobierno Autónomo Descentralizado de la Provincia de Cotopaxi: 166.
- Giri, S. K., Prasad, S. (2007). Drying kinetics and rehydration characteristics of microwave-vacuum and convective hot-air dried mushrooms. *Journal of Food Engineering*, 78 (2), 512-521.
- Grabowski, Marcotte, M., Poirier, M., Kudra T. (2002). Drying characteristics of osmotically pretreated cranberries—energy and quality aspects. *Drying Technology*, 20 (10), 1989-2004.
- Graham, J. (2007). Microwaves for coal quality improvement: The DRYCOL project. SACPS/ International Pittsbrugh Coal Conference 2007, Johannesburg, South Africa.
- Gunasekaran, S. (1990). Grain drying using continuous and pulsed microwave energy. *Drying Technology*, 8 (5), 1039-1047.
- Gursoy, S., Choudhary, R., Watson, D. G. (2013). Microwave drying kinetics and quality characteristics of corn. *International Journal of Agricultural and Biological Engineering*, 6 (1), 90-99.
- Hamada, E.A.M. (2007) Effects of microwave treatment on growth, photosynthetic pigments and some metabolites of wheat, *Biologia Plantarum*, 51 (2), 343–345.
- Harrington, J. F. (1972). Seed storage and longevity. *Seed biology*, 3, 145-245.
- Hemis, M., Choudary, R. Gariépy, Y., Raghavan, V. (2015). Experiments and modelling of the microwave assisted convective drying of canola seeds. *Biosystems Engineering*, 139, 121-127.
- Hu, Q., Zhang, M., Mujumdar, A.S., Xiao, G., Jin-cai, S., (2006). Drying of edamames by hot air and vacuum microwave combination. *Journal of Food Engineering*, 77 (4), 977-982.
- Jones, D.A., Lelyveld, T.P, Mavrofidis, S.D., Kingman, S.W., Miles, N.J. (2002). Microwave heating applications in environmental engineering—a review. *Resources, Conservation and Recycling*, 34 (2), 75-90.
- Karatas, F., Kamişlı, F. (2007). Variations of vitamins (A, C and E) and MDA in apricots dried in IR and microwave. *Journal of Food Engineering*, 78 (2), 662-668
- Khraisheh, M., McMinn W., Magee, T. (2004). Quality and structural changes in starchy foods during microwave and convective drying. *Food Research International*, 37 (5), 497-503.
- Kim, J., Mun, S.C., Ko, H.U., Kim, K.B., Khondoker, M.A.H, Zhai, L. (2012). Review of Microwave Assisted Manufacturing Technologies. *International Journal of Precision Engineering and Manufacturing*. 13, (12), 2263-2272.

- Koleini, S. M. J., Barani, K. (2012). Microwave heating applications in mineral processing. En: The Development and Application of Microwave Heating. W. Cao, InTech, Chapter 4, 79-104.
- Li, Z., Raghavan, G.S.V., Wang, N. (2010). Carrot volatiles monitoring and control in microwave drying. LWT - Food Science and Technology, 43 (2), 291-297.
- Li, Z., Raghavan, G.S.V., Wang, N., Gariepy, Y. (2009). Real-time, volatile-detection-assisted control for microwave drying. Computers and Electronics in Agriculture, 69 (2), 177-184.
- Li, Z., Wang, N.; Vigneault, C. (2006). Electronic nose and electronic tongue in food production and processing. Stewart Postharvest Review, 2 (4), 1-5.
- Lin, T. M., Durance T.D., Scaman, C.H. (1998). Characterization of vacuum microwave, air and freeze dried carrot slices. Food Research International, 31 (2), 111-117.
- Łupińska, A., Koziol, A., Araszkiewicz, M., Lupinski, M. (2009). The changes of quality in rapeseeds during microwave drying. Drying Technology, 27 (8), 857-862.
- Makul, N., Rattanadecho, P., Agrawal, D.K. (2014). Applications of microwave energy in cement and concrete – A review. Renewable and Sustainable Energy Reviews. 37, 715-733.
- Manickavasagan, A., Jayas, D.S., White, N.D.G. (2007). Germination of wheat grains from uneven microwave heating in an industrial microwave dryer. Canadian Biosystems Engineering, 49.
- Maskan, M. (2000). Microwave/air and microwave finish drying of banana. Journal of Food Engineering, 44 (2), 71-78.
- Maskan, M. (2001). Kinetics of colour change of kiwifruits during hot air and microwave drying. Journal of Food Engineering, 48 (2), 169-175.
- McCabe, W.L., Smith, J.C., Harriott, P. (1998). Secado de sólidos: En: Operaciones unitarias en Ingeniería Química. McGraw-Hill, Madrid, Cuarta Edición. Chapter 25, 821-866.
- Menéndez, J.A., Arenillas, A., Fidalgo, B., Fernández, Y. Zubizarreta, L., Calvo, E.G., Bermúdez, J.M. (2010). Microwave heating processes involving carbon materials. Fuel Processing Technology. 91, 1-8.
- Mohammad, A., Rafiee, S., Emam-Djomeh, Z., Keyhani, A. (2008). Kinetic models for colour changes in kiwifruit slices during hot air drying. World Journal of Agricultural Sciences, 4 (3), 376-383.
- Mujumdar, A. S. (2015). Principles, classification, and selection of dryers. En: Handbook of Industrial Drying, Fourth Edition. A. S. Mujumdar. Boca Raton, FL, CRC Press, Chapter 1, 3-29.
- Nair, G. R., Li, Z., Gariepy, Y., Raghavan, V. (2011). Microwave drying of corn (*Zea maysL. ssp.*) for the seed industry. Drying Technology, 29 (11), 1291-1296.
- Nijhuis, H., Torringa, H., Muresan, S., Yuksel, D., Leguijt, C., Kloek, W. (1998). Approaches to improving the quality of dried fruit and vegetables. Trends in Food Science & Technology, 9 (1), 13-20.
- Nikolopoulos, N., Violidakis, I., Karampinis, E., Agraniotis, M., Bergins, C., Grammelis, P., Kakaras, E. (2015). Report on comparison among current industrial scale lignite drying technologies (A critical review of current technologies). Fuel, 155, 86-114.

- Ohlsson, T., Bengtsson, N. (2001). Microwave technology and foods. *Advances in Food and Nutrition Research*, Academic Press. 43: 65-140.
- OMS-FAO. (2007). Codex alimentarius, cereales, legumbres, leguminosas y productos proteínicos vegetales. Organización Mundial de la Salud y Organización de las Naciones Unidas para la Alimentación y la Agricultura.
- Osepchuk, J. M. (1984). A history of microwave heating applications. *Microwave Theory and Techniques, IEEE Transactions on*, 32 (9), 1200-1224.
- Ozkan, I.A., Akbudak, B., Akbudak, N. (2007). Microwave drying characteristics of spinach. *Journal of Food Engineering*, 78 (2), 577-583.
- Pande, R., Mishra, H.N., Singh, M.N. (2012). Microwave drying for safe storage and improved nutritional quality, *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 60 (14), 3809–3816.
- Pérez-García, F. (2002). Viabilidad, vigor, longevidad y conservación de semillas. Conservación y caracterización de recursos fitogenéticos. F. González-Andrés y J. M. Pita. Madrid: 51-68.
- Ragha, L. (2011). Effects of low-power microwave fields on seed germination and growth rate, *Journal of Electromagnetic Analysis and Applications*, 5 (3), 165–171.
- Rajjou, L., Debeaujon, I. (2008). Seed longevity: survival and maintenance of high germination ability of dry seeds. *Comptes rendus biologies*, 331 (10): 796-805.
- Ramaswamy, H. S., Marcotte, M. (2005). *Food Processing: Principles and Applications*.
- Rao, Z., Zhao, Y., Huang, C., Duan, C., He, J. (2015). Recent developments in drying and dewatering for low rank coals. *Progress in Energy and Combustion Science*, 46, 1-11.
- Rattanadecho, P., Makul, N. (2016). Microwave-assisted drying: A review of the state-of-the-art. *Drying Technology*, 34 (1), 1-38.
- Reddy, M.V.B., Raghavan, G.S.V., Kushalappa, A.C., Paulitz, T.C. (1998). Effect of microwave treatment on quality of wheat seeds infected with *Fusarium graminearum*, *J. Agric. Eng. Res.*, 71, 113–117.
- Richardson, J.F., Harker, J.H., Backhurst, J.R. (2002). Drying. En: Coulson and Richardson's Chemical Engineering. Vol. 2. Fifth Edition, Particle Technology and Separation Processes. Butterworth-Heinemann, Oxford. Chapter 16, pp. 961 – 969.
- Schiffmann, R. F. (2015). Microwave and Dielectric Drying. En: *Handbook of Industrial Drying*, Fourth Edition. A. S. Mujumdar. Boca Raton, FL, CRC Press, Chapter 13, 283-301.
- SENPLADES (2013). Plan Nacional de Desarrollo /Plan Nacional para el Buen Vivir 2013-2017. Quito, Ecuador, Secretaría Nacional de Planificación y Desarrollo (SENPLADES).
- Shaheen M.S., El-massry, K.F., El-ghorab, A.H., Anjum, F.M. (2012). Microwave applications in thermal food processing. En: *The Development and Application of Microwave Heating*. W. Cao, InTech, Chapter 1, 3-16.

- Shivhare, U.S., Raghavan, G.S.V., Bosisio, R.G. (1991). Drying of corn using variable microwave power with a surface wave applicator, *Journal of Microwave Power and Electromagnetic Energy*, 26 (1), 38–44.
- Shivhare, U.S., Raghavan, G.S.V., Bosisio, R.G. (1992a). Microwave drying of corn II: constant power, constant operation, *Transaction of The ASAE*, 35 (3), 951–957.
- Shivhare, U.S., Raghavan, G.S.V., Bosisio, R.G., Mujumdar, A.S. (1992b). Microwave drying of corn III: constant power, intermittent operation, *Transactions of the ASAE*, 35 (3), 959–962.
- Shivhare, U., Raghavan, G.S.V., Bosisio, R.G., Giroux, M. (1993). Microwave drying of soybean at 2.45 GHz. *Journal of microwave power and electromagnetic energy*, 28, 11-17.
- Soproni, V.D., Hathazi, F. I., Arion, M. N., Molnar C. O., Bandici, L. (2009) Aspects regarding the adapting and optimization of mixed drying systems microwave-hot air for the processing of agricultural seeds. *PIERS Proceedings*, 23-27.
- Soproni, V.D. Vicas, S.M. Leuca, T. Arion, M.N. Hathazi F.I., Molnar, C.O. (2012) High frequency electromagnetic field modeling and experimental validation of the microwave drying of wheat seeds, *Progress In Electromagnetics Research B*, 41, 419–439.
- Sunjka, P.S., Rennie, T.J., Beaudry, C., Raghavan, G.S.V. (2004). Microwave-convective and microwave-vacuum drying of cranberries: A comparative study. *Drying Technology*, 22 (5), 1217-1231.
- Therdthai, N., Zhou, W. (2009). Characterization of microwave vacuum drying and hot air drying of mint leaves (*Mentha cordifolia Opiz ex Fresen*). *Journal of Food Engineering*, 91 (3), 482-489.
- Thostenson, E.T., Chou, T.W. (1999). Microwave processing: fundamentals and applications. Composites: Part A. 30, 1055-1071.
- Tian, Y., Liang, J., Zeng, H., Zheng, B. (2013). Microwave drying characteristics and kinetics of lotus (*Nelumbo nucifera Gaertn.*) seeds. *International Journal of Food Engineering*, 9 (1), 91-98.
- Treybal, R.E. (1980). Secado de sólidos: En: *Operaciones de transferencia de masa*. McGraw-Hill, Buenos Aires, Segunda edición. Chapter 12, pp. 723 – 791.
- Venkatesh, M.S.; Raghavan, G.S.V. (2004). An Overview of Microwave Processing and Dielectric Properties of Agri-food Materials. *Biosystems Engineering*. 88 (1), 1–18.
- Warchalewski, J. R., Gralik, J. Grundas, S., Pruska-Kedzior, A., Kedzior, Z. (2011). Changes in microwave-treated wheat grain properties. *Advances in Induction and Microwave Heating of Mineral and Organic Materials*. S. a. Grundas, InTech.
- Wray, D., Ramaswamy, H. S. (2015). Novel concepts in microwave drying of foods. *Drying Technology*, 33 (7), 769-783.
- Wesley, R., Lyons, D. W., Garner T. H., Garner, W. E. (1974). Some effects of microwave drying on cottonseed. *Journal of Microwave Power*, 9 (4), 329-340.

Yousif, A.N., Scaman, C.H., Durance, T.D., Girard, B. (1999). Flavor volatiles and physical properties of vacuum-microwave- and air-dried sweet basil (*Ocimum basilicum L.*). *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 47 (11), 4777-4781.

Zhang, M., Tang, J., Mujumdar, A.S., Wang, S. (2006). Trends in microwave-related drying of fruits and vegetables. *Trends in Food Science & Technology*, 17 (10), 524-534.

Pirólisis de biomasa y residuos orgánicos

6

Daniel Beneroso Vallejo

Abstract

Pyrolysis involves heating organic matter (e.g., biomass) in an inert atmosphere at high temperatures (400 – 800 °C), to produce a volatiles fraction, containing gases and oil components, and a carbon-rich solid residue, which is usually referred to as char. The oil fraction can be used as raw material for biofuel production and the gas fraction can be used as fuel gas or even as platform chemical for the synthesis of high-value commodities, such as methanol or ammonia. Hence, pyrolysis has been claimed as a promising technology for energy recovering from biomass.

The use of microwave radiation to induce pyrolysis processes is at research stage, although the first prototypes at industrial scale have risen. The main advantages of using microwave heating are the considerable time reduction for processing the biomass and, so decreasing the energy expenditure of the pyrolysis. Furthermore, the product distribution is quite different compared to that from conventional pyrolysis process, being possible to optimise the production of target compounds, such as hydrogen.

Keywords: Pyrolysis, Biomass, Organic residues, Syngas.

Resumen

La pirólisis es un proceso en el que se somete a altas temperaturas a un material orgánico (por ejemplo, biomasa) en ausencia de oxígeno. Estas condiciones permiten obtener tres fracciones: una fracción sólida rica en carbono, una fracción líquida rica en compuestos orgánicos que puede ser utilizada como biocombustible y una fracción gaseosa que puede ser empleada como gas combustible en turbinas o como punto de partida para la síntesis de productos químicos como el metanol o el amoníaco. Así, el proceso de pirólisis se perfila como una de las tecnologías más prometedoras para recuperar la energía contenida en la biomasa.

El uso de microondas para inducir los procesos de pirólisis se encuentra principalmente en fase de investigación, aunque ya existen los primeros prototipos implantados a escala de planta piloto. Las principales ventajas que proporciona utilizar radiación microondas radican en que la pirólisis se puede llevar a cabo en un tiempo mucho menor, habiéndose demostrado en diferentes casos que es un proceso más eficiente energéticamente. Además, los productos obtenidos son diferentes; en función de las condiciones de operación, puede optimizarse la producción de determinados compuestos como el hidrógeno.

Palabras clave: Pirólisis, Biomasa, Residuos orgánicos, Gas de síntesis.

6.1. Introducción

La preocupación por importantes fenómenos como el calentamiento global, el incremento de las emisiones de gases de efecto invernadero o la disminución de reservas de petróleo es cada vez más grande. Por ello, se han planteado diferentes alternativas que permitan reducir la dependencia del petróleo y otras fuentes fósiles, como por ejemplo reducir el consumo energético en procesos industriales o utilizar fuentes de energía renovables (Baños et al., 2011; Hwang, 2010).

Las tecnologías de producción de energía basadas en recursos renovables utilizan fuentes limpias procedentes de procesos naturales, por lo que los impactos medioambientales así como los residuos generados típicos del uso de fuentes no renovables se ven minimizados. Actualmente, tan solo un 14% de la demanda energética mundial procede de fuentes renovables, por lo que aún existe un gran margen para disminuir el uso de fuentes fósiles (Motassemi y Afzal, 2013).

Entre las diferentes fuentes renovables existentes en la naturaleza, la biomasa posee un gran potencial para ser explotada energéticamente; además, se puede convertir en productos químicos de alto valor y evita la emisión de gases azufrados causantes de la lluvia ácida durante su combustión. En la Figura 6.1, se muestran las posibilidades tecnológicas para convertir la biomasa.

Los procesos mostrados se pueden dividir en procesos termoquímicos, que utilizan una fuente de calor externa (por ejemplo, combustión, pirólisis y gasificación) y procesos bioquímicos, que utilizan microorganismos para procesar la biomasa (fermentación y digestión anaerobia). En general, los procesos termoquímicos son menos sensibles a la calidad de la biomasa, por lo que es más sencillo utilizarlos en una escala industrial; los procesos bioquímicos requieren de un pretratamiento de la biomasa para adaptarla a las necesidades de los microorganismos y permitir que éstos crezcan; por ejemplo, suele ser necesario un proceso de hidrólisis de la biomasa antes de la fermentación.

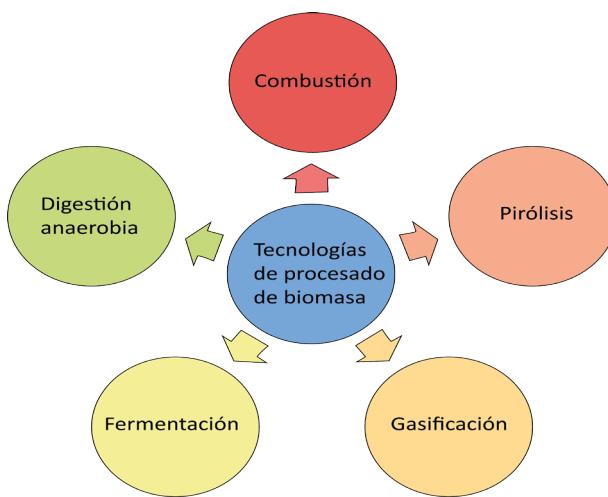


Figura 6.1. Diferentes tecnologías para procesar la biomasa.

Sin embargo, no solo la biomasa lignocelulósica (formada por celulosa, hemicelulosa y lignina) puede ser utilizada en estos procesos de revalorización. Los residuos orgánicos también pueden jugar un papel importante como materia prima, ya que son baratos (o incluso presentan un coste nulo), son muy abundantes y no se utilizan como fuente de nutrientes para la alimentación humana, tal como ocurre con diferentes biomasas. Los residuos orgánicos son una fuente de carbono puesto que contienen lípidos, proteínas y carbohidratos que también pueden ser convertidos en productos de alto valor a través de los procesos mostrados en la Figura 6.1.

El contenido de este capítulo se centra en las tecnologías de conversión termoquímica y, más concretamente, en el proceso de pirólisis. En el caso de la pirólisis, la biomasa se somete a alta temperatura ($400 - 800^{\circ}\text{C}$) en ausencia de agentes oxidantes (O_2), lo que provoca la descomposición de la materia orgánica en tres fracciones diferentes: sólida, líquida y gaseosa. Esta tecnología permite una alta recuperación de la energía contenida en la biomasa y produce menos especies contaminantes que otras tecnologías como la incineración. Sin embargo, cuando se utilizan las microondas como método de calentamiento en procesos de pirólisis, la distribución de temperaturas dentro del material es completamente diferente de aquella obtenida en procesos de pirólisis convencionales, siendo posible obtener velocidades de calentamiento rápidas y apareciendo en el residuo unos puntos calientes denominados microplasmas (Menéndez et al., 2011). Estos hechos hacen que la pirólisis con microondas presente importantes ventajas sobre los procesos de pirólisis convencionales.

6.2. Procesos de Pirólisis

Los procesos de pirólisis se encuentran aún en estado de desarrollo pero presentan un gran potencial en el campo de la producción de energía y se espera que contribuyan de forma considerable a corto plazo en procesos de generación de energía, ya que pueden convertir la biomasa directamente en tres fracciones con alto contenido energético: una fracción sólida (carbonizado), líquida (aceites) y gaseosa (gas combustible), además de ser una tecnología versátil, eficiente energéticamente y respetuosa con el medioambiente.

Durante el proceso de pirólisis de biomasa (Figura 6.2), tiene lugar una primera etapa, denominada pirólisis primaria. En esta etapa (400 – 700 °C) se produce la descomposición termoquímica del residuo y se genera un sólido carbonizado (char), aceites (formados por compuestos orgánicos volátiles), gases ligeros (CH_4 , C_2H_6 , CO_2 , CO , etc.) y agua. A medida que aumenta la temperatura, se evapora la humedad del residuo, seguido de la desvolatilización y degradación térmica del residuo seco. Por encima de los 700 - 800 °C, tiene lugar la etapa secundaria, denominada pirólisis secundaria. En esta etapa tienen lugar la gasificación del residuo sólido, produciéndose H_2 , CO y CO_2 , y reacciones secundarias de reformado y craqueo de los aceites orgánicos. Como resultado, los aceites (especialmente los más pesados) se adsorben en la superficie del residuo sólido y pueden ser craqueados, produciéndose de esta forma más H_2O , H_2 , CO_2 , CO e hidrocarburos ligeros.

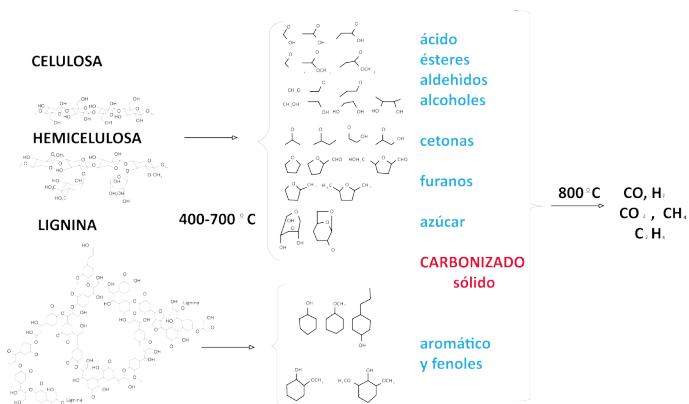


Figura 6.2. Proceso de pirólisis de biomasa.

Como resultado de este tipo de procesos, es posible obtener tres fracciones diferentes (sólida (comúnmente conocida como char), líquida (aceites) y gaseosa), cuyos principales usos se muestran en la Figura 6.3. El rendimiento en cada una de estas fracciones dependerá de diversos parámetros como la naturaleza de la biomasa o residuos orgánicos, la temperatura, la velocidad de calentamiento, el tiempo de residencia o la concentración de gas oxidante (por ejemplo, O_2 y vapor de agua) en el reactor (Beneroso et al., 2015; Bridgwater y Bridge, 1991; Venderbosch y Prins, 2010). En función de algunos de estos parámetros, los procesos de pirólisis se pueden clasificar tal y como se muestran en la Tabla 6.1.

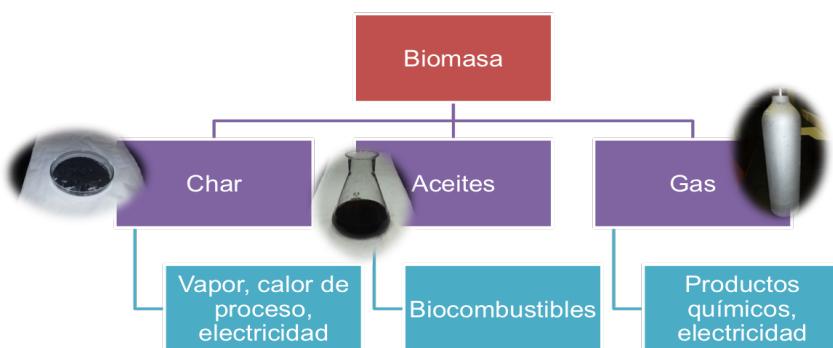


Figura 6.3. Utilización de las fracciones derivadas de un proceso termoquímico.

El proceso de pirólisis rápida se ha desarrollado a escala industrial por compañías como Ensyn Technologies, Dynamotive, KIT y BTG, con el objetivo de maximizar la producción de combustible líquido (consistente en una mezcla compleja de ácidos orgánicos, cetonas, alcoholes o aromáticos). Para ello, estas compañías han utilizado reactores de lecho fluidizado y de lecho fluidizado circulante.

Los reactores de pirólisis de lecho fluidizado (Figura 6.4) pueden llegar a producir un 75% de fracción líquida; para ello es necesario que la biomasa se haya secado y tamizado previamente (2-3 mm) para conseguir altas velocidades de calentamiento. Además, el tiempo de residencia de la fracción sólida carbonosa es mayor que el de los vapores producidos; éstos últimos deben extraerse rápidamente del reactor para evitar reacciones secundarias indeseadas.

Tabla 6.1. Clasificación de los procesos de pirólisis (Adaptada de Bridgwater, 2012).

Modo	Condiciones	Rendimiento fracción líquida (%)	Rendimiento fracción sólida (%)	Rendimiento fracción gaseosa (%)
Pirólisis rápida	~500 °C, Tiempo de residencia de vapores bajo ~1 s	75	12	13
Pirólisis intermedia	~500 °C, Tiempo de residencia de vapores 10–30 s	50	25	25
Pirólisis lenta (carbonización)	~400 °C, Tiempo de residencia de vapores largo horas a días	30	35	35

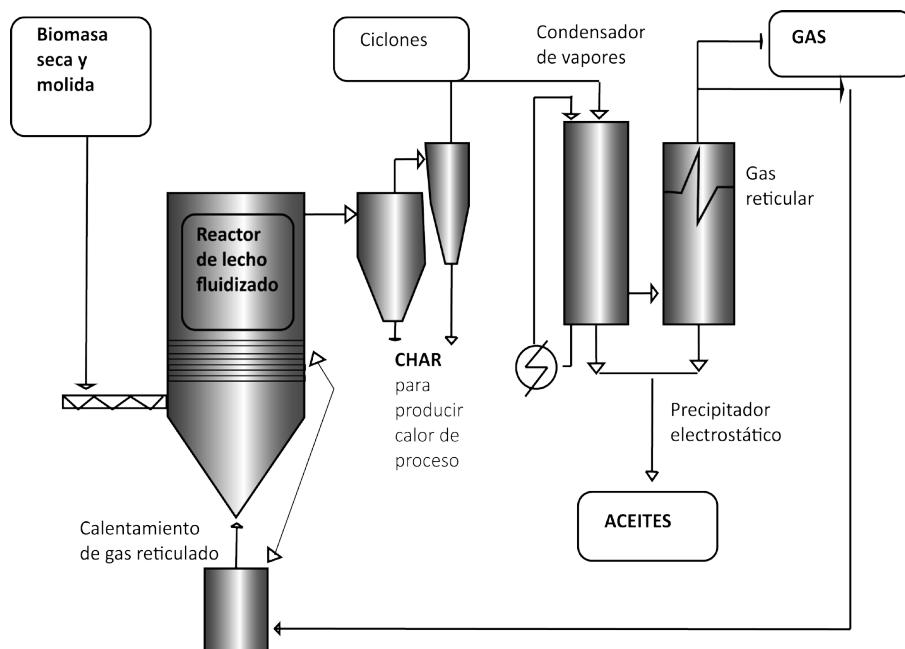


Figura 6.4. Proceso de pirólisis rápida en lecho fluidizado. (Adaptado de Bridgwater et al., 2012).

Los reactores de lecho fluidizado circulante son similares a los de lecho fluidizado, pero el tiempo de

residencia de la fracción sólida es aproximadamente el mismo que el de los vapores (~1s). Además, el suministro de calor se suele llevar a cabo mediante la recirculación del material inerte del lecho (en general, sílice), procedente de un combustor de la fracción sólida. La compañía Ensyn es líder en el uso de la tecnología de lecho fluidizado circulante para la pirólisis de biomasa.

Así mismo, los procesos de pirólisis lenta están desarrollados a escala industrial para maximizar la producción de carbonizado sólido. En el caso concreto de utilizar biomasa, el sólido producido se suele llamar biochar y se utiliza como aditivo en suelos, ya que mejora la fertilidad del suelo y permite incrementar la productividad de los cultivos al permitir una mejor retención de humedad y nutrientes.

6.3. Pirólisis inducida por microondas

La pirólisis inducida por microondas se comenzó a investigar debido, inicialmente, a las ventajas proporcionadas por el calentamiento con microondas en otros campos como la síntesis orgánica. En concreto, el primer trabajo de pirólisis con microondas se llevó a cabo utilizando carbones en 1969 (Fu y Blaustein, 1969), pero no fue hasta 1989 cuando se publicó una patente acerca de pirólisis de residuos orgánicos y biomasa inducida por microondas (Holland, 1989). El grupo de investigación MCAT es pionero en dicho campo en España, publicando su primer trabajo utilizando como sustrato diferentes lodos de depuradora (Menéndez et al., 2012).

La radiación microondas es capaz de inducir un campo de temperaturas dentro del material (calentamiento volumétrico) completamente diferente al creado durante el calentamiento convencional (donde la transferencia de calor tiene lugar desde la superficie hacia el interior del material), lo cual se traduce en una distribución de productos de pirólisis diferente. Además, la reducción en el tiempo de conversión y, por tanto, en el consumo energético, han hecho que el uso de microondas durante los procesos de pirólisis se haya convertido en una tecnología emergente (Budarin et al., 2015; Buttress et al., 2015; Clark et al., 2000; Yu et al., 2001). Otra ventaja consiste en la reducción de procesos de pretratamiento de la biomasa (molienda y secado), habiéndose reportado que no serían necesarios para llevar a cabo la pirólisis (Miura et al., 2004).

Sin embargo, no todos los materiales son capaces de absorber radiación microondas. Por ejemplo, la biomasa contiene agua a temperatura ambiente; ésta absorbe las microondas, pero una vez que se ha evaporado, la biomasa es transparente a las microondas, por lo que no puede alcanzar altas temperaturas (>400 °C). Por ello, se necesita mezclar la biomasa con un material que sea capaz de absorber las microondas (captador) para inducir la pirólisis. Así, la temperatura del medio se eleva debido, inicialmente, al calentamiento del captador. El calor generado se transfiere entonces a la biomasa.

Además, la biomasa se carboniza durante el proceso de pirólisis, lo que supone un cambio en su estructura que posibilita la conducción de electrones libres deslocalizados (Figura 6.5). Esto permite que el carbonizado generado pueda absorber microondas, por lo que comenzará también a actuar como captador (Menéndez et al., 2010; Motasemi et al., 2014).

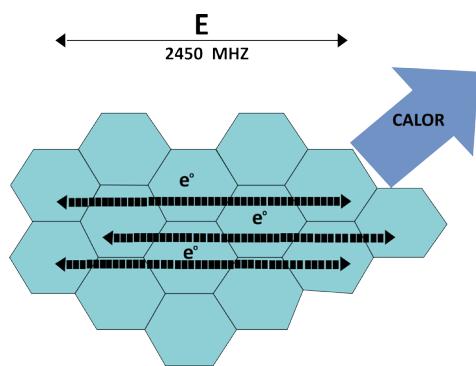


Figura 6.5. Generación de calor en un material con estructuras carbonosas al aplicar microondas.

Por lo tanto, se puede utilizar el propio carbonizado del proceso de pirólisis como captador inicial, que además resulta ser apropiado, ya que es un subproducto del proceso y no contiene ningún componente ajeno que pudiera afectar a los productos de pirólisis.

El proceso de pirólisis de biomasa y residuos orgánicos inducido por microondas es una tecnología emergente y por ello no existen aún numerosas plantas industriales que lo lleven a cabo. A continuación, se muestra una recopilación de los procesos de pirólisis de biomasa con microondas que se encuentran implantados a una escala de planta piloto. La configuración de los reactores es muy diferente a los reactores utilizados en procesos de pirólisis convencional, los cuales han sido expuestos en el Apartado 6.2.

La compañía Scandinavian Biofuels cuenta con un prototipo patentado, el cual se muestra en la Figura 6.6 (Kasin, 2013). El reactor de pirólisis consiste en una cavidad cilíndrica rotatoria dividida en cuatro secciones independientes. La biomasa se alimenta y se extrae de cada sección tras la pirólisis, la cual se produce por un campo de microondas de alta intensidad proporcionado por los magnetrones.

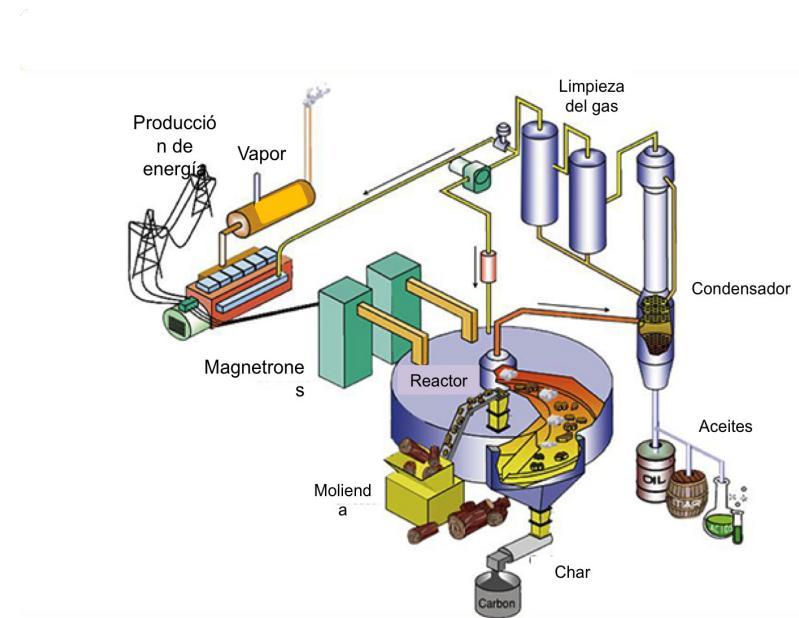


Figura 6.6. Proceso de pirólisis de biomasa inducido por microondas desarrollado por Scandinavian Biofuels (Adaptado de <http://www.sbiofuel.com>).

Además del reactor de pirólisis, los vapores se extraen por la parte superior del reactor y se condensan para obtener la fracción de aceites; los gases incondensables se pueden utilizar como gas combustible para generar la electricidad necesaria de los magnetrones mediante una turbina de gas y para la generación de vapor mediante una turbina de vapor. Asimismo, el sólido carbonizado se extrae por la parte inferior y se enfriá. En la Tabla 6.2 se muestra la producción de cada fracción así como el consumo energético y el exceso de electricidad producido al utilizar diferentes tipos de biomasa en este proceso. Dado el alto contenido energético de los productos resultantes, el exceso de electricidad es bastante importante, lo que supone sea un proceso energéticamente eficiente.

Tabla 6.2. Balances globales de materia y energía del proceso de pirólisis con microondas desarrollado por Scandinavian Biofuels para diversas biomasas (<http://www.sbiofuel.com>).

Biomasa	Paja de arroz	Bagazo	Cáscara de coco
Capacidad (toneladas/año)	25000	25000	25000
Producción de aceites (toneladas/año)	13250	16250	17500
Producción de gases (toneladas/año)	3500	3250	3250
Producción de char (toneladas/año)	8250	5500	4250
Consumo energético anual (kWh/kg)	0.15	0.15	0.15
Exceso de electricidad anual (kWh/kg)	1.15	1.41	1.39

La Figura 6.7 muestra una fotografía de un reactor desarrollado por científicos de la Universidad de Minnesota para llevar a cabo la pirólisis de biomasa con microondas (<http://biorefining.cfans.umn.edu/>). En este caso, la biomasa se piroliza en un primer reactor y los gases generados se alimentan a otro reactor que permite maximizar la producción de hidrógeno, para ser posteriormente utilizados en una turbina de gas que produce la energía necesaria para sustentar el proceso de pirólisis. Este proceso utiliza 3 magnetrones de 1.5 kW cada uno y la biomasa se transporta a lo largo del reactor mediante un sistema auger. Además, también se utilizan 5 columnas de destilación para fraccionar los aceites y 2 lavadores de gases.



Figura 6.7. Reactor de pirólisis inducida por microondas desarrollado por la Universidad de Minnesota.

Payakkawan et al. diseñaron un reactor que integra 10 magnetrones, con una potencia máxima de 8.5 kW, dentro de una cavidad cilíndrica con un volumen de 0.847 m³v, lo que permite procesar casi 60 toneladas de cáscara de coco por semana (Payakkawan et al., 2014). Los productos generados se distribuyen en carbonizado (rendimiento del 31% en masa), aceites ricos en fenol (rendimiento del 35%) y gases (rendimiento del 34%). Para mantener la temperatura de pirólisis (500 °C), se necesita una potencia de 10 kW, la cual se puede obtener a partir de los gases producidos en la pirólisis.

En la Figura 6.8 se muestra un reactor de la compañía Rotawave Ltd., utilizado para la carbonización de diferentes biomasas (Laningan, 2010). El sistema de alimentación consiste en un tornillo sinfín en el que la biomasa se precalienta a 80 – 100 °C. El tiempo de residencia de la biomasa dentro del reactor es de 15 minutos y el carbonizado se descarga a través de una válvula dentro de un depósito con agua para evitar el riesgo de combustión. El consumo energético reportado para cada tipo de biomasa se encuentra en la Tabla 6.3. Así mismo, se incluye el poder calorífico del char producido en condiciones similares a escala de laboratorio y a escala de planta piloto (Figura 6.8), manteniéndose prácticamente constante. Además, la calidad de los aceites producidos y del carbonizado es bastante mejor que los producidos en condiciones similares mediante un proceso de pirólisis convencional, siendo 1.5 veces más eficiente energéticamente. Este estudio concluyó que la pirólisis con microondas es un método versátil y escalable para producir combustibles a partir de biomasa.



Figura 6.8. Reactor Rotawave Ltd. para la carbonización con microondas de biomasa.

Tabla 6.3. Consumo energético de la carbonización con microondas de diferentes biomasas y poder calorífico del char producido.

Biomasa	Masa (kg)	Consumo energético (kWh/kg)	Poder calorífico del char (escala laboratorio) (kJ/g)	Poder calorífico del char (escala piloto) (kJ/g)
Pellets de paja de trigo	12	0.5	22.4	23.1
Miscanthus	2.4	1.3	24.6	22.4
Cáscara de cacao	4.3	0.9	22.1	28.2

La pirólisis de residuos sólidos urbanos inducida por microondas también se ha llevado a cabo a escala piloto recientemente (Li et al., 2011). En este estudio se utilizó un reactor irradiado con 20 kW para alcanzar una temperatura de pirólisis de 600 °C. Los rendimientos conseguidos fueron 57% en carbonizado, 25 % en aceites y 18 % en gases. La composición de los gases es, básicamente, hidrocarburos, con un poder calorífico de 36 MJ/m³ frente a un poder calorífico de los aceites de 55 MJ/m³. Este proceso tiene un consumo energético de 0.7 kWh/kg.

Los equipos existentes a escala industrial están diseñados para maximizar la producción de carbonizado o de aceites. Sin embargo, no existen aún reactores enfocados a la producción de gas de síntesis (H_2+CO) mediante pirólisis con microondas a escala industrial; para ello se requieren temperaturas de pirólisis mucho más altas que las alcanzadas en los procesos implantados actualmente. Sin embargo, existen multitud de estudios experimentales en los que la radiación microondas es particularmente interesante para maximizar la producción de gas de síntesis (Beneroso et al., 2013, 2014b, 2015a).

Esto se debe a que las microondas inducen la aparición de microplasmas que duran una fracción de segundo y que alcanzan temperaturas considerablemente mayores que la temperatura media de la muestra (Menéndez et al., 2011); permitiendo tanto el craqueo térmico de los volátiles generados como las reacciones entre el sólido carbonoso y los volátiles, favoreciéndose la producción de H₂ y CO (Beníroso et al., 2015b). Por ejemplo, Huang et al. (Huang et al., 2008) estudiaron la pirólisis con microondas de cascarrilla de arroz y obtuvieron un gas rico en hidrógeno (55 vol%), junto con CO₂, CO y CH₄ en concentraciones de 17, 13 y 10 vol%, respectivamente. Beníroso et al. utilizaron un residuo orgánico (procedente de un vertedero) y observaron que es posible obtener un syngas de gran calidad a partir de los mismos (50 vol% de H₂ y 36 vol% de CO) (Beníroso et al., 2014). Para llevar a cabo la producción de gas de síntesis a escala industrial, se han propuesto algunos modelos como el lecho fluidizado circulante en el que la fuente de energía son las microondas (Xie et al., 2014). Para ello, se propone el uso de materiales captadores de microondas capaces de elevar la temperatura de pirólisis por encima de 1000 °C, produciendo un gas más limpio que a bajas temperaturas y reduciendo el consumo energético de los lechos fluidizados convencionales. En la Figura 6.9 se muestra un esquema de este modelo. La idea es dividir el lecho fluidizado en dos zonas entre las que se establece una recirculación del material captador de microondas (SiC) que actúa como transportador de calor. En una de las zonas se alimenta la biomasa junto con vapor de agua para incrementar el rendimiento en gas. En la otra zona, se utiliza aire como agente de fluidización del SiC, donde éste se calienta con microondas hasta 900 °C y se recircula a la zona de pirólisis, previa separación del aire. Además, también se propone la posibilidad de añadir CaO al lecho para absorber el CO₂ producido en la pirólisis y obtener un gas rico en H₂, con una producción mínima de aceites.

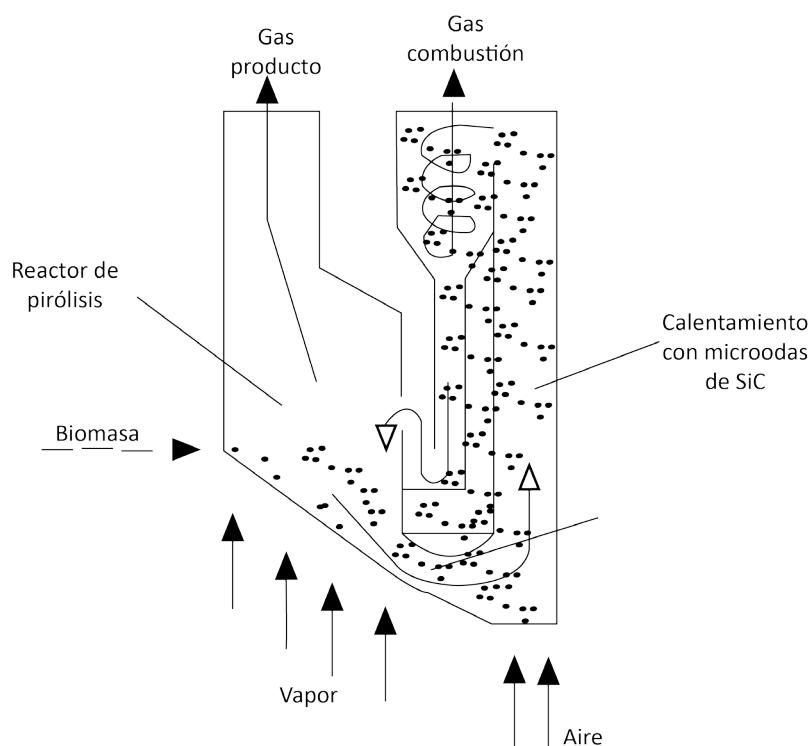


Figura 6.9. Lecho fluidizado circulante calentado con microondas (Adaptado de Xie et al., 2014).

6.4. Conclusiones

La conversión termoquímica de la biomasa es un nicho industrial por explotar para la producción de biocombustibles y productos químicos derivados. En este tipo de procesos, el modo de calentamiento es extremadamente importante a la hora de optimizar el rendimiento y la calidad de los productos. Por ello, el uso de microondas como método de calentamiento se presenta como tecnología emergente que puede proporcionar importantes ventajas sobre procesos de pirólisis convencionales, entre las que cabe destacar un importante ahorro de tiempo en el proceso y la reducción de procesos de pretratamiento. Sin embargo, el desarrollo industrial de la pirólisis inducida por microondas es limitado, siendo necesario estudios a mayor escala con materiales captadores de microondas más eficientes que permitan velocidades de calentamiento similares a las observadas a escala de laboratorio, así como nuevos diseños de reactores para maximizar la eficiencia energética del proceso.

Bibliografía Citada

- Baños, R., Manzano-Agugliaro, F., Montoya, F. G., Gil, C., Alcayde, A., y Gómez, J. (2011). Optimization methods applied to renewable and sustainable energy: A review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 15 (4), 1753-1766.
- Beneroso, D., Bermúdez, J. M., Arenillas, A., y Menéndez, J. A. (2013). Microwave pyrolysis of microalgae for high syngas production. *Bioresource Technology*, 144, 240-246.
- Beneroso, D., Bermúdez, J. M., Arenillas, A., y Menéndez, J. A. (2014a). Influence of the microwave absorbent and moisture content on the microwave pyrolysis of an organic municipal solid waste. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 105, 234-240.
- Beneroso, D., Bermúdez, J. M., Arenillas, A., y Menéndez, J. A. (2014b). Integrated microwave drying, pyrolysis and gasification for valorisation of organic wastes to syngas. *Fuel*, 132, 20-26.
- Beneroso, D., Bermúdez, J. M., Arenillas, A., y Menéndez, J. A. (2015a). Comparing the composition of the synthesis-gas obtained from the pyrolysis of different organic residues for a potential use in the synthesis of bioplastics. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 111, 55-63.
- Beneroso, D., Bermúdez, J. M., Arenillas, A., y Menéndez, J. A. (2015b). Microwave Pyrolysis of Organic Wastes for Syngas-Derived Biopolymers Production. In Z. Fang, J. R. L. Smith y X. Qi (Eds.), *Production of Biofuels and Chemicals with Microwave* (Vol. 3, pp. 99-127): Springer Netherlands.
- Bridgwater, A. V. (2012). Review of fast pyrolysis of biomass and product upgrading. *Biomass and Bioenergy*, 38, 68-94.
- Bridgwater, A. V., y Bridge, S. A. (1991). A Review of Biomass Pyrolysis and Pyrolysis Technologies. In A. V. Bridgwater and G. Grassi (Eds.), *Biomass Pyrolysis Liquids Upgrading and Utilization* (pp. 11-92): Springer Netherlands.

- Budarin, Vitaliy L., Shuttleworth, Peter S., De bruyn, Mario, Farmer, Thomas J., Gronnow, Mark J., Pfaltzgraff, Lucie, Clark, James H. (2015). The potential of microwave technology for the recovery, synthesis and manufacturing of chemicals from bio-wastes. *Catalysis Today*, 239, 80-89.
- Buttress, Adam, Jones, Aled, y Kingman, Sam. (2015). Microwave processing of cement and concrete materials – towards an industrial reality? *Cement and Concrete Research*, 68, 112-123.
- Clark, David E., Folz, Diane C., y West, Jon K. (2000). Processing materials with microwave energy. *Materials Science and Engineering: A*, 287 (2), 153-158.
- Fu, Y. C., and Blaustein, B. D. (1969). Pyrolysis of Coals in a Microwave Discharge. *Industrial and Engineering Chemistry Process Design and Development*, 8 (2), 257-262.
- Holland, K.M. (1989). Pyrolysis of organic material: Google Patents.
- Huang, Y. F., Kuan, W. H., Lo, S. L., y Lin, C. F. (2008). Total recovery of resources and energy from rice straw using microwave-induced pyrolysis. *Bioresource Technology*, 99 (17), 8252-8258.
- Hwang, Jenn Jiang. (2010). Promotional policy for renewable energy development in Taiwan. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 14 (3), 1079-1087.
- Kasin, K.I. (2013). Microwave assisted flash pyrolysis system and method using the same: Google Patents.
- Lanigan, Brigid. (2010). Microwave processing of lignocellulosic biomass for production of fuels. University of York.
- Li, Xin-yue, Yan, Jie, Yang, Hu, Peng, Tao, y Yang, Qi-cai. (2011, 20-22 May 2011). Study on processing technology for microwave pyrolysis of municipal solid waste. Paper presented at the Materials for Renewable Energy and Environment (ICMREE), 2011 International Conference on.
- Menéndez, J. A., Arenillas, A., Fidalgo, B., Fernández, Y., Zubizarreta, L., Calvo, E. G., y Bermúdez, J. M. (2010). Microwave heating processes involving carbon materials. *Fuel Processing Technology*, 91 (1), 1-8.
- Menéndez, J. A., Inguanzo, M., y Pis, J. J. (2002). Microwave-induced pyrolysis of sewage sludge. *Water Research*, 36 (13), 3261-3264.
- Menéndez, J. A., Juárez-Pérez, E. J., Ruisánchez, E., Bermúdez, J. M., y Arenillas, A. (2011). Ball lightning plasma and plasma arc formation during the microwave heating of carbons. *Carbon*, 49 (1), 346-349.
- Miura, Masakatsu, Kaga, Harumi, Sakurai, Akihiko, Kakuchi, Toyoji, y Takahashi, Kenji. (2004). Rapid pyrolysis of wood block by microwave heating. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 71 (1), 187-199.
- Motasemi, F., y Afzal, Muhammad T. (2013). A review on the microwave-assisted pyrolysis technique. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 28, 317-330.
- Motasemi, F., Afzal, Muhammad T., Salema, Arshad Adam, Mouris, J., y Hutcheon, R. M. (2014). Microwave dielectric characterization of switchgrass for bioenergy and biofuel. *Fuel*, 124, 151-157.

- Payakkawan, Poomyos, Areejit, Suwilai, y Sooraksa, Pitikhate. (2014). Design, fabrication and operation of continuous microwave biomass carbonization system. *Renewable Energy*, 66, 49-55.
- Venderbosch, R. H., y Prins, W. (2010). Fast pyrolysis technology development. *Biofuels, Bioproducts and Biorefining*, 4 (2), 178-208.
- Xie, Qinglong, Borges, Fernanda Cabral, Cheng, Yanling, Wan, Yiqin, Li, Yun, Lin, Xiangyang, Ruan, Roger. (2014). Fast microwave-assisted catalytic gasification of biomass for syngas production and tar removal. *Bioresource Technology*, 156, 291-296.
- Yu, V. Bykov, Rybakov, K. I., y Semenov, V. E. (2001). High-temperature microwave processing of materials. *Journal of Physics D: Applied Physics*, 34 (13), R55.

Las microondas y el Reformado de metano con CO₂ sobre catalizadores carbonosos

7

Beatriz Fidalgo Fernández

Abstract

Over the last two decades, the reforming of methane with carbon dioxide, or dry reforming, has been studied as alternative to the steam reforming of natural gas (or methane). Steam methane reforming is a well established industrial process for the production of synthesis gas (H₂ + CO) and its resulting byproducts.

The main obstacle to the industrial deployment of the dry reforming is the lack of commercial catalysts that can operate without undergoing deactivation due to carbon deposition. Numerous researchers have investigated the catalytic activity of a large number of different metal-based catalysts for the conventionally-heated dry reforming reaction. Carbon catalysts have been suggested as promising alternative to metal-based catalysts due to their resistance to impurities and low cost. However, they are normally disregarded due to their low catalytic activity when dry reforming is carried out under conventional heating.

This Chapter shows that the application of microwave heating establishes a feasible route for the use of carbon-based catalysts on the dry reforming reaction. The microwave-assisted CO₂ reforming of CH₄ over carbon-based catalysts gives rise to higher conversions than those obtained under conventional heating. The process combines the catalytic and dielectric properties of carbonaceous materials with the advantages of microwave heating, which favours catalytic heterogeneous reactions due to, among other reasons, the generation of hot spots or microplasmas. The catalytic activity of diverse carbon-based catalysts, from activated carbon to mixtures with metal catalysts, at different operating conditions is discussed in this Chapter. The few existing examples on the microwave-assisted dry reforming over metal-based catalysts are also reviewed. The data confirm the improvement on CH₄ and CO₂ conversions due to the application of microwave heating.

Keywords: Methane, syngas, dry reforming, carbon-based catalyst.

Resumen

En las últimas dos décadas, el reformado de metano con dióxido de carbono, o reformado seco, se ha estudiado como proceso alternativo al reformado de gas natural (o metano) con vapor de agua, el proceso industrial más extendido para la producción de gas de síntesis (H₂ + CO) y subsecuentes productos.

El principal inconveniente para la implementación industrial del reformado seco es que no existen catalizadores comerciales resistentes a los depósitos de carbono que se generan durante la reacción. Numerosos investigadores han estudiado la actividad catalítica de gran número de catalizadores metálicos soportados sobre diversos materiales para la reacción de reformado seco con calentamiento convencional. En base a su resistencia a impurezas y sus ventajas económicas, los catalizadores carbonosos se han propuesto como alternativa prometedora. Sin embargo, su baja actividad catalítica los descarta cuando la reacción de reformado se lleva a cabo bajo calentamiento convencional.

En este capítulo se demuestra cómo la aplicación del calentamiento con microondas establece una ruta factible para la utilización de catalizadores basados en carbono en la reacción de reformado. El reformado de metano con CO₂ asistido con microondas y utilizando catalizadores carbonosos da lugar a conversiones mayores que las obtenidas bajo el calentamiento convencional. El proceso combina las propiedades catalíticas y dieléctricas que tienen algunos materiales carbonosos con el calentamiento en microondas, el cual favorece el desarrollo de reacciones catalíticas heterogéneas debido, entre otras cosas, a la generación de microplasmas.

El capítulo discute la actividad catalítica de diversos catalizadores basados en carbono bajo distintas condiciones de operación, desde carbones activados a mezclas físicas con catalizadores metálicos. El capítulo también revisa los pocos ejemplos de reformado seco asistido con microondas sobre catalizadores metálicos que confirman la mejora en las conversiones con respecto al calentamiento convencional.

Palabras clave: Metano, gas de síntesis, reformado seco, catalizador carbonoso.

7.1. El gas de síntesis y el reformado de metano con vapor de agua

El gas de síntesis es un producto intermedio fundamental en la industria ya que se usa para la obtención de hidrógeno puro, de un amplio espectro de productos químicos y combustibles, y para la generación de electricidad y calor. El gas de síntesis, conocido en inglés como *syngas* consiste en una mezcla de hidrógeno y monóxido de carbono (H₂ + CO), aunque normalmente contiene trazas de CO₂ e hidrocarburos como metano o etano (Rostrup-Nielsen et al., 2002).

En la actualidad, la mayor parte del gas de síntesis obtenido en la industria se destina a la producción de hidrógeno; con una producción de H₂ de unas 50 millones de toneladas por año de acuerdo a datos del 2013. A su vez, aproximadamente el 70% del H₂ producido se emplea en la síntesis de amoníaco (140 millones de toneladas al año según datos del 2011). El 30% restante se utiliza en los procesos de hidrotratamiento de fracciones de petróleo. El tercer producto más sintetizado a partir de *syngas* es metanol (65 millones de toneladas al año según datos del 2013) y sus derivados.

Pero, tal y como se muestra en la Figura 7.1, el potencial del gas de síntesis como intermediario en la industria química es enorme con aplicaciones como la producción de hidrocarburos líquidos a través de la reacción de Fischer-Tropsch, la producción de alcoholes y aldehídos de cadena larga por medio de la reacción del gas de síntesis con olefinas (reacción de hidroformilación), o la síntesis de un gran número de compuestos como formaldehído, ácido acético, etanol, etileno o etilenglicol, por la reacción de metanol con CO (carbonilación) o con gas de síntesis. Además, una pequeña parte de la producción total de gas de síntesis se utiliza en la generación de electricidad por medio de procesos de gasificación integrada en ciclo combinado (IGCC) (Rostrup-Nielsen et al., 2002; Wender, 1996).

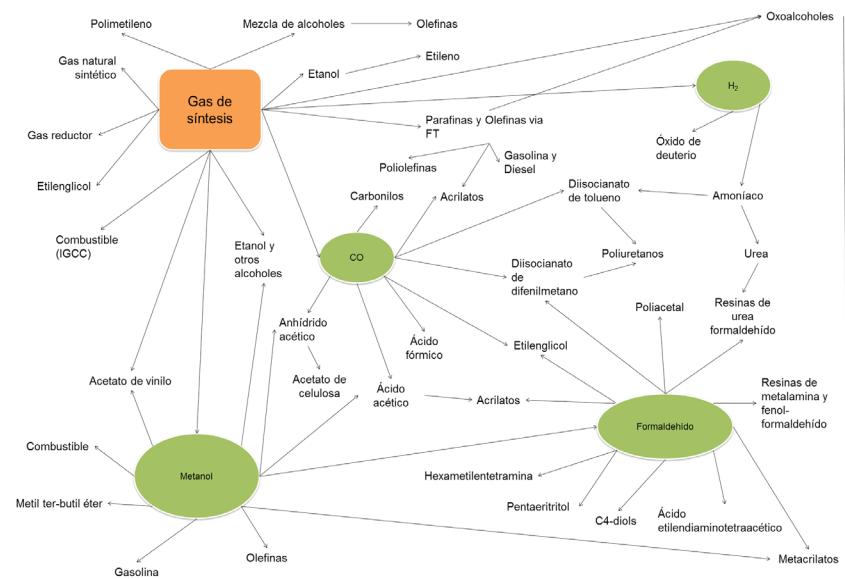
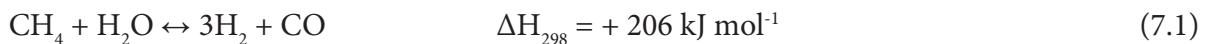


Figura 7.1. Producción de químicos a partir de gas de síntesis (adaptado de (Speight, 2014)).

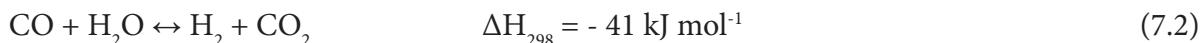
El gas de síntesis puede obtenerse a partir de casi cualquier fuente rica en carbono: gas natural, petróleo, carbón, biomasa y residuos orgánicos. Hoy en día, el gas natural es la principal materia prima para la producción de *syngas*. Y el reformado de metano con vapor de agua (*steam methane reforming* o SMR en inglés) es el proceso de producción más económico (Hu y Ruckenstein, 2004; IEA, 2005; Ross, 2005; Rostrup-Nielsen et al., 2002).

El reformado de metano (o gas natural) con vapor de agua (Reacción 7.1) se lleva a cabo sobre un catalizador metálico y se necesitan altas temperaturas para obtener una conversión de metano aceptable. A nivel industrial el calor suministrado al sistema procede normalmente de la combustión de una parte de la propia alimentación de gas natural.



La conversión completa de metano por medio de la reacción 7.1 produce un *syngas* con la relación H₂/CO igual 3:1. La relación necesaria para la síntesis de subproductos como metanol o compuestos obtenidos por medio de la reacción de Fischer-Tropsch es menor (Rostrup-Nielsen et al., 2002; Wender, 1996).

El ajuste de la relación H₂/CO hasta un valor adecuado se lleva a cabo por medio de la reacción de desplazamiento con vapor (*water gas shift* o WGS en inglés) (Reacción 7.2), que produce más H₂ y CO₂ (Wang et al., 1996; Wender, 1996).



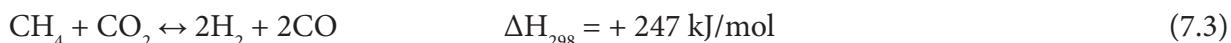
La reacción de desplazamiento con vapor no sólo añade un coste sustancial al proceso global, sino que también incrementa las emisiones de CO₂ del proceso global. Estas emisiones sumadas a las producidas a causa de la energía requerida para llevar a cabo la reacción dan lugar a unas emisiones totales que se encuentran en el intervalo de 0,35 a 0,42 m³ de CO₂/m³ de H₂ producido (Muradov, 1998; Ross, 2005).

Los catalizadores de níquel soportados en alúmina (Ni/Al₂O₃) son los más empleados a nivel industrial para la reacción de reformado con vapor en base a su coste y las aceptables conversiones de metano obtenidas (Rostrup-Nielsen et al., 2002). Las principales causas de desactivación de los catalizadores metálicos durante el SMR son la sinterización y el bloqueo a causa de los depósitos de carbono. Este último fenómeno se modera a nivel industrial trabajando con un exceso de vapor de agua (H₂O/CH₄ ≈ 3 a 4), lo que implica mayores costes de operación y mayor consumo energético (Ross, 2005). Otro problema que presentan los catalizadores metálicos es que se envenenan en presencia de compuestos de azufre contenidos en la corriente de gas natural. Por este motivo el gas natural debe ser pretratado antes de su paso por el reformador.

No cabe duda de que el reformado de metano con vapor de agua es un proceso importante y bien establecido a nivel comercial. Sin embargo, sus limitaciones, principalmente el elevado consumo energético y la inadecuada relación H₂/CO en el *syngas* que se obtiene, han dado lugar al estudio de mejoras en el propio proceso de reformado, y a la investigación y desarrollo de procesos alternativos para la producción de gas de síntesis y sus derivados.

7.2. Reformado de metano con CO₂: Una alternativa al reformado con vapor

El reformado de metano con CO₂, o reformado seco (*dry reforming* o DR en inglés) (Reacción 7.3) es una reacción endotérmica, favorecida por altas temperaturas y bajas presiones. Termodinámicamente la reacción de reformado seco puede ocurrir a partir de temperaturas alrededor 640 °C. Sin embargo, asumiendo una relación en la alimentación de CH₄/CO₂ de 1, se necesitan temperaturas superiores a 800 °C para obtener conversiones razonables (Haghghi et al., 2007; Wang et al., 1996).



La selectividad del proceso global de reformado de CH₄ con CO₂ está determinada por varias reacciones secundarias que pueden ocurrir dependiendo de las condiciones de operación. La reacción de reformado seco y las reacciones secundarias se muestran en la Tabla 7.1, junto con los límites termodinámicos de las mismas.

Tabla 7.1. Reacciones asociadas al proceso de reformado de metano (adaptada de (Fidalgo y Menéndez, 2013)).

Reacción	ΔH_{298} (kJ mol ⁻¹)	Límite inferior T (°C)	Límite superior T (°C)
$\text{CH}_4 + \text{CO}_2 \leftrightarrow 2\text{H}_2 + 2\text{CO}$ (7. 3)	+ 247		640
$\text{H}_2 + \text{CO}_2 \leftrightarrow \text{CO} + \text{H}_2\text{O}$ (7.4)	+ 41	820	
$2\text{CO} \leftrightarrow \text{C} + \text{CO}_2$ (7.5)	- 172	700	
$\text{C} + \text{CO}_2 \leftrightarrow 2\text{CO}$ (7.6)	+ 172		700
$\text{CH}_4 \leftrightarrow \text{C} + 2\text{H}_2$ (7.7)	+ 75		557

La reacción inversa de desplazamiento con vapor de agua (*reverse water gas shift* o RWGS en inglés) (Reacción 7.4) ocurre a temperaturas inferiores a 800 °C (Ross, 2005; Wang et al., 1996). Además, la formación de depósitos de carbono a causa de la reacción de Boudouard (Reacción 7.5) es probable bajo condiciones estequiométricas y a una temperatura inferior a 700 °C. Por el contrario, la reacción inversa, es decir, la gasificación de carbono con CO₂ (Reacción 7.6) tiene lugar preferentemente a temperaturas superiores a 700 °C. Los depósitos de carbono producidos a elevadas temperaturas son por tanto debidos a la descomposición de CH₄ (Reacción 7.7) (Hu y Ruckenstein, 2004; Ross, 2005; Wang et al., 1996).

En las últimas dos décadas, la utilización del reformado seco de metano como alternativa al reformado con vapor ha sido objeto de investigación y debate ya que permite convertir el metano y el dióxido de carbono, dos gases conocidos por su efecto invernadero, en gas de síntesis, un producto intermedio útil y valioso (Bradford y Vannice, 1996, 1999; Cheng et al, 2001; Domínguez et al, 2007; Fidalgo et al, 2008; Lima y Assaf, 2006; Li et al, 2004; Pakhare y Spivey, 2014; Schwab et al., 2015; Usman et al., 2015; Wang et al., 1996; Xu et al., 2001; Zhang et al., 2003). El reformado seco constituye una opción atractiva para la reducción de emisiones y utilización del CO₂. De hecho, se han propuesto múltiples rutas de utilización del reformado seco siempre que haya una fuente de CO₂ disponible. Por ejemplo, el reformado seco podría usarse en yacimientos petrolíferos donde el gas natural se quema, o yacimientos de gas natural que contienen grandes cantidades de CO₂.

En lugar de separar y almacenar el CO₂ antes de transportar el metano hasta otra ubicación, el gas natural podría ser transformado en gas de síntesis (Bradford y Vannice, 1996, 1999; Cheng et al., 2001; Hu y Ruckenstein, 2004; Li et al., 2004; Zhang et al., 2003). Por otro lado, el reformado seco también es una alternativa interesante en zonas donde la disponibilidad de agua es limitada (Bradford & Vannice, 1999). El reformado también podría usarse con corrientes de CO₂ capturadas en centrales térmicas y en la industria petroquímica para procesar efluentes de gases ligeros con corrientes de CO₂ residuales (Gadalla y Bower, 1988; Wang et al., 1996).

Un uso del reformado seco que ha sido investigado en profundidad es la conversión del gas de coquería (COG), residuo de la industria metalúrgica (Bermúdez et al., 2010, 2012, 2013; Cheng et al., 2014; Man et al., 2014; Zhu et al., 2015). El gas de coquería está compuesto principalmente por H₂, CH₄, CO y N₂, y su conversión por medio del reformado seco da lugar a un *syngas* adecuado para la síntesis de metanol. Otra utilización del reformado con CO₂ que se ha estudiado en profundidad es en procesos de biorefinería, concretamente para la valorización de los gases de vertedero y el tratamiento de biogás, materia prima renovable, local y de bajo coste (Barrai et al., 2007; Bonura et al., 2012; Chen et al., 2015; Djinović et al., 2015; Domínguez et al., 2007; Gopaul y Dutta, 2015; Guerra et al., 2013; Lau et al., 2011; Muradov et al., 2008; Papadopoulou et al., 2012; Saha et al., 2014).

El biogás es una mezcla que contiene aproximadamente un 55 - 75 % de CH₄ y un 25 - 45 % de CO₂, y que resulta de la digestión anaerobia de residuos de vertederos e industriales. También puede contener trazas de N₂, O₂, H₂S o CO. El reformado seco de biogás es fundamentalmente el reformado de metano con el CO₂ presente en el propio biogás. Muradov et al. (Muradov et al., 2008) comprobaron que el reformado de biogás a gas de síntesis y la posterior producción de hidrógeno es una opción más eficaz que procesos alternativos como la producción de hidrógeno por medio de la electrólisis de agua alimentada con electricidad producida por la combustión del biogás en una turbina, o que la eliminación del CO₂ presente en el biogás seguido de la producción de H₂ por medio del reformado con vapor del metano separado.

Además del consumo de gases de efecto invernadero, el reformado seco presenta otras ventajas como la producción de un gas de síntesis con una relación H₂/CO menor que el obtenido a partir del reformado con vapor. El *syngas* obtenido para una conversión completa tiene una relación H₂/CO igual a 1:1. Esta relación es más adecuada para la síntesis de compuestos oxigenados y preferible para la síntesis de hidrocarburos de cadena larga a través de la reacción de Fischer-Tropsch, eliminando así la necesidad de un ajuste de la proporción H₂/CO por medio de WGS (Bradford y Vannice, 1996, 1999; Cheng et al., 2001; Hu y Ruckenstein, 2004; Wang et al., 1996). Debido a que se trata de un proceso endotérmico y reversible, el reformado de metano con CO₂ se ha sugerido como almacenamiento energético y sistema de transmisión de energía química. El metano y el dióxido de carbono reaccionarían para dar lugar a H₂ y CO usando energía solar o energía nuclear. La energía almacenada en forma de gas de síntesis podría transportarse por tuberías y liberarse por medio de la reacción inversa en cualquier otra localización y tiempo (Bradford y Vannice, 1996; Chubb, 1980; Fraenkel et al., 1986; Wang et al., 1996; Xu et al., 2001; Zhang et al., 2003).

Aunque el reformado seco tiene potencial como ruta para la reducción de emisiones de CO₂, es improbable desarrollar un proceso con cero emisiones debido al carácter endotérmico de la reacción, a menos que la energía necesaria sea suministrada a partir de fuentes renovables. No obstante, si el calor suministrado procediese de la combustión de una parte de la alimentación de metano, las emisiones totales de CO₂ serían aproximadamente de 0,20 m³/m³ de H₂ producido, es decir, menores que en el caso de SMR (Ross, 2005). A pesar de las ventajas medioambientales que posee, sólo existen dos procesos industriales basados en el reformado con CO₂: el proceso SPARG, implementado por Sterling Chemicals Inc. a finales de la década de 1980, para la producción de gas de síntesis con baja relación H₂/CO (Udengaard et al., 1992), y el proceso Calcor implementado por Caloric, para la obtención de CO (Teuner et al., 2001).

Del mismo modo, sólo se ha encontrado un ejemplo de planta piloto desarrollada en el seno de un proyecto en GTL (*Gas-to-Liquid*) liderado por *Japan Oil, Gas and Metals National Corporation (JOGMEC)* (Yagi et al., 2005). El proyecto, vigente desde 1999 hasta 2004, obtuvo resultados positivos para el proceso de síntesis de metanol y dimetil éter por medio de la reacción de Fischer-Tropsch a partir de un *syngas* con una relación $H_2/CO = 1:1$ y obtenido a través del reformado seco de gas natural.

El principal obstáculo para la implementación industrial del proceso de reformado seco de metano es la falta de disponibilidad de catalizadores comerciales efectivos, que no se desactiven a causa de los depósitos carbonosos ni se envenenen con azufre y otras impurezas presentes en la alimentación. Una posible solución para evitar la formación de depósitos de carbono es emplear temperaturas superiores a 750 °C y relaciones CH_4/CO_2 menores que la unidad, lo cual se opone a lo deseable desde un punto de vista industrial (Bradford y Vannice, 1999; Ross, 2005; Wang et al., 1996).

Por este motivo la mayoría de las investigaciones sobre la reacción de reformado con CO_2 se centran en el desarrollo de nuevos catalizadores que inhiban la formación de depósitos carbonosos dentro del rango de operación donde la formación de depósitos es favorable (Barrai et al., 2007; Bermúdez et al., 2012; Bonura et al., 2012; Bradford y Vannice, 1996; Cheng et al., 2014; Cheng et al., 2001; Chen et al., 2015; Fidalgo et al., 2010, 2011; Fidalgo et al., 2008; Fidalgo et al., 2012; Fidalgo y Menéndez, 2011; Gadalla y Bower, 1988; Lima y Assaf, 2006; Odedairo et al., 2016; Pakhare y Spivey, 2014; Saha et al., 2014; Udengaard et al., 1992; Wang et al., 1996; Xu et al., 2001; Yagi et al., 2005; Zhang et al., 2003; Zhu et al., 2015).

7.2.1. Uso de catalizadores metálicos en el reformado seco de metano y calentamiento convencional

En los últimos años, diferentes grupos de investigación han estudiado la actividad catalítica de gran número de catalizadores mono- y bimetálicos para la reacción de reformado seco con calentamiento convencional (Barrai et al., 2007; Bermúdez et al., 2012; Bonura et al., 2012; Bradford y Vannice, 1996; Cheng et al., 2014; Cheng et al., 2001; Chen et al., 2015; Fidalgo et al., 2011; Gadalla y Bower, 1988; Lima y Assaf, 2006; Odedairo et al., 2016; Pakhare y Spivey, 2014; Saha et al., 2014; Udengaard et al., 1992; Wang et al., 1996; Xu et al., 2001; Yagi et al., 2005; Zhang et al., 2003; Zhu et al., 2015). Varios parámetros influyen en la formación de depósitos carbonosos incluyendo el metal catalizador, su estructura cristalina, las interacciones metal-soporte o la basicidad del soporte. Por este motivo, existen múltiples estudios que evalúan la actividad catalítica de varios metales (Cu , Fe , Co , Ni , Ru , Rh , Pd , Ir o Pt) sobre diferentes soportes (Al_2O_3 , SiO_2 , TiO_2 , MgO , C , ZnO , SiC , La_2O_3 , ZrO_2 , CeO_2 , zeolitas, entre otros), e incluso considerando la adición de soluciones sólidas de óxidos alcalinos y alcalinotérreos (como MgO o CaO).

En general, los metales nobles presentan una elevada actividad en el reformado y reducen la formación de depósitos. Sin embargo, suelen descartarse para el uso a gran escala debido a su elevado coste. Los catalizadores basados en metales no nobles, como el níquel, son más adecuados desde un punto de vista económico, pero su resistencia a la formación de depósitos de carbono es mucho menor.

La actividad catalítica, selectividad, y resistencia a los depósitos carbonosos, varía en función de la carga de metal, de su tamaño de partícula y del soporte, ya que el área superficial activa y las propiedades ácido-base del catalizador se modifican. La Tabla 7.2 muestra cambios en la actividad catalítica de varios metales debido al uso de diferentes soportes.

Tabla 7.2. Efecto del soporte en la actividad catalítica de catalizadores metálicos para la reacción de reformado de metano con CO₂ (adaptada de (Wang et al., 1996)).

Orden de actividad	T (°C)	Carga metálica (% masa)
Ru		
Al ₂ O ₃ > TiO ₂ > SiO ₂	620	0,5
Pd		
TiO ₂ > Al ₂ O ₃ > NaY > SiO ₂ > MgO	500	5,0
TiO ₂ > Al ₂ O ₃ > SiO ₂ > MgO	500	1,0
Rh		
YSZ > Al ₂ O ₃ > TiO ₂ > SiO ₂ >> MgO	650	0,5
Al ₂ O ₃ > SiO ₂ > TiO ₂ > MgO	500	1,0
Ni		
Al ₂ O ₃ > SiO ₂	525-725	40
Al ₂ O ₃ > SiO ₂	600	10
NaY > Al ₂ O ₃ > SiO ₂	600	2
SiO ₂ > ZrO ₂ > La ₂ O ₃ > MgO > TiO ₂	550	4

7.2.2. Uso de catalizadores carbonosos en el reformado seco de metano y calentamiento convencional

Puesto que algunas de las principales características buscadas en catalizadores activos en el reformado seco son su resistencia a los depósitos de carbono, al envenenamiento por azufre y su bajo coste, los catalizadores carbonosos se han investigado como una alternativa prometedora a los catalizadores metálicos (Chen et al., 2015; Domínguez et al., 2007; Fidalgo et al., 2008; Haghghi et al., 2007; Muradov, 2001).

La estructura porosa y química superficial de los materiales de carbono los hace susceptibles de ser aplicados en muchos procesos catalíticos. Los materiales de carbono se han empleado como soportes de diferentes catalizadores en procesos de catálisis heterogénea y como catalizadores en sí mismos (Muradov et al., 2005; Radovic y Rodríguez-Reinoso, 1997; Rodríguez-Reinoso, 1998). Como soporte de catalizadores metálicos, se han empleado en reacciones de hidrodesulfuración, hidrodesnitrogenación, y deshidrohalogenación de fracciones de petróleo, hidrogenación de CO, de compuestos nitroaromáticos halogenados y nitro-compuestos, de ácidos grasos insaturados, y de alquenos y alquinos, oxidación de compuestos orgánicos en química fina y de contaminantes orgánicos, y en aplicaciones de celdas de combustible (Auer et al., 1998; Radovic y Rodríguez-Reinoso, 1997; Rodríguez-Reinoso, 1998; Stüber et al., 2005).

Como catalizadores se han usado en reacciones de reacciones de oxidación-reducción, de hidrogenación-deshidrogenación, de combinación con halógenos, de descomposición, y de deshidratación, isomerización y polimerización. La actividad catalítica de los materiales carbonosos en la reacción de descomposición de metano (o gas natural) se ha estudiado en profundidad. Diferentes investigadores han investigado tanto la influencia de las condiciones de operación sobre la conversión de metano, como la relación de las propiedades físicas y químicas de los carbones con su actividad catalítica (Fidalgo y Menéndez, 2011). Sin embargo, el estudio de la actividad catalítica de materiales de carbono (tanto soportes como agentes activos) en la reacción de reformado de metano con CO₂ es mucho más limitada.

Zhang et al. (Zhang et al., 2014) estudiaron el reformado de CH₄ con CO₂ sobre catalizadores de Co soportados en carbones activados. Los autores obtuvieron altas conversiones durante más de 40 h de reacción en estado estacionario, y destacaron la importancia de las condiciones de preparación del catalizador y la carga de Co sobre la actividad catalítica del mismo. Xu et al. (Xu et al., 2014) también obtuvieron altas conversiones al investigar la actividad catalítica de catalizadores de Ni - Cr soportados en *char* de carbón en experimentos cíclicos. Matos et al. (Matos et al., 2010) estudiaron los cambios en las propiedades texturales de catalizadores Ni-Ca soportados en carbón activado durante la reacción de reformado seco. Los autores concluyeron que la presencia de CO₂ favorece la regeneración *in situ* del catalizador.

Haghghi et al. (Haghghi et al., 2007) realizaron un análisis termodinámico y mecanístico de la reacción de reformado seco de metano utilizando como catalizador un *char* de carbón. Los autores concluyeron que el mecanismo de reacción se compone de la descomposición de metano y la gasificación con CO₂ del carbón. Además observaron que la desactivación del catalizador se debe al bloqueo de los centros activos superficiales con depósitos de carbono inactivos cuando la descomposición de metano es más rápida que la gasificación de los depósitos de carbón.

Song et al. (Song et al., 2008) estudiaron la influencia de las condiciones de operación sobre las conversiones de CH₄ y CO₂ para la reacción de reformado seco sobre un carbón activado. Al igual que Haghghi et al. (Haghghi et al., 2007), los autores confirmaron un mecanismo de reacción basado en la adsorción y craqueo de metano sobre la superficie del carbón activado, seguido de la adsorción de CO₂ y gasificación del carbón en la superficie.

Fidalgo et al. (Fidalgo et al., 2008) investigaron el efecto del sistema de calentamiento sobre las conversiones de CH₄ y CO₂ durante el reformado seco de metano sobre un carbón activado. En un estudio posterior (Fidalgo et al., 2010), los mismos autores compararon la influencia de la porosidad y la presencia de grupos superficiales oxigenados sobre la actividad catalítica de varios materiales carbonosos. Los autores concluyeron que la reacción de reformado tiene lugar principalmente en los microporos, y demostraron el efecto negativo de los grupos oxigenados sobre la actividad catalítica de los materiales de carbono.

Xu et al. (Xu et al., 2014) investigaron las conversiones de CH₄ y CO₂ durante la reacción de reformado seco sobre un carbón activado comercial y modificado. Los autores observaron que las diferencias en la actividad catalítica de los carbones activos varían con la temperatura. Además, confirmaron como la formación de depósitos de carbono amorfos y grafíticos afecta de distinto modo la estabilidad de la actividad catalítica de los carbones activos con el tiempo.

La Tabla 7.3 muestra una colección no exhaustiva de valores de conversión obtenidos por distintos investigadores para la reacción de reformado seco sobre materiales de carbono y sobre catalizadores metálicos soportados en materiales de carbono usando calentamiento convencional. Debido a las diferentes condiciones de operación utilizadas, la comparación directa de los resultados no es posible.

De forma general se observa una buena actividad catalítica de los catalizadores metálicos soportados en carbono, con conversiones superiores al 90% para valores altos de velocidad espacial e intervalo de temperaturas habituales para la reacción de reformado (superiores a 800 °C). Por el contrario, la actividad catalítica de los materiales carbonosos (sin metal activo depositado) es mucho menor.

No sólo se obtienen menores conversiones para tiempos de reacción equivalentes, sino que además estos valores se corresponden con velocidades espaciales alrededor de 100 órdenes de magnitud menores. Estos resultados apuntan a que, aunque los materiales de carbono pueden presentar resistencia a impurezas o ventajas económicas, su utilización en la reacción de reformado seco (calentamiento convencional) no es favorable debido a su baja actividad catalítica.

Tabla 7.3. Conversiones de metano y dióxido de carbono durante la reacción de reformado seco sobre materiales de carbono y sobre catalizadores metálicos soportados en materiales de carbono (calentamiento convencional).

Catalizador	Velocidad espacial	T (°C)	Conversión de CH ₄	Conversión de CO ₂	Referencia
Co/AC (25wt.%)	7200 g ⁻¹ h ⁻¹	950	93% tras 1000 min	96% tras 1000 min	(Zhang et al., 2014)
Ni(5wt.%) - Cr(7.8wt.%) / char	-	850	95% tras 360 min	98% tras 360 min	(Xu et al., 2014)
Ni(5 wt.%) - Ca(1wt.%) / AC	32 L g ⁻¹ h ⁻¹	650	42% tras 1080 min	-	(Matos et al., 2010)
Char de carbón	0.23 L g ⁻¹ h ⁻¹	950	48% tras 120 min	-	(Haghghi et al., 2007)
Carbón activado	0.22 L g ⁻¹ h ⁻¹	950	98% tras 180 min	80% tras 180 min	(Song et al., 2008)
Carbón activado	0.32 L g ⁻¹ h ⁻¹	800	40% tras 300 min	41% tras 300 min	(Fidalgo et al., 2008)
Carbón activado	4 L g ⁻¹ h ⁻¹	800	30% tras 30 min	46% tras 30 min	(Xu et al., 2014)

7.3. La ruta para la utilización de los catalizadores carbonosos: El reformado de metano con CO₂ asistido con microondas

Fidalgo et al. (Fidalgo et al., 2010, 2008) investigaron el reformado de CH₄ con CO₂ asistido con microondas combinado con el uso de materiales de carbono, prestando especial atención al estudio de la influencia de las condiciones de operación sobre las conversiones de CH₄ y CO₂, y a la evaluación de la actividad catalítica de diferentes catalizadores carbonosos.

La principal conclusión de este estudio es que las conversiones para el reformado seco de CH₄ sobre materiales de carbono se incrementan al emplear calentamiento con microondas en lugar de calentamiento convencional. La Figura 7.2 muestra un ejemplo de los resultados de conversión de CH₄ y CO₂ obtenidos en un horno convencional y en un horno microondas unimodo.

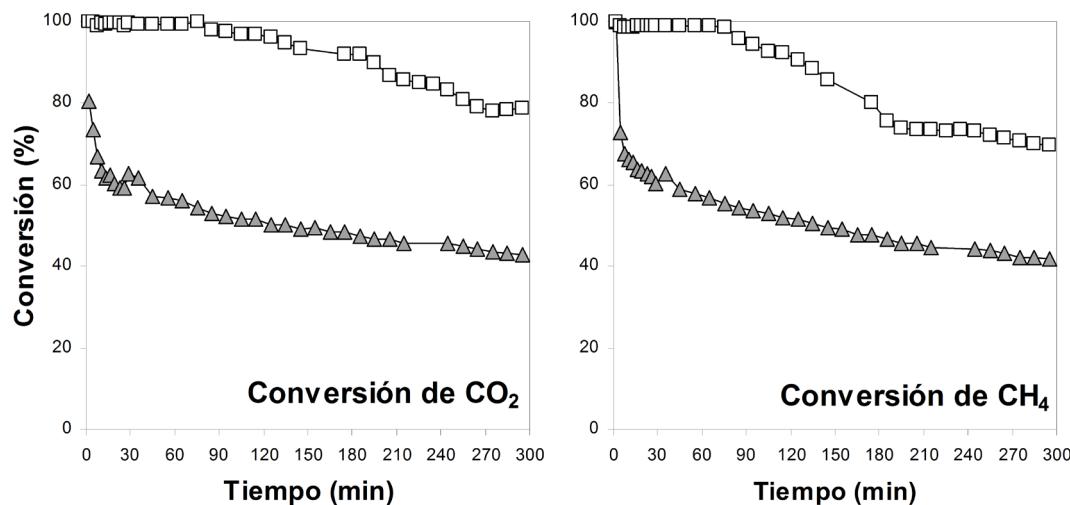


Figura 7.2. Efecto del dispositivo de calentamiento en las conversiones de la reacción de reformado seco de metano sobre el carbón activado FY5. Triángulo – Calentamiento convencional; Cuadrado – Calentamiento con microondas. 800°C, CH₄:CO₂ = 50:50 vol. %, VHSV = 0,32 L g⁻¹ h⁻¹ (adaptado de (Fidalgo et al., 2008)).

Los resultados muestran, después de 300 min, una conversión de CH₄ y CO₂ en el microondas de 70 % y 79 %, respectivamente. Comparados con los valores obtenidos con el calentamiento convencional, supone aproximadamente 30 puntos más en el caso del metano y 35 en el caso del dióxido de carbono. Las diferencias entre las conversiones obtenidas con el calentamiento convencional y el microondas se explican en base a las diferencias en el mecanismo de calentamiento.

El hecho de que en el microondas la energía se transfiere directamente al material carbonoso permite que la temperatura en el interior del material sea más uniforme y mayor que la de la atmósfera que lo rodea (Meredith, 1998; Zlotorzynski, 1995). Esto se relaciona directamente con el hecho de que el calentamiento con microondas favorece los procesos de catálisis heterogénea, incrementando la velocidad de reacción, reduciendo los tiempos de residencia, mejorando la selectividad y proporcionando mayores rendimientos (Domínguez et al., 2007; Durka et al., 2009; Fidalgo et al., 2008; Will el tal., 2004; Zhang y Hayward, 2006; Zhang et al., 2003).

En un sistema catalítico heterogéneo, si el material seleccionado como catalizador es dieléctrico, casi toda la radiación de microondas es absorbida selectivamente por este material, actuando no sólo como catalizador sino también como captador de microondas (Fidalgo et al., 2008; Menéndez et al., 2010).

La mejora en las reacciones catalíticas heterogéneas debida a las microondas se atribuye a efectos térmicos resultantes de la diferencia entre la temperatura real de los centros donde tiene lugar la reacción y la temperatura media registrada (Durka et al., 2009; Will et al., 2004; Zhang y Hayward, 2006). La existencia de puntos calientes o microplasmas dentro del lecho de catalizador, donde la temperatura es considerablemente superior a la temperatura media del lecho y cuya posición varía con el tiempo, es la causa más probable (Menéndez et al., 2011).

Como parte de su investigación, (Fidalgo et al., 2008) concluyeron que el intervalo óptimo de temperatura de reacción es entre 700 y 800 °C. En dicho intervalo, la reacción de reformado de metano con CO₂ asistida con microondas tiene lugar como una combinación de las reacciones individuales de descomposición de CH₄ y gasificación con CO₂.

Por lo tanto, la conversión de CH₄ se mantiene porque los centros activos se regeneran continuamente debido a la gasificación con CO₂ de los depósitos de carbono amorfó. Tanto la descomposición de metano como la gasificación con CO₂ son reacciones a su vez favorecidas por el calentamiento con microondas. Domínguez et al. (Domínguez et al., 2007) observaron un comportamiento similar al estudiar el reformado seco de biogás asistido con microondas utilizando un *char* de residuos de café como catalizador.

Además de la temperatura, se observó que la proporción de CO₂ en la alimentación al reactor tiene un efecto clave en las conversiones durante reacción de reformado seco de metano. Pequeños incrementos en el porcentaje de CO₂ de la alimentación dan lugar a aumentos moderados en la conversión de CO₂, y a grandes incrementos en la conversión de CH₄. La relación H₂/CO, no obstante, disminuye cuando el porcentaje de CO₂ aumenta.

El incremento en la velocidad espacial total (VHSV) tiene un efecto negativo sobre las conversiones de CH₄ y CO₂. Sin embargo, la relación H₂/CO no se ve afectada, lo que significa que los cambios en VHSV afectan por igual a las conversiones de metano y dióxido de carbono. La Figura 7.3 muestra el efecto de la proporción de CO₂ en la alimentación y la velocidad espacial sobre la reacción de reformado seco asistido con microondas.

Se puede observar que relaciones de CH₄/CO₂ bajas y valores bajos de velocidad espacial (i.e. CH₄:CO₂ = 40:60 vol.% y 0.32 L g⁻¹ h⁻¹) dan lugar a conversiones del 100% durante al menos 300min. Sin embargo, la conversión disminuye drásticamente al aumentar la relación de CH₄/CO₂ y/o la velocidad espacial (i.e. CH₄:CO₂ = 50:50 vol.% y 0.92 L g⁻¹ h⁻¹).

En otras palabras, los catalizadores carbonosos muestran una mayor actividad catalítica cuando se combinan con el calentamiento con microondas en lugar de calentamiento convencional, pero su actividad es aún limitada (altas conversiones pero bajas velocidades espaciales) si se comparan con catalizadores metálicos (véase la Tabla 7.3).

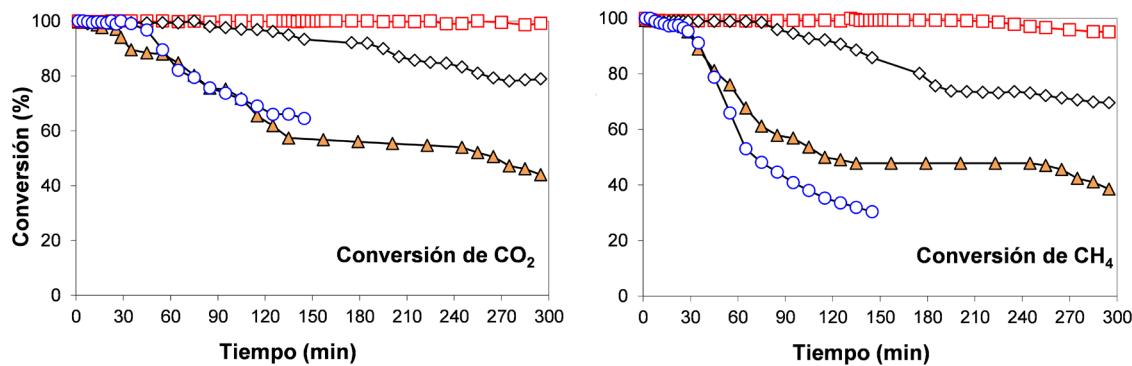


Figura 7.3. Efecto de la proporción de CO₂ en la alimentación y la velocidad espacial en las conversiones de la reacción de reformado seco de metano sobre el carbón activado FY5 a 800°C. Cuadrado – CH₄:CO₂ = 40:60 vol.%, VHSV = 0,32 L g⁻¹ h⁻¹; Rombo – CH₄:CO₂ = 50:50 vol.%, VHSV = 0,32 L g⁻¹ h⁻¹; Círculo - CH₄:CO₂ = 65:35 vol.%, VHSV = 0,32 L g⁻¹ h⁻¹; Triángulo - CH₄:CO₂ = 50:50 vol.%, VHSV = 0,92 L g⁻¹ h⁻¹ (adaptado de (Fidalgo et al., 2008)).

7.4. El reformado de metano con CO₂ asistido con microondas y los catalizadores metálicos

La Tabla 7.4 recoge de forma no exhaustiva valores de conversión obtenidos por distintos investigadores para la reacción de reformado seco asistida con microondas usando como catalizadores materiales de carbono, metales soportados en carbono o metales depositados en otros soportes.

Aunque la comparación directa de los resultados no es posible debido al uso de condiciones de operación diferentes, se puede observar una buena actividad catalítica de los catalizadores metálicos soportados en carbono, con conversiones superiores al 70 % para valores altos de velocidad espacial (similares a los mostrados en la Tabla 7.3). No obstante existen muy pocos estudios sobre la producción de gas de síntesis a partir de reformado seco asistido con microondas y catalizadores metálicos (Odedairo et al., 2016).

Zhang et al. (X. Zhang et al., 2003) estudiaron el reformado de CH₄ con CO₂ asistido con microondas sobre catalizadores de platino (Pt/Al₂O₃). En línea con otras investigaciones, los autores observaron valores mayores de conversión y selectividad que los obtenidos al usar calentamiento convencional, atribuyendo estos resultados a la formación de puntos calientes en el lecho de catalizador.

Odedairo et al. (Odedairo et al., 2016) estudiaron el efecto de la adición de metales (Cr, Fe, Ta) sobre la actividad catalítica y capacidad de absorción de microondas de catalizadores de níquel (Ni/CeO₂) para la reacción de reformado seco. Estos autores observaron altas conversiones de metano en los catalizadores de Ni - Ta y Ni - Cr, que atribuyeron a los puntos calientes generados alrededor de las partículas de níquel debido al crecimiento del grafeno depositado, el cual presenta buenas propiedades dieléctricas. Efectivamente los materiales de carbono son como norma general buenos receptores de microondas, lo cual los hace adecuados para su uso en reacciones heterogéneas asistidas con microondas. Por el contrario, la mayoría de los catalizadores metálicos no se calientan bajo el efecto de la radiación microondas.

Tabla 7.4. Conversiones de metano y dióxido de carbono durante la reacción de reformado seco asistida con microondas.

Catalizador	Velocidad espacial L (g ⁻¹ h ⁻¹)	T (°C)	Conversión de CH ₄ (%)	Conversión de CO ₂ (%)	Referencia
Pt(8wt.%)					
CeO ₂ (20wt.%)/ Al ₂ O ₃	7.2	700	75	80	(Zhang et al., 2003)
Ni(29wt.%)/ CeO ₂	10	850	70, tras 14 h	-	(Odedairo et al., 2016)
Ni(18wt.%) Cr(2wt.%)/CeO ₂	10	850	75, tras 14 h	-	(Odedairo et al., 2016)
Ni/AC	1.5	800	55, tras 6h	98 tras 6 h	(Fidalgo et al., 2011)
AC + Ni/Al ₂ O ₃	3.0	800	90, tras 15 h	98 tras 15 h	(Fidalgo y Menéndez, 2012)
AC	0.40	700	90, tras 15 h	92 tras 15 h	(Fidalgo y Menéndez, 2012)
Char	0.33	800	80, tras 2 h	95 tras 2 h	(Domínguez et al., 2007)

Los centros activos metálicos suelen reflejar las microondas, mientras que los soportes son transparentes a las mismas (Haque, 1999). De modo que, para poder ser usados en el microondas, los catalizadores que tradicionalmente muestran buena actividad catalítica para el reformado, necesitan mezclarse con receptores de microondas y así alcanzar la temperatura necesaria para la reacción.

Fidalgo et al. (Fidalgo et al., 2011) investigaron el reformado de CH₄ con CO₂ asistido con microondas usando una mezcla heterogénea de carbón activado y Ni/Al₂O₃ como catalizador. Los autores observaron que al usar este tipo de catalizador el mecanismo de reacción difiere del mecanismo observado sobre carbones activados puros. La descomposición de metano ocurre preferentemente sobre las partículas de Ni, mientras que el CO₂ tiende a gasificar no sólo los depósitos de carbono generados sino también parte del carbón activado original.

La Figura 7.4 muestra conversiones de CH_4 y CO_2 próximas al 100% durante más de 15 h cuando se combina el calentamiento con microondas y los catalizadores mixtos (velocidad espacial 3 L g⁻¹ h⁻¹).

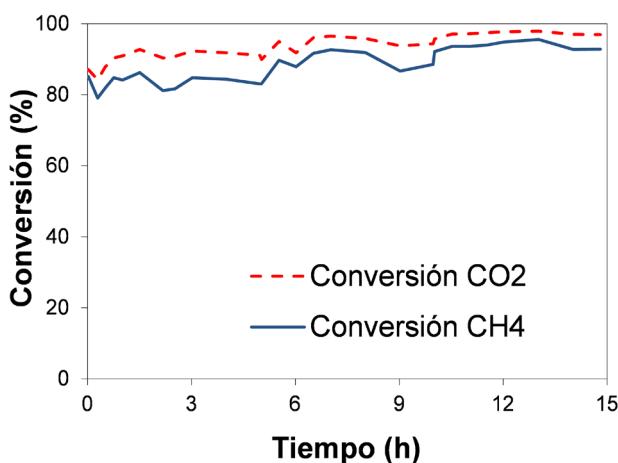


Figura 7.4. Conversión de CH_4 y CO_2 para el reformado de seco de metano asistido con microondas sobre un catalizador mixto de carbón activado y catalizador de níquel. FY5 + Ni/ Al_2O_3 , 800 °C, $\text{CH}_4:\text{CO}_2 = 50:50$ vol.%, VHSV = 3 L g⁻¹ h⁻¹ (adaptado de (Fidalgo y Menéndez, 2012)).

Uno de los resultados más interesantes observados por Fidalgo et al. (Fidalgo et al., 2011) fue el efecto sinérgico que ocurre entre la fracción carbonosa y la fracción metálica del catalizador. Este efecto facilita alcanzar un compromiso entre la actividad catalítica del catalizador y su coste al utilizar el calentamiento con microondas. En el microondas, parte del catalizador metálico debe ser sustituido por un material carbonoso para que el lecho catalítico se caliente. Como se ha visto, la fracción metálica presenta una mayor actividad catalítica que la fracción carbonosa que lo reemplaza. Sin embargo, la combinación del efecto de las microondas y el efecto sinérgico entre las fracciones del catalizador da lugar a una reducción en la actividad catalítica mucho menor de la esperada.

De hecho, los autores observaron que al utilizar el catalizador mixto (50 wt.% carbón activado y 50 wt.% Ni/ Al_2O_3) en el horno microondas se obtienen conversiones de metano y dióxido de carbono similares a las obtenidas al operar con 100 wt.% catalizador de níquel y calentamiento convencional. Por lo tanto, la sustitución de parte del catalizador metálico en el proceso asistido con microondas no sólo da lugar a conversiones similares a las obtenidas en horno convencional, sino que además permite reducir el coste del catalizador, ya que la fracción carbonosa es más barata.

7.5. Oportunidades del reformado seco asistido con microondas

En este capítulo se ha presentado el reformado de metano con dióxido de carbono, o reformado seco, asistido con microondas como una posible alternativa al reformado de metano con vapor de agua. El reformado seco muestra claras ventajas medioambientales ya que permite convertir dos gases de efecto invernadero (CH_4 y CO_2) en gas de síntesis. Además, la relación H₂/CO del syngas producido es más adecuada para la síntesis de compuestos oxigenados y de hidrocarburos de cadena larga que la obtenida por medio del reformado con vapor.

El reformado seco es aplicable a corrientes de metano con alta concentración de CO₂ sin necesidad de llevar a cabo ninguna etapa de acondicionamiento previa, esto incluye gas natural rico en CO₂, biogás y corrientes industriales residuales. En general, el reformado seco es una ruta de utilización de CO₂ como reactivo, incluyendo corrientes de CO₂ capturadas en centrales térmicas y en procesos industriales. El reformado seco de metano asistido con microondas y utilizando catalizadores basados en carbono da lugar a conversiones de CH₄ y CO₂ más elevadas que las obtenidas bajo calentamiento convencional. De este modo, el uso de las microondas establece una nueva ruta para la utilización de catalizadores carbonosos, que bajo el calentamiento convencional muestran una actividad catalítica muy baja. Es más, una mejora similar se observa cuando las microondas se combinan con catalizadores metálicos, solos o mezclados con materiales carbonosos. De hecho, las conversiones obtenidas en el microondas con catalizadores mixtos de carbón activado y Ni soportado en alúmina son equivalentes a las conversiones obtenidas sobre el catalizador metálico y calentamiento convencional. Este efecto, sólo observado en el microondas, constituye una oportunidad para abaratar el coste del catalizador sustituyendo parte del catalizador metálico por material carbonoso sin disminuir la conversión.

Bibliografía Citada

- Auer, E., Freund, A., Pietsch, J., y Tacke, T. (1998). Carbons as supports for industrial precious metal catalysts. *Applied Catalysis A: General*, 173 (2), 259-271.
- Barrai, F., Jackson, T., Whitmore, N., y Castaldi, M. J. (2007). The role of carbon deposition on precious metal catalyst activity during dry reforming of biogas. *Catalysis Today*, 129 (3-4), 391-396.
- Bermúdez, J. M., Arenillas, A., y Menéndez, J. A. (2012). Equilibrium prediction of CO₂ reforming of coke oven gas: Suitability for methanol production. *Chemical Engineering Science*, 82, 95-103.
- Bermúdez, J. M., Ferrera-Lorenzo, N., Luque, S., Arenillas, A., y Menéndez, J. A. (2013). New process for producing methanol from coke oven gas by means of CO₂ reforming. Comparison with conventional process. *Fuel Processing Technology*, 115, 215-221.
- Bermúdez, J. M., Fidalgo, B., Arenillas, A., and Menéndez, J. A. (2010). Dry reforming of coke oven gases over activated carbon to produce syngas for methanol synthesis. *Fuel*, 89 (10), 2897-2902.
- Bermúdez, J. M., Fidalgo, B., Arenillas, A., y Menéndez, J. A. (2012). Mixtures of Steel-Making Slag and Carbons as Catalyst for Microwave-Assisted Dry Reforming of CH₄. *Chinese Journal of Catalysis*, 33 (7-8), 1115-1118.
- Bonura, G., Cannilla, C., y Frusteri, F. (2012). Ceria-gadolinia supported NiCu catalyst: A suitable system for dry reforming of biogas to feed a solid oxide fuel cell (SOFC). *Applied Catalysis B: Environmental*, 121-122, 135-147.
- Bradford, M. C. J., y Vannice, M. A. (1996). Catalytic reforming of methane with carbon dioxide over nickel catalysts I. Catalyst characterization and activity. *Applied Catalysis A: General*, 142 (1), 73-96.

- Bradford, M. C. J., y Vannice, M. A. (1999). CO₂ Reforming of CH₄. *Catalysis Reviews*, 41 (1), 1-42.
- Chen, C., Zhou, J. S., y Xiang, Y. Y. (2015). Research of Characteristics Biomass Staged-Gasification for Hydrogen-Rich Syngas. *Applied Mechanics and Materials*, 737, 60-64.
- Cheng, H., Feng, S., Tao, W., Lu, X., Yao, W., Li, G., y Zhou, Z. (2014). Effects of noble metal-doping on Ni/La₂O₃-ZrO₂ catalysts for dry reforming of coke oven gas. *International Journal of Hydrogen Energy*, 39 (24),
- Cheng, Z. X., Zhao, X. G., Li, J. L., y Zhu, Q. M. (2001). Role of support in CO₂ reforming of CH₄ over a Ni/γ-Al₂O₃ catalyst. *Applied Catalysis A: General*, 205 (1-2), 31-36.
- Chen, X., Jiang, J., Tian, S., y Li, K. (2015). Biogas dry reforming for syngas production: catalytic performance of nickel supported on waste-derived SiO₂. *Catalysis Science & Technology*, 5 (2), 860-868.
- Chubb, T. A. (1980). Characteristics of CO₂/CH₄ reforming-methanation cycle relevant to the sol-chem thermochemical power system. *Solar Energy*, 24 (4), 341-345.
- Djinović, P., Črnivec, I. G. O., y Pintar, A. (2015). Biogas to syngas conversion without carbonaceous deposits via the dry reforming reaction using transition metal catalysts. *Catalysis Today*, 253, 155-162.
- Domínguez, A., Fernández, Y., Fidalgo, B., Pis, J. J., y Menéndez, J. A. (2007). Biogas to Syngas by Microwave-Assisted Dry Reforming in the Presence of Char. *Energy and Fuels*, 21 (4), 2066-2071.
- Domínguez, A., Fidalgo, B., Fernández, Y., Pis, J. J., y Menéndez, J. A. (2007). Microwave-assisted catalytic decomposition of methane over activated carbon for CO₂-free hydrogen production. *International Journal of Hydrogen Energy*, 32 (18), 4792-4799.
- Durka, T., Van Gerven, T., y Stankiewicz, A. (2009). Microwaves in Heterogeneous Gas-Phase Catalysis: Experimental and Numerical Approaches. *Chemical Engineering and Technology*, 32 (9), 1301-1312.
- Fidalgo, B., Arenillas, A., y Menéndez, J. A. (2010). Influence of porosity and surface groups on the catalytic activity of carbon materials for the microwave-assisted CO₂ reforming of CH₄. *Fuel*, 89 (12), 4002-4007.
- Fidalgo, B., Arenillas, A., y Menéndez, J. A. (2011). Mixtures of carbon and Ni/Al₂O₃ as catalysts for the microwave-assisted CO₂ reforming of CH₄. *Fuel Processing Technology*, 92 (8), 1531-1536.
- Fidalgo, B., Domínguez, A., Pis, J. J., y Menéndez, J. A. (2008). Microwave-assisted dry reforming of methane. *International Journal of Hydrogen Energy*, 33 (16), 4337-4344.
- Fidalgo, B., y Menéndez, J. A. (2011). Carbon materials as catalysts for decomposition and CO₂ reforming of methane: A review. *Cuihua Xuebao/Chinese Journal of Catalysis*, 32 (2), 207-216.
- Fidalgo, B., y Menéndez, J. A. (2012). Study of energy consumption in a laboratory pilot plant for the microwave-assisted CO₂ reforming of CH₄. *Fuel Processing Technology*, 95, 55-61.
- Fidalgo, B., y Menéndez, J. A. (2013). Syngas production by CO₂ reforming of CH₄ under microwave heating-challenges and opportunities. In *Syngas: Production, Applications and Environmental Impact* (pp. 121-149).
- Fidalgo, B., Muradov, N., y Menéndez, J. A. (2012). Effect of H₂S on carbon-catalyzed methane decomposition and CO₂ reforming reactions. *International Journal of Hydrogen Energy*, 37 (19), 14187-14194.

- Fraenkel, D., Levitan, R., y Levy, M. (1986). A solar thermochemical pipe based on the CO₂/CH₄ (1:1) system. *International Journal of Hydrogen Energy*, 11 (4), 267-277.
- Gadalla, A. M., y Bower, B. (1988). The role of catalyst support on the activity of nickel for reforming methane with CO₂. *Chemical Engineering Science*, 43 (11), 3049-3062.
- Gopaul, S. G., y Dutta, A. (2015). Dry reforming of multiple biogas types for syngas production simulated using Aspen Plus: The use of partial oxidation and hydrogen combustion to achieve thermo-neutrality. *International Journal of Hydrogen Energy*, 40 (19), 6307-6318.
- Guerra, C., Lanzini, A., Leone, P., Santarelli, M., y Beretta, D. (2013). Experimental study of dry reforming of biogas in a tubular anode-supported solid oxide fuel cell. *International Journal of Hydrogen Energy*, 38 (25), 10559-10566.
- Haghghi, M., Sun, Z., Wu, J., Bromly, J., Wee, H. L., Ng, E., Zhang, D. (2007). On the reaction mechanism of CO₂ reforming of methane over a bed of coal char. *Proceedings of the Combustion Institute*, 31 (2), 1983-1990.
- Haque, K. E. (1999). Microwave energy for mineral treatment processes - a brief review. *International Journal of Mineral Processing*, 57 (1), 1-24.
- Hu, Y. H., y Ruckenstein, E. (2004). Catalytic Conversion of Methane to Synthesis Gas by Partial Oxidation and CO₂ Reforming. *Advances in Catalysis*, 48, 297-345.
- International Energy Agency, IEA. (2005). Hydrogen production and storage. R&D priorities y gaps.
- Lau, C. S., Tsolakis, A., y Wyszynski, M. L. (2011). Biogas upgrade to syn-gas (H₂ - CO) via dry and oxidative reforming. *International Journal of Hydrogen Energy*, 36 (1), 397-404.
- Lima, S. M. de, y Assaf, J. M. (2006). Ni-Fe Catalysts Based on Perovskite-type Oxides for Dry Reforming of Methane to Syngas. *Catalysis Letters*, 108 (1-2), 63-70.
- Li, M., Xu, G., Tian, Y., Chen, L., y Fu, H. (2004). Carbon Dioxide Reforming of Methane Using DC Corona Discharge Plasma Reaction. *The Journal of Physical Chemistry A*, 108 (10), 1687.
- Man, Y., Yang, S., Zhang, J., y Qian, Y. (2014). Conceptual design of coke-oven gas assisted coal to olefins process for high energy efficiency and low CO₂ emission. *Applied Energy*, 133, 197-205.
- Matos, J., Rosales, M., González, G., y Urbina de Navarro, C. (2010). Changes on Texture and Crystalline Phase of Activated Carbon-Supported Ni - Ca Catalyst During Dry Methane Reforming. *The Open Materials Science Journal*, 4, 125-132.
- Menéndez, J. A., Arenillas, A., Fidalgo, B., Fernández, Y., Zubizarreta, L., Calvo, E. G., y Bermúdez, J. M. (2010). Microwave heating processes involving carbon materials. *Fuel Processing Technology*, 91 (1), 1-8.
- Menéndez, J. A., Juárez-Pérez, E. J., Ruisánchez, E., Bermúdez, J. M., y Arenillas, A. (2011). Ball lightning plasma and plasma arc formation during the microwave heating of carbons. *Carbon*, 49 (1), 346-349.
- Meredith, R. (1998). Engineers' handbook of industrial microwave heating. London: The Institution of Electrical Engineers (IEE).
- Muradov, N. (1998). CO₂ - Free Production of Hydrogen by Catalytic Pyrolysis of Hydrocarbon Fuel. *Energy and Fuels*, 12 (1), 41-48.
- Muradov, N. (2001). Hydrogen via methane decomposition: an application for decarbonization of fossil fuels. *International Journal of Hydrogen Energy*, 26 (11), 1165-1175.

- Muradov, N., Chen, Z., y Smith, F. (2005). Fossil hydrogen with reduced emission: Modeling thermocatalytic decomposition of methane in a fluidized bed of carbon particles. International Journal of Hydrogen Energy, 30 (10), 1149-1158.
- Muradov, N., Smith, F., y T-Raissi, A. (2008). Hydrogen production by catalytic processing of renewable methane-rich gases. International Journal of Hydrogen Energy, 33 (8), 2023-2035.
- Odedairo, T., Ma, J., Chen, J., Wang, S., y Zhu, Z. (2016). Influences of doping Cr/Fe/Ta on the performance of Ni/CeO₂ catalyst under microwave irradiation in dry reforming of CH₄. Journal of Solid State Chemistry, 233, 166-177.
- Pakhare, D., y Spivey, J. (2014). A review of dry (CO₂) reforming of methane over noble metal catalysts. Chemical Society Reviews, 43 (22), 7813-7837.
- Papadopoulou, C., Matralis, H., y Verykios, X. (2012). Utilization of Biogas as a Renewable Carbon Source: Dry Reforming of Methane. In L. Guczi and A. Erdőhelyi (Eds.), Catalysis for Alternative Energy Generation (pp. 57-127). New York: Springer.
- Radovic, L. R., y Rodríguez-Reinoso, F. (1997). Chemistry and physics of carbon. In P. A. Thrower (Ed.), Carbon materials in catalysis (Vol. 25, pp. 312-334). New York: Marcel Dekker.
- Rodríguez-Reinoso, F. (1998). The role of carbon materials in heterogeneous catalysis. Carbon, 36 (3), 159-175.
- Ross, J. R. H. (2005). Natural gas reforming and CO₂ mitigation. Catalysis Today, 100 (1-2), 151-158.
- Rostrup-Nielsen, J. R., Sehested, J., y Nørskov, J. K. (2002). Hydrogen and synthesis gas by steam- and CO₂ reforming. Advances in Catalysis, 47, 65-139.
- Saha, B., Khan, A., Ibrahim, H., y Idem, R. (2014). Evaluating the performance of non-precious metal based catalysts for sulfur-tolerance during the dry reforming of biogas. Fuel, 120, 202 -217.
- Schwab, E., Milanov, A., Schunk, S. A., Behrens, A., y Schödel, N. (2015). Dry Reforming and Reverse Water Gas Shift: Alternatives for Syngas Production? Chemie Ingenieur Technik, 87 (4), 347-353.
- Song, Q., Xiao, R., Li, Y., y Shen, L. (2008). Catalytic Carbon Dioxide Reforming of Methane to Synthesis Gas over Activated Carbon Catalyst. Industrial and Engineering Chemistry Research, 47 (13), 4349-4357.
- Speight, J. G. (2014). The Chemistry and Technology of Petroleum, Fifth Edition. CRC Press.
- Stüber, F., Font, J., Fortuny, A., Bengoa, C., Eftaxias, A., and Fabregat, A. (2005). Carbon materials and catalytic wet air oxidation of organic pollutants in wastewater. Topics in Catalysis, 33 (1-4), 3 - 50.
- Teuner, S., Neumann, P., y Von Linde, F. (2001). CO through CO₂ reforming. The Calcor Standard and Calcor Economy processes. Oil Gas European Magazine, 27, 44-46.
- Udengaard, N. R., Hansen, J.-H. B., Hanson, D. C., y Stal, J. A. (1992). Sulphur passivated reforming process lowers syngas H₂/CO ratio. Oil Gas Journal, 90, 62-67.
- Usman, M., Wan Daud, W. M. A., y Abbas, H. F. (2015). Dry reforming of methane: Influence of process parameters-A review. Renewable and Sustainable Energy Reviews, 45, 710-744.
- Wang, S., Lu, G. Q. (Max), y Millar, G. J. (1996). Carbon Dioxide Reforming of Methane To Produce Synthesis Gas over Metal-Supported Catalysts: State of the Art. Energy and Fuels, 10 (4), 896-904.
- Wender, I. (1996). Reactions of synthesis gas. Fuel Processing Technology, 48 (3), 189-297.

- Will, H., Scholz, P., and Ondruschka, B. (2004). Heterogeneous Gas-Phase Catalysis Under Microwave Irradiation-a New Multi-Mode Microwave Applicator. *Topics in Catalysis*, 29 (3-4), 175-182.
- Will, H., Scholz, P., y Ondruschka, B. (2004). Microwave-Assisted Heterogeneous Gas-Phase Catalysis. *Chemical Engineering and Technology*, 27 (2), 113-122.
- Xu, L., Duan, lin 'e, Tang, M., Liu, P., Ma, X., Zhang, Y., Fan, M. (2014). Catalytic CO₂ reforming of CH₄ over Cr-promoted Ni/char for H₂ production. *International Journal of Hydrogen Energy*, 39 (19), 10141-10153.
- Xu, L., Liu, Y., Li, Y., Lin, Z., Ma, X., Zhang, Y., Fan, M. (2014). Catalytic CH₄ reforming with CO₂ over activated carbon based catalysts. *Applied Catalysis A: General*, 469, 387-397.
- Xu, Z., Li, Y., Zhang, J., Chang, L., Zhou, R., y Duan, Z. (2001). Bound-state Ni species - a superior form in Ni-based catalyst for CH₄/CO₂ reforming. *Applied Catalysis A: General*, 210 (1-2), 45-53.
- Yagi, F., Kanai, R., Wakamatsu, S., Kajiyama, R., Suehiro, Y., y Shimura, M. (2005). Development of synthesis gas production catalyst and process. *Catalysis Today*, 104 (1), 2-6.
- Zhang, G., Su, A., Du, Y., Qu, J., y Xu, Y. (2014). Catalytic performance of activated carbon supported cobalt catalyst for CO₂ reforming of CH₄. *Journal of Colloid and Interface Science*, 433, 149-155.
- Zhang, X., y Hayward, D. O. (2006). Applications of microwave dielectric heating in environment-related heterogeneous gas-phase catalytic systems. *Inorganica Chimica Acta*, 359 (11), 3421-3433.
- Zhang, X., Lee, C. S. M., Mingos, D. M. P., y Hayward, D. O. (2003). Carbon Dioxide Reforming of Methane with Pt Catalysts Using Microwave Dielectric Heating. *Catalysis Letters*, 88 (3-4), 129-139.
- Zhu, Q., Cheng, H., Zou, X., Lu, X., Xu, Q., y Zhou, Z. (2015). Synthesis, characterization, and catalytic performance of La_{0.6}Sr_{0.4}Ni_xCo_{1-x}O₃ perovskite catalysts in dry reforming of coke oven gas. *Chinese Journal of Catalysis*, 36 (7), 915-924.
- Zlotorzynski, A. (1995). The application of microwave radiation to analytical and environmental chemistry. *Critical Reviews in Analytical Chemistry*, 25, 43-76.

Molienda de carbones y minerales asistida con microondas

8

E. Ruisánchez y E.G. Calvo

Abstract

Of all the stages of mineral processing, the grinding of coal and minerals on an industrial scale involves the greatest consumption of energy and financial expenditure. Consequently, any improvement of the milling process leading to a decrease in the operating costs (both maintenance and energetic) would be of great interest. One of the most important technological innovations in recent years has been the introduction of microwave technology in the mining industry. The pre-treatment of minerals with microwaves facilitates the subsequent grinding process, since residence times in the mills are greatly reduced, as are the energy costs. The non-uniform nature of minerals makes them excellent candidates for this type of pre-treatment. Microwaves only affect the regions that are able to absorb the energy of the electromagnetic waves converting it into heat. As a result, temperature differences appear in the treated materials, which facilitate their fragmentation and subsequent pulverization in the mills.

Keywords: grinding, energy saving, coal.

Resumen

La molienda de carbones y minerales a escala industrial es el proceso que mayor consumo energético presenta de todas las etapas involucradas en el procesamiento de minerales. Es por ello, que cualquier optimización en el proceso de molienda que genere una disminución del gasto operativo (tanto de mantenimiento como energético), va a ser de gran interés. Una de las innovaciones tecnológicas planteadas en los últimos años está relacionada con la inclusión de la tecnología microondas en el sector de la minería. El tratamiento previo de minerales con microondas facilita su posterior proceso de molienda, reduciendo los tiempos de residencia en los molinos y, por ende, los costes energéticos. La naturaleza no uniforme de los minerales los convierte en excelentes candidatos para someterse a estos pre-tratamientos. Las microondas únicamente inciden sobre las zonas que son capaces de absorber la energía de estas ondas electromagnéticas transformándola en calor. Como consecuencia, aparecen diferencias de temperatura en las rocas tratadas, diferencias que promueven su fragmentación favoreciendo, con ello, su posterior pulverización en los molinos.

Palabras clave: Molienda, ahorro energético, carbón.

8.1. Procesamiento de carbones y minerales industriales

Los carbones y minerales son materiales de vital importancia que permiten asegurar el desarrollo tecnológico, social y medioambiental de la sociedad humana. La actividad de la población mundial está estrechamente relacionada con los productos derivados de minerales y materias primas procedentes de la actividad minera. Consecuentemente, la demanda de minerales a nivel mundial está sometida a un crecimiento continuo. Algunos de los minerales se pueden emplear prácticamente tal como se extraen de la mina, sin apenas modificaciones, como es el caso del azufre o la sal. Sin embargo, existen muchos otros que deben ser procesados, entre los que se encuentran el hierro, cobre o estaño, entre otros.

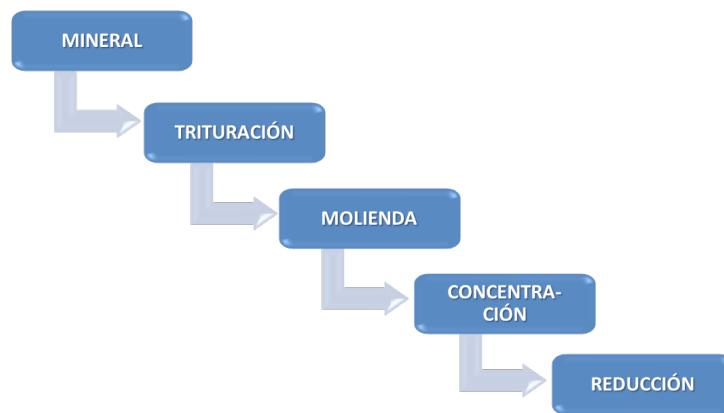


Figura 8.1. Etapas involucradas en el procesamiento de minerales.

El procesamiento de minerales tiene como objetivo aumentar la concentración del metal valioso (mena metálica), bien sea para su posible venta o para prepararlo para un posterior proceso de fundición y refinación.

Con el objetivo de convertir el mineral extraído en la mina desde la forma de rocas hasta llegar al concentrado, éste es tratado y clasificado en varias etapas (véase *Figura 8.1*), a través de una serie de equipos cuyo objetivo es reducir el tamaño de las rocas de mineral.

De todas las operaciones involucradas en el procesamiento de minerales, es la molienda la que se va a tratar en el presente capítulo, tanto por su importancia como por ser una de las etapas con mayor consumo energético. Por este motivo, actualmente se están buscando nuevas alternativas y tecnologías aplicadas al proceso de molienda que permitan reducir el tamaño de la roca de manera más eficiente.

8.2. Proceso de molienda de minerales

La molienda es una operación que permite reducir el tamaño de las partículas mediante diversos equipos que combinan esfuerzos de impacto y abrasión. Por lo general, la molienda está precedida de una sección de trituración y, por lo tanto, la granulometría de los minerales que entran a la sección de molienda es bastante uniforme. El objetivo principal de este proceso es la liberación de la especie útil del resto de material, denominado ganga. No obstante, en algunas ocasiones se puede perseguir simplemente que se produzca un aumento de la superficie específica del material.

Durante el proceso de molienda, las partículas pasan de tamaños iniciales entre 5 y 200 mm hasta tamaños finales comprendidos entre 10 y 300 micras. Esta reducción de tamaño generalmente se desarrolla en recipientes cilíndricos rotativos que, además del mineral a moler, se cargan con un medio de molienda que puede ser a base de bolas o barras de acero, trozos de roca dura y, en algunos casos, trozos del propio mineral (molienda autógena).

Es importante resaltar que **la molienda es la operación que más energía consume** en una planta, llegando a utilizar hasta el 50 % del total de la energía eléctrica consumida (Wills y Napier-Munn, 2006). La mayor parte de la energía cinética de la carga del molino se pierde como calor y ruido, generados por los cilindros o bolas al moler el mineral (Jones et al., 2005; Walkiewicz et al., 1991). Tan sólo un escaso 1 % de la energía es la que finalmente se utilizará para fracturar el mineral. Por ello, es imprescindible estudiar y buscar nuevas tecnologías que permitan optimizar el proceso y, reducir así, el consumo energético de estos equipos.

8.3. Clasificación de molinos industriales

En función del medio de molienda utilizado para realizar la reducción de tamaño del mineral, se pueden diferenciar tres modelos de molinos: de barras, de bolas y autógenos.

8.3.1. Molinos de barras

En estos molinos, el tamaño máximo de las partículas alimentadas es de 50 mm, obteniéndose un producto final con tamaño inferior a 200 micras. La relación de reducción, es decir, la relación entre la granulometría de entrada y de salida, está comprendida entre 15 y 20. La longitud del molino debe ser mayor que el diámetro, siendo la relación longitud-diámetro de 1.5 a 2.5 (Weiss, 1985).

Se puede apreciar un esquema de un molino de barras en la Figura 8.2. La selección de tamaño que se precisa en un molino de barras se realiza en base a la potencia que necesitará el motor de arranque, pudiendo calcularse a partir del índice de Bon (Chenje et al., 2003). Este índice de trabajo es un parámetro que expresa la resistencia de un material a ser triturado y molido.

Numéricamente, son los kilovatios-hora por tonelada requeridos para reducir un material desde un tamaño teóricamente infinito, hasta que el 80 % del producto pase por un tamiz de 100 micras, permitiendo así hacer una buena estimación de la energía necesaria para la molienda. Uno de los mayores problemas de estos dispositivos es el desgaste de las barras, que hace imprescindible la necesidad de reponerlas para evitar que barras excesivamente delgadas tiendan a doblarse y/o quebrarse. Por ello, se usan barras de acero con alto contenido en carbono, puesto que son más duras y se rompen en vez de doblarse al desgastarse, no enredándose así con otras barras. La carga de barras debe ocupar un 45 % del volumen del molino (35 % si tenemos en cuenta los huecos que dejan las barras entre sí) y el consumo de las mismas oscila entre 0.1 y 1 Kg de acero por tonelada de mineral molido por vía húmeda, siendo inferior por vía seca (Chenje et al., 2004).

Las partículas más gruesas impiden la ruptura de las más finas, por lo que se producen muy pocos finos y una molienda muy selectiva con una granulometría muy cerrada, es decir, con una distribución de tamaños de partícula muy estrecha. Estos molinos son recomendables para la alimentación de concentradores gravimétricos o de ciertos procesos de flotación sensibles a la presencia de ultrafinos, evitándose el proceso de deslamado en el que se eliminarían dichos ultrafinos. Además, estos molinos se encargan, en ocasiones, de alimentar a los molinos de bolas.

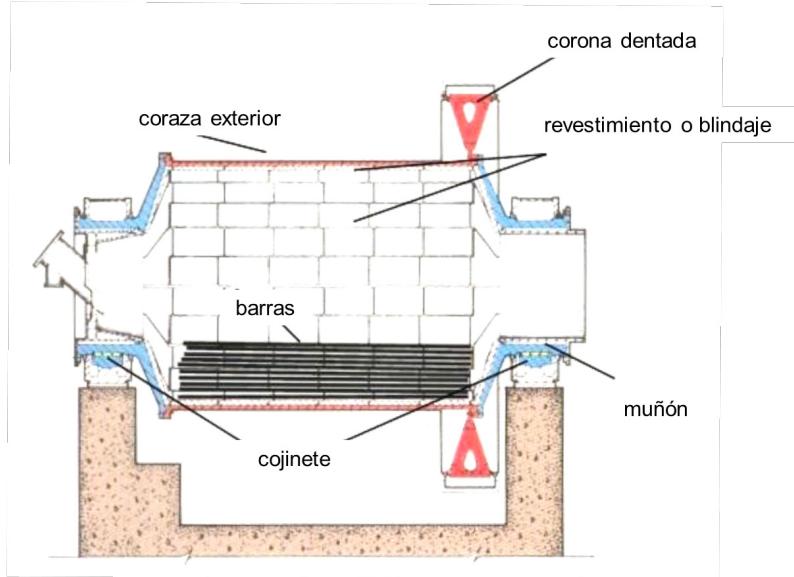


Figura 8.2. Esquema de un molino de barras.

8.3.2. Molinos de bolas

Los molinos de bolas generalmente realizan las etapas finales en la disminución del tamaño de partícula, utilizando bolas de acero como medio de molienda en un cuerpo cilíndrico. La relación de longitud-diámetro es ≤ 1.5 . Como las bolas tienen mayor superficie específica que las barras, la molienda realizada en este tipo de molinos genera una mayor cantidad de finos.

Es por ello, que los molinos de bolas son muy utilizados en la industria de la minería para la pulverización y selección de materiales. Además, la pulverización puede ser llevada a cabo a través del proceso seco o proceso húmedo.

En este caso la molienda es un proceso al azar y se produce por el impacto de unas bolas contra otras, teniendo las partículas gruesas y finas las mismas oportunidades de romperse. Inicialmente, la carga del molino debe efectuarse con un amplio rango de tamaños de bolas reponiéndose, periódicamente, el acero perdido por desgaste con la incorporación de nuevas bolas de mayor tamaño (Chenje et al., 2004). En la Figura 8.3 se puede ver un esquema de un molino de bolas. La eficiencia de este proceso de molienda depende del área superficial del medio de molienda.

Así, las bolas deben ser tan pequeñas como sea posible y su carga se gradúa de manera que las bolas grandes sean lo bastante pesadas para moler las partículas de mayor tamaño y dureza en la alimentación. Los diámetros de las bolas oscilan entre 20 y 100 mm y, como se ha mencionado en el párrafo anterior, una vez puesto en funcionamiento, el molino sólo se cargará con las bolas de mayor diámetro. El contenido sólido en este tipo de molinos oscila entre un 65 y 80 %, en peso, dependiendo de la naturaleza del material a moler. El porcentaje de sólidos en la pulpa ha de ser el mayor posible, con el fin de evitar que las bolas choquen unas contra otras, pero siempre permitiendo que el material fluya sin problemas.

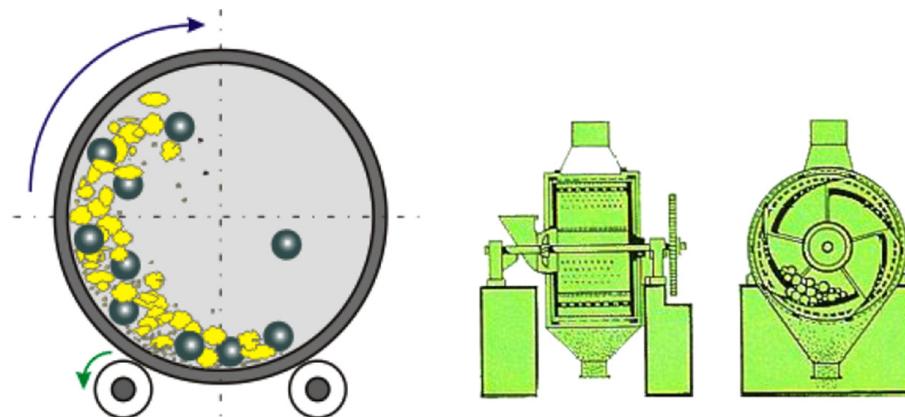


Figura 8.3. Esquema de un molino de bolas.

Es muy importante evitar el choque entre las bolas puesto que, en caso contrario, se incrementaría el desgaste del acero y los costes energéticos, consecuencia de la menor eficacia del proceso de molienda. El volumen ocupado por las bolas está comprendido entre el 40 y 50 % del volumen interior del molino. El consumo de acero oscila entre 0.1 y 1 Kg por tonelada de alimentación dependiendo de la dureza de éste, de la finura de la molienda y de la calidad del molino. El consumo puede alcanzar, de media, el 40 % del coste total de la molienda (Weiss, 1985).

Habitualmente, las bolas se fabrican en acero de alto contenido en carbono, para que presenten una mayor resistencia de modo que se desgasten menos y produzcan mayores fracturas en el material a moler.

8.3.3. Molinos autógenos y semiautógenos

La molienda autógena (AG) puede definirse de forma general como un método de reducción de tamaño en el cuál el medio de molienda está formado principalmente por trozos del propio material que se procesa. La molienda semiautógena (SAG), en cambio, permite reducir el tamaño del material mediante la ayuda de medios complementarios de molienda, entre los cuales destacan las bolas de acero. En la Figura 8.4 se pueden ver imágenes de ambos tipos de molinos. No obstante, es necesario mencionar que la diferencia entre un molino SAG y un molino de bolas radica en sus dimensiones, ya que el molino SAG se caracteriza por su extenso diámetro y su corta longitud. Los molinos AG y SAG trabajan normalmente con materiales que pueden proceder del triturador primario (tamaño inferior a 250 mm), siendo estos tamaños adecuados para ser empleados como medios de molienda. La granulometría del molino se limita al tamaño que puede ser transportado o introducido.



Figura 8.4. Ejemplos de molinos industriales tipo AG y SAG.

El molino está diseñado para generar un producto terminado y listo para su posterior procesamiento, o con un tamaño intermedio para su última etapa de molienda en un molino de bolas. El molino SAG funciona como un sistema de circuito cerrado de molienda. Las partículas de mineral no pueden abandonar el molino SAG hasta que su tamaño haya sido reducido lo suficiente para permitirles atravesar los elementos situados en la parte de descarga del molino. La carga total de un molino SAG ocupa hasta el 30 % del volumen del molino. Las bolas de molienda de acero, por sí mismas, ocupan entre un 8 y 15 % del volumen total del molino.

8.4. Ejemplos de molienda asistida con microondas

El elevado consumo energético del proceso de molienda obliga a incorporar nuevas tecnologías, que permitan mejorar la eficiencia energética y, consecuentemente, reducir los costes asociados a dicho proceso. Ya en el siglo pasado, se llevaron a cabo investigaciones relacionadas con la incorporación de un tratamiento térmico previo del mineral para favorecer su molienda, debido a que la aplicación de calor promueve la fractura del mineral (Haque, 1999; Wonnacott y Willis, 1990).

No obstante, en la actualidad se ha desestimado el uso de estos pre-tratamientos convencionales por ser energéticamente desfavorables. En este sentido, entra en juego la radiación microondas ya que, además de ser capaz de inducir un calentamiento rápido, selectivo y efectivo, lleva asociados unos costes energéticos inferiores a los procesos de calentamiento convencional (Haque, 1999; Jones et al., 2002; Liet al., 2008; Menéndezet al., 2010; Tyagi et al., 2010). La ventaja de utilizar la tecnología microondas en los procesos de molienda industrial se debe a que este tipo de radiación penetra sobre el mineral y las rocas que, al no ser uniformes, presentan ciertas zonas que absorben mejor la energía. Estas zonas son las que promueven la aparición de grietas que van a favorecer la posterior fragmentación del mineral (Javad Koleini y Barani, 2012; Kingmanet al., 2000; Sahooet al., 2011). En el año 1984, un grupo de investigadores canadienses sugirió que las microondas podían ser una alternativa factible para mejorar la eficacia de la molienda de minerales (Chen, 1984). El calentamiento con microondas permite incrementar la temperatura de la roca y al no tratarse de un material completamente uniforme, es posible focalizar el calor hacia distintos puntos del material.

Las diferencias de temperatura entre distintos puntos promueven la aparición de grietas y la fractura de la roca, haciendo más fácil la liberación del valioso mineral contenido en su interior. Según estos investigadores, el requerimiento energético del proceso va a depender de las propiedades dieléctricas del material, es decir, de su capacidad para convertir la energía microondas en calor. Algunos ejemplos de minerales tratados de forma exitosa con esta tecnología fueron óxidos o sulfatos de metal, los cuales se lograron calentar fuertemente, mientras que el material que los rodea apenas sufre modificación debido a que es relativamente transparente a la radiación microondas. Otro ejemplo que representa el éxito de la molienda de minerales asistida con microondas es la kimberlita. Mediante la utilización de microondas, se favorece la molienda de la kimberlita y la extracción del diamante, ya que únicamente la ganga es la parte que se calienta. De esta manera, el diamante se daña mucho menos que durante un proceso de molienda convencional, ya que no se ve afectado por la radiación, y la kimberlita necesita menos tiempo de residencia en el molino (Didenkoet al., 2005; Sivamohan y Forssberg, 1991). Como resultado, el producto final son piezas menos dañadas y, por tanto, de mayor valor.

Este es un claro ejemplo en el que el producto obtenido justifica con creces el uso de las microondas para facilitar la molienda del mineral. El Dr. Sam Kingman de la Universidad de Nottingham (Kingman, 2006) también ha abordado el tema de las nuevas tecnologías de molienda asistidas con microondas. Kingman y colaboradores llevaron a cabo diferentes ensayos sometiendo diversas rocas a la acción de las microondas. Después de numerosos ensayos, los investigadores llegaron a la conclusión de que la eficiencia del proceso se mejora mediante la aplicación de pulsos microondas intensos y de corta duración, que pueden asemejarse a verdaderos martillazos electromagnéticos focalizados. Al exponer la roca a estos poderosos pulsos de microondas, el mineral agrietado es más frágil y la pulverización del material se hace de manera más eficiente. La aplicación de pulsos repetidos de microondas para facilitar la molienda de minerales también ha sido evaluada por un conjunto de investigadores del Instituto Nacional del Carbón (Ruisánchezet al., 2012). En dicha investigación, se comprobó cómo el pre-tratamiento con microondas produce un estrés térmico que aumenta la fragilidad de los materiales tratados, facilitando así su molienda. Los minerales sometidos a la radiación microondas fueron materiales procedentes de la industria siderúrgica: coque metalúrgico, antracita y escorias de alto horno.

Una de las conclusiones más relevantes del estudio se relaciona con el tiempo de irradiación, ya que ciclos cortos de irradiación microondas dieron lugar a mejores resultados que tratamientos microondas en continuo, ya que éstos últimos pueden disparar los costes y dañar al material. Además, los experimentos llevados a cabo revelaron unos ahorros de entre el 30 y 40 % en el tiempo de molienda y en torno al 30 % de ahorro energético con respecto al proceso de molienda de estos materiales sin ser sometidos a ningún pre-tratamiento.

Consecuencia de estos excelentes resultados, una importante empresa siderúrgica multinacional, ha diseñado e instalado en una de sus plantas un prototipo industrial que es capaz de tratar varias toneladas de material antes de entrar a la sección de molienda. La efectividad de un pre-tratamiento con microondas para facilitar la molienda de carbones se ha comprobado también en el caso de algunos carbones destinados a centrales térmicas, cuyos resultados, a escala de laboratorio, han demostrado una reducción de hasta un 50 % en el índice de trabajo (Kingmanet al., 2000; Lester y Kingman, 2004). Estos estudios mostraron que la reducción en el índice de trabajo aumenta cuanto más bajo sea el rango y más humedad haya presente en el carbón. El agua ocluida en el carbón mineral es el principal absorbente de la radiación microondas.

No obstante, otros compuestos presentes en la materia mineral de los carbones, como puede ser la pirita, también absorben radiación microondas. Así, la evaporación del agua y la expansión de la pirita provocan la fractura de las piezas de carbón que posteriormente facilitarán su molienda (Lester y Kingman, 2004; Lesteret al., 2005; Marlandet al., 1998; Marlandet al., 2000). Hay que tener en cuenta que en el caso de carbones de muy alto rango, como la antracita por ejemplo, las mejoras en la molienda no llegan a superar el 10 %, ya que se trata de carbones que presentan menos humedad y un mayor ordenamiento en su estructura.

8.5. Conclusiones

Muy pocos son los minerales que pueden ser vendidos directamente sin ningún tipo de tratamiento previo. En la mayoría de los casos, las menas que se extraen directamente de la mina están compuestas por minerales metálicos valiosos y ganga, que es el material que se descarta por carecer de valor económico o por ser demasiado costoso su aprovechamiento. El procesamiento de minerales incluye diferentes etapas que permiten obtener productos de alto contenido de elementos valiosos, que serán posteriormente tratados en fundiciones y refinerías para obtener los metales o elementos de alta pureza. De todas las etapas involucradas en el procesamiento de minerales, la molienda es la que tiene asociados unos mayores consumos energéticos, por ello, todos los esfuerzos de la industria minera están dirigidos hacia la incorporación de nuevas tecnologías que permitan mejorar la eficacia del proceso. La información recopilada en este capítulo demuestra que la tecnología microondas es una alternativa totalmente viable para mejorar la eficacia en la molienda de carbones y minerales. La irradiación con este tipo de ondas electromagnéticas provoca un notable estrés térmico en los minerales que tiene como consecuencia la formación de microfracturas y el debilitamiento del material, lo que facilita su posterior molienda en los molinos industriales. Materiales absorbentes de las microondas son algunos óxidos metálicos, minerales sulfurosos, carbones y rocas como la ilmenita o kimberlita, entre otras.

Bibliografía Citada

- Chen, T.T., Dutrizac., J.E., Haque, K.E., Wylslouzil, W., Kashyap., S. (1984). The relative transparency of minerals to microwave radiation. Canadian Metallurgical Quarterly 23, 349-351.
- Chenje, T.W., Simbi, D.J., Navara., E. (2003). Wear performance and cost effectiveness - a criterion for the selection of grinding media for wet milling in mineral processing operations. Minerals Engineering 16, 1387-1390.
- Chenje, T.W., Simbi., D.J., Navara., E. (2004). Relationship between microstructure, hardness, impact toughness and wear performance of selected grinding media for mineral ore milling operations. Materials and Design 25, 11-18.
- Didenko, A.N., Zverev., B.V., Prokopenko., A.V. (2005). Microwave fracturing and grinding of solid rocks by example of kimberlite. Doklady Physics 50, 349-350.
- Haque, K.E. (1999). Microwave energy for mineral treatment processes. A brief review. International Journal of Mineral Processing 57, 1-24.
- Javad Koleini S.M., Barani, K. (2012). Microwave heating applications in mineral processing. En: The Development and Application of Microwave Heating. InTech, Chapter 4, 79-104.
- Jones, D.A., Leyveld, T.P., Mavrofidis, S.D., Kingman., S.W., Miles, N.J. (2002). Microwave heating applications in environmental engineering – a review. Resources, Conservation and Recycling 34, 75-90.
- Jones, D.A., Kingman., S.W., Whittles., D.N., Lowndes, I.S. (2005). Understanding microwave assisted breakage. Minerals Engineering 18, 659-669.
- Kingman, S.W. (2006). Recent developments in microwave processing of minerals. International Materials Reviews 51, 1-12.
- Kingman, S.W., Vorster, W., Rowson, N.A. (2000). The influence of mineralogy on microwave assisted grinding. Minerals Engineering 13, 313-327.
- Lester, E., Kingman, S. (2004). The effect of microwave pre-heating on five different coals. Fuel 83, 1941-1947.
- Lester, E., Kingman., S., Dodds, C. (2005). Increased coal grindability as a result of microwave pretreatment at economic energy inputs. Fuel 84, 423-427.
- Li, W., Peng, J.H., Zhang, L.B., Zhang, Z.B., Li, L., Zhang., S.M., Guo., S.H. (2008). Pilot-scale extraction of zinc from the spent catalyst of vinyl acetate synthesis by microwave radiation. Hydrometallurgy 92, 79-85.
- Marland, S., Han, B., Merchant, A., Rowson, N. (2000). The effect of microwave radiation on coal grindability. Fuel 79, 1283-1288.
- Marland, S., Han, B., Rowson, N., Merchant., A. (1998). Microwave embrittlement and desulphurisation of coal. Acta Montanistica Slovaca 3, 351-355.
- Menéndez, J.A., Arenillas, A., Fidalgo, B., Fernández, Y., Zubizarreta, L., Calvo, E.G, Bermúdez., J.M. (2010). Microwave heating processes involving carbon materials. Fuel Processing Technology 91, 1-8.
- Ruisánchez, E., Arenillas, A., Juárez-Pérez., E.J., Menéndez., J.A. (2012). Pulses of microwave radiation to improve coke grindability. Fuel 102, 65-71.

- Sahoo, B.K., De, S., Meikap, B.C. (2011). Improvement of grinding characteristics of Indian coal by microwave pre-treatment. *Fuel Processing Technology* 92, 1920-1928.
- Sivamohan, R., Forssberg, E. Electronic sorting and other preconcentration methods (1991). *Minerals Engineering* 4, 797-814.
- Tyagi, V.K., Lo, S.L. (2013). Microwave irradiation: a sustainable way for sludge treatment and resource recovery. *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 18, 288-305.
- Walkiewicz, J.W., Clark., A.E., McGill., S.L. (1991). Microwave-assisted grinding. *IEEE Transactions on industry applications* 27, 239-243.
- Weiss, N.L. (1985). *Mineral Processing Handbook*. Society of Mining Engineers, New York.
- Wills, B.A., Napier-Munn., T. (2006). *Will's mineral processing technology: an introduction to the practical aspects of ore treatment and mineral recovery*. Edit. Butterworth-Heinemann.
- Wonnacott, G., Wills, B.A. (1990). Optimization of thermally assisted liberation of a tin ore with the aid of computer simulation. *Minerals Engineering* 31, 187-198.

Sinterización con microondas 9

Alejandro Concheso Álvarez

Abstract

Powder sintering is the key step in the manufacturing of a wide range of materials including advanced ceramics and metals of high melting points. Conventional sintering processes require long operating times and high temperatures. These two characteristics generally lead to an inadequate control on microstructure thus rendering materials with undesirable mechanical properties. An alternative to conventional sintering should be a process that allows one a better control of the microstructure. In particular, microwave sintering is a plausible alternative that demonstrates its ability to control the grain size during the process, which is a considerable improvement when compared to conventional sintering of powders. Such control of grain growth is attained due to the different heating mechanisms involved when using microwave energy. In addition, microwave sintering has demonstrated a better performance in terms of time and energy savings. This chapter shows an overview of microwave sintering of ceramics, metals, alloys and their composites.

Keywords: Powder metallurgy, Sintering, Microwave sintering, Ceramics, Metals, Alloys, Composite materials.

Resumen

La sinterización es el paso fundamental en el proceso de conformado de piezas partiendo de polvos, y resulta el proceso más adecuado para la obtención de piezas de cerámicas avanzadas y metales de altos puntos de fusión. La sinterización convencional requiere de largos tiempos de operación y altas temperaturas, lo que da lugar a materiales con porosidades y tamaños de grano inadecuados para el desarrollo de excelentes propiedades mecánicas. Frente a la sinterización convencional surge la sinterización no convencional con la que se consigue un mejor control microestructural. La sinterización con microondas es una alternativa novedosa debido a la puesta en juego de mecanismos de calentamiento diferentes a los convencionales que permiten, a la vez que se mejora la microestructura de los sinterizados, un importante ahorro de tiempo y energía. En este capítulo se enumeran los resultados de la aplicación de las microondas en la sinterización de polvos de cerámicos, metales, aleaciones y materiales compuestos de matriz cerámica o metálica.

Palabras clave: Metalurgia de polvos, Sinterización, Sinterización con microondas, Materiales cerámicos, Metales, Aleaciones, Materiales compuestos

9.1. Introducción

La pulvimetallurgia o metalurgia de polvos es uno de los procesos de conformado de piezas más utilizados en la industria, junto con la forja y el moldeo. Es además, el único proceso de conformado factible cuando se trabaja con metales de altos puntos de fusión o con materiales cerámicos avanzados, y se considera un proceso económico en el caso de obtención de materiales compuestos cerámica-metal, denominados *cermets*.

Actualmente, las cerámicas avanzadas reemplazan, cada vez más, a otros materiales menos efectivos para una funcionalidad concreta. En este sentido, en el sector automovilístico se utilizan piezas cerámicas en motores de combustión (válvulas, soportes en la caja del cigüeñal, componentes para bombas de agua y combustible), lo que garantiza una mayor eficiencia, menor desgaste y menor emisión de ruido. En el sector energético en álabes de turbinas, al ser estos materiales más duraderos y resistentes térmicamente. En el campo medioambiental las membranas cerámicas sustituyen a otros medios de filtración, mejorando su rendimiento y durabilidad. En biomedicina, se introducen reemplazos articulares y de cadera de cerámica, y recientemente de *cermets* sustituyendo a aleaciones metálicas. En el campo de la electrónica los materiales cerámicos tienen interesantes aplicaciones en sensores, condensadores, LED. En el campo de defensa y seguridad como materiales de protección balística, y en la industria de herramientas de corte y precisión para la manufactura de componentes de materiales duros como fundición o aceros endurecidos (CermTec, 2016)

Por lo tanto, El mercado de las cerámicas avanzadas es cada vez mayor. Se estima que será de 9,5 mil millones de dólares en 2020, lo que significa un crecimiento anual del 7% entre 2015 y 2020. Por lo tanto la metalurgia de polvos es un proceso de conformado al alza. La fabricación convencional de piezas a partir de polvos comprende una serie de etapas que abarcan desde la síntesis, acondicionamiento y mezclado de polvos hasta la compactación, sinterización y acabado.

Los polvos pueden ser obtenidos por diferentes procedimientos físico-químicos, entre ellos cabe destacar, por ser los más utilizados, la atomización y la síntesis a partir de diferentes precursores. El método elegido de obtención del polvo condiciona el tamaño y la forma de las partículas. En general, la mayor parte de los métodos generan partículas irregulares, excepto cuando se utiliza la atomización de gas con el que se consiguen partículas más esféricas. Por ello, el acondicionamiento de polvos es una etapa importante para conseguir una homogeneización del material. En ocasiones es necesaria la mezcla de los polvos con aditivos para mejorar la compactación, este mezclado se realiza por medios mecánicos, en aire o en atmósferas inertes (si se quiere evitar la oxidación) o en medio líquido para disminuir la aglomeración y facilitar la dispersión.

La compactación consiste en la aplicación de presión a los polvos para darles la forma requerida. Los objetivos de la compactación son obtener la forma, densidad y contacto entre partículas necesarios para que la pieza tenga la resistencia suficiente y se pueda facilitar el sinterizado. Un factor importante a tener en cuenta es la distribución de los tamaños de partícula, ya que si todas las partículas fueran del mismo tamaño siempre existiría mayor porosidad cuando se empaquetan. La preforma obtenida se denomina cuerpo verde, significando este término que la pieza no está completamente procesada.

El prensado convencional se suele realizar a temperatura ambiente aplicando una presión uniaxial, en la que pistones opuestos comprimen el polvo contenido en un molde.

Cuanto mayor es la presión aplicada, mayor es la densidad de la pieza obtenida y la resistencia del cuerpo verde, lo que favorece la posterior etapa de sinterización. El prensado uniaxial puede provocar texturas y variaciones de densidad en la sección longitudinal de la pieza, por ello, alternativamente, se puede realizar un prensado isostático, en el que la presión se aplica uniformemente en todas las direcciones sobre los polvos contenidos en un molde flexible.

El último paso, denominado sinterización, consiste en introducir el cuerpo verde en un horno y calentarlo lentamente hasta una temperatura ligeramente inferior a la temperatura de fusión (entre 65-90% de esta) y mantenerlo un tiempo adecuado para la obtención de un material denso y finalizar con el acabado el conformado de la pieza.

9.2. El proceso de sinterización

Durante la sinterización ocurre la consolidación del material particulado, favorecida por mecanismos de transporte de masa (ver Figura 9.1). Estos mecanismos de transporte ocurren tanto en la superficie de las partículas como en su interior.

Los fenómenos de transporte superficial, acontecen en las etapas iniciales del sinterizado y, comprenden la difusión superficial y la evaporación-condensación, lo que provoca un suavizando de las irregularidades superficiales de las partículas, facilitando la unión entre ellas, pero sin llegar a densificar el material.

Los fenómenos de transporte en el interior de las partículas son preferentemente la difusión volumétrica en la red cristalina y la difusión por borde de grano, así como mecanismos de flujo plástico y flujo viscoso, lo que da lugar a la densificación y contracción del material.

La fuerza conductora para que se desarrolle el proceso de sinterización es la reducción de la energía libre del sistema, lo que implica una disminución de la tensión superficial, que se traduce en una reducción de las áreas interfaciales sólido-sólido y sólido-vapor.

La manera en que un material sinteriza va a depender, en primer lugar de las propias características del material (morfología, tamaño, distribución granulométrica, grado de aglomeración, composición química y pureza de las partículas) y en segundo lugar de las condiciones termodinámicas del proceso (velocidades de calentamiento-enfriamiento, temperatura máxima, tiempo de residencia, presión y atmósfera de trabajo).

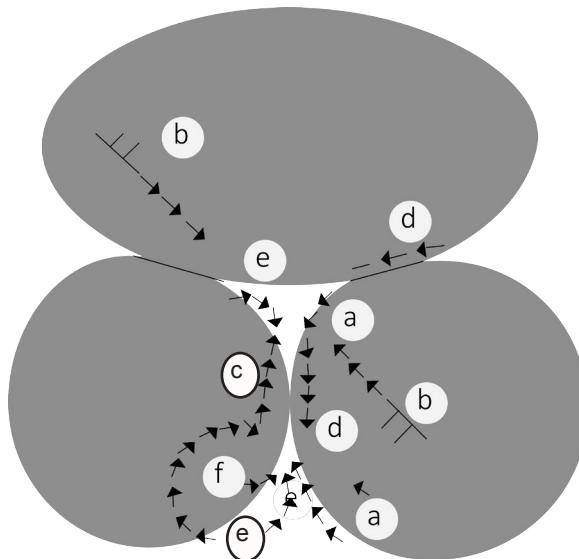


Figura 9.1. Mecanismos de transporte de masa: (a) difusión superficial, (b) fluencia plástica, (c) difusión volumétrica, (d) difusión por borde de grano, (e) evaporación-condensación, (f) difusión adhesión (Bose, 1995)

La sinterización en fase sólida es la más común, aunque también se puede realizar sinterización en fase líquida, cuando el contenido en fase líquida supera un 25% del volumen del sólido, o sinterizaciones intermedias entre ambas, por ejemplo, en fase líquida transitoria y en flujo viscoso. Este capítulo se focalizará en la sinterización en fase sólida.

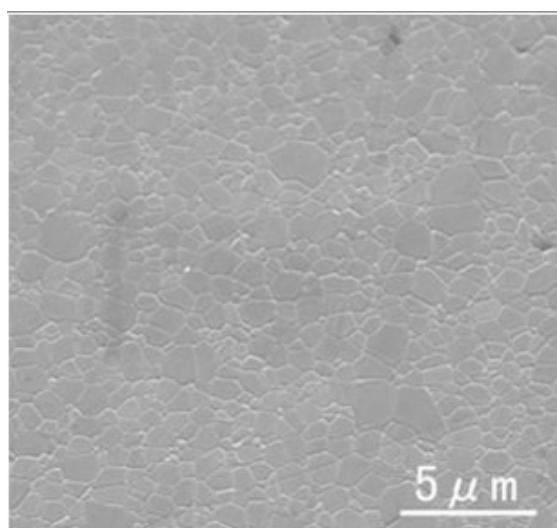


Figura 9.2. Microestructura de sinterizado de alúmina comercial (Taimei Chemical Company, 2016)

Se han propuesto varios modelos idealizados para explicar el complejo fenómeno de la sinterización en fase sólida (Baudin y Moya, 1983). En todos ellos se definen tres etapas (inicial, intermedia y final) que se relacionan con los cambios constatables en la microestructura. La microestructura (ver Figura 9.2) es la característica observable al microscopio sobre una sección pulida, o simplemente sobre una superficie de fractura, del resultado de la sinterización, es decir, el aspecto del tamaño de grano, forma y porosidad del material policristalino resultante.

Las tres etapas de la sinterización (ver Figura 9.3) son:

1. **Etapa inicial o de crecimiento de cuellos de enlace.** Durante esta primera fase se observan cambios microestructurales asociados a la unión de partículas por crecimiento de cuellos (a y b). El crecimiento de los cuellos depende de varios mecanismos de transporte de masa, tales como difusión en la superficie y límites de grano, transporte de vapor y dislocaciones. La porosidad es abierta, es decir, los poros están interconectados, y no hay crecimiento de grano.
2. **Etapa intermedia o de densificación y crecimiento de grano.** Esta es la etapa donde se produce un mayor cambio dimensional, y la mayor parte de la densificación (c). La geometría del borde de grano y del poro son los que controlan la velocidad de sinterización. Con el avance de la sinterización, los cuellos engrosan, los granos de material van perdiendo su identidad, ocurre crecimiento de grano, y los poros van adquiriendo una geometría cilíndrica, disminuyendo el radio del poro, y comenzando su desconexión con la densificación.
3. **Etapa final de sinterización o de cierre de poros.** En la última etapa (d), los poros ya se encuentran aislados, y adquieren cada vez mayor forma esférica, disminuyendo hasta desaparecer, lo que conduce al estado final de la sinterización.

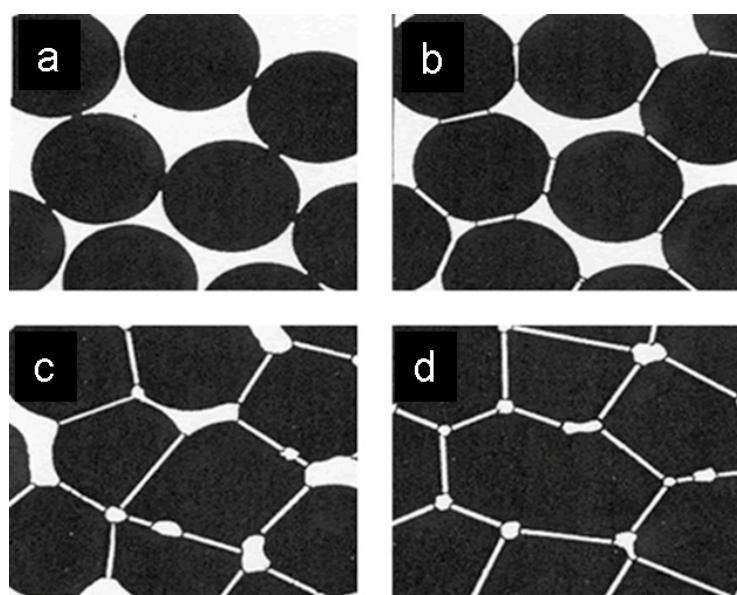


Figura. 9.3. Etapas de la sinterización (ASM International, 1991): (a) Polvos antes de la sinterización, (b) Etapa inicial (crecimiento de cuellos y reducción de volumen de poros), (c) Etapa intermedia (formación de límites de grano), (d) Etapa final (poros pequeños y aislados).

9.3. Sinterización convencional y no convencional

Existen muchas maneras de llevar a cabo el proceso de sinterización, con diferentes tipos de hornos y de calentamiento. La forma más común y de mayor aplicación es la sinterización convencional sin presión partiendo de un cuerpo verde. Esta sinterización convencional es generalmente lenta (la velocidad de calentamiento estándar es inferior a 10°C/min), puede durar horas, debido a que el cuerpo se calienta principalmente por convección de los gases y por la radiación de las paredes del horno que a su vez conducen el calor de los elementos de calentamiento externos.

Por ello, se desperdicia mucha energía, ya que se calienta todo el espacio del interior del horno e indirectamente el polvo compactado. Además, las altas temperaturas y los largos tiempos de sinterización requeridos para la consolidación de los polvos dan lugar a un crecimiento descontrolado del tamaño de grano, e incluso es posible su descomposición, lo que merma las propiedades mecánicas de la pieza sinterizada (Gu et al., 2004; Tang et al., 2009).

Otros procesos de sinterizado, diferentes del convencional descrito, se emplean fundamentalmente cuando se requieren piezas de mayor calidad mecánica y más densas. Se trata de procesos más caros, pero que son muy utilizados, por ejemplo, en el caso de cerámicas avanzadas (Mayo, 1997; Groza, 1999; Veljković et al., 2007). Los más extendidos son el *Hot Pressing* (HP) y el *Hot Isostatic Pressing* (HIP) en el que se parte de polvos, en vez del cuerpo verde, que se compactan uniaxial o isostáticamente al mismo tiempo que se realiza la sinterización, realizando la sinterización al mismo tiempo.

El calentamiento del molde puede ser indirectamente por medio de una resistencia eléctrica o por inducción. Las ventajas de estas técnicas de prensado en caliente son la mejora de la cinética de densificación y la inhibición de crecimiento de grano. Además, se encontró que para algunos materiales cerámicos el prensado en caliente permite la densificación a temperaturas mucho más bajas que en la sinterización convencional (Halouani et al., 1994; Veljković et al., 2009). Las principales desventajas son la limitación de la geometría del producto final, además del coste del equipo.

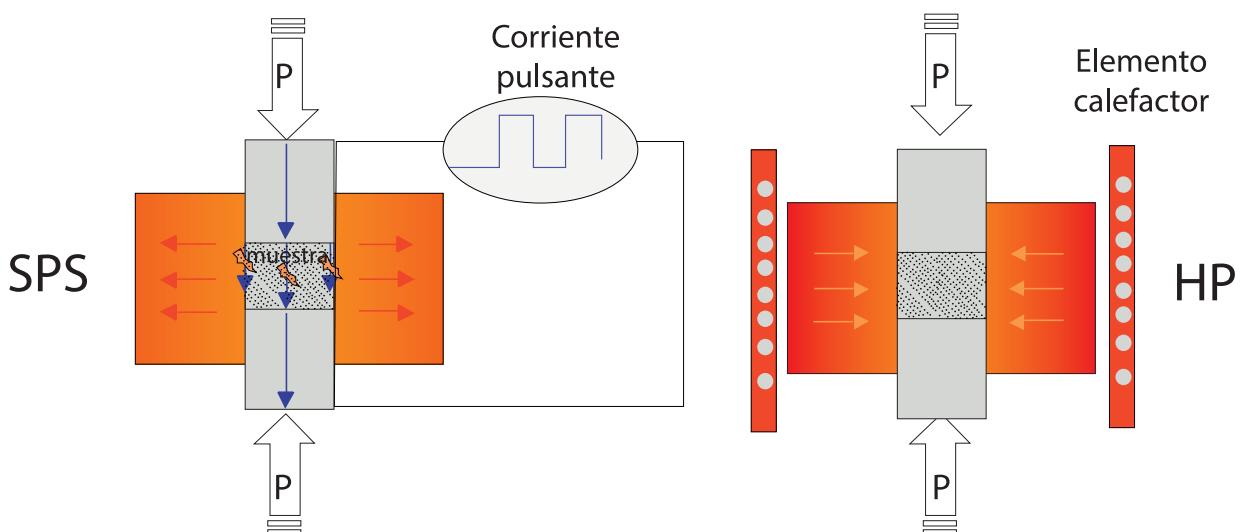


Figura 9.4. Comparación entre el calentamiento no convencional del SPS y el convencional del Hot Pressing (Sabe et al., 2012).

Similar al *Hot Pressing* es el *Spark Plasma Sintering* (SPS) o también denominado *Field Assisted Sintering* (FAST) (Guillon et al., 2014) con la diferencia de que el calentamiento no es el convencional sino que se hace por medio de una corriente continua pulsada que pasa directamente a través del molde (ver Figura 9.4), generalmente de grafito, y el polvo compactado simultáneamente (Suárez et al., 2013). También existen dispositivos híbridos que combinan el sistema de calentamiento de SPS y *Hot Pressing* (CINN, 2016). Otras tecnologías de sinterización no convencional con las que se busca una mejora de las propiedades mecánicas a través de un buen control de la microestructura son la sinterización selectiva por láser y la sinterización con microondas, y en esta última vamos a centrar nuestra atención.

9.4. Sinterización con microondas

La sinterización utilizando microondas es una alternativa novedosa a la sinterización convencional, ya que permite una reducción significativa de tiempos de procesado y la mejora de propiedades de los sinterizados, con las ventajas económicas que ello conlleva.

Existen multitud de estudios en los que se comparan la sinterización convencional y con microondas de diferentes materiales, principalmente para materiales cerámicos. Todos ellos apuntan a una disminución de los costes de fabricación derivados principalmente del ahorro de energía, estimado en un 70% en el caso del procesado de materiales cerámicos, debido a la reducción de temperaturas y tiempos de sinterización. La mejora de los sinterizados, también apreciable, se basa en un mayor control de la microestructura con la consecuente mejora de las propiedades mecánicas de los materiales, además de eliminar cualquier limitación geométrica del producto.

Todas estas ventajas comentadas son consecuencia del proceso y de los mecanismos de calentamiento (ver Figura 9.5). En el calentamiento convencional el calor es transmitido desde la superficie de la pieza que queremos sinterizar hacia su interior por los mecanismos de conducción, radiación y convección. Al contrario, el calentamiento con microondas se produce por una absorción selectiva de energía de las ondas electromagnéticas que genera el calor en el interior de la pieza y que calienta todo el volumen.

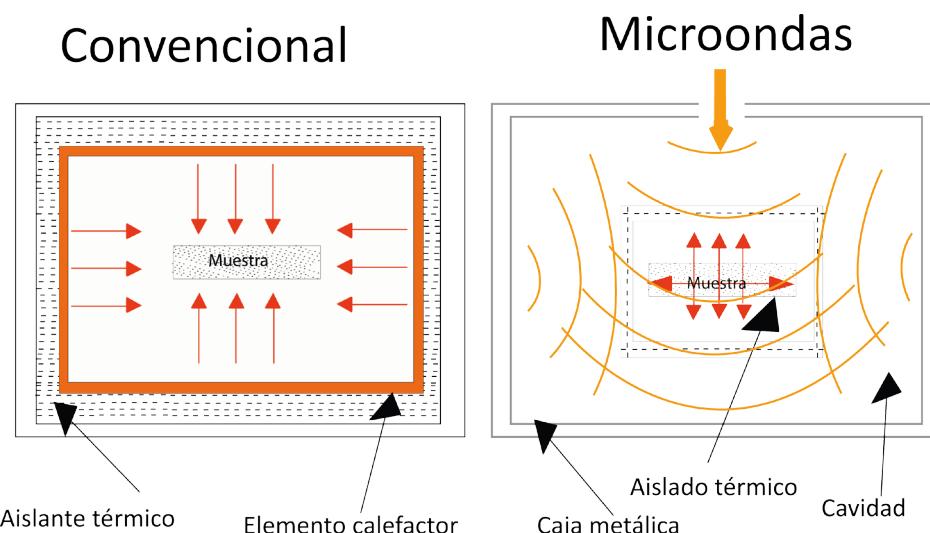


Figura 9.5. Comparación de los mecanismos de calentamiento convencional y mediante microondas (Sutton, 1989)

Se trata por tanto de un calentamiento del material desde el interior hacia la superficie. Este mecanismo de calentamiento es más ventajoso ya que permite velocidades de calentamiento más rápidas, produce un calentamiento más uniforme y eficaz con bajos gradientes térmicos, por el que se evita malgastar energía en el calentamiento de las paredes y otros elementos del horno. La reducción de energía es más apreciable en procesos de alta temperatura, ya que las pérdidas de calor crecen drásticamente con el aumento de la temperatura.

Sin embargo, existen varios problemas que dificultan el uso generalizado de la energía de microondas en la sinterización. Uno de ellos es el incremento descontrolado de la temperatura durante el calentamiento (en inglés “*thermal runaway*”). Se trata de una de inestabilidad térmica resultado de la interacción de las ondas electromagnéticas con determinados materiales. Cuando ocurre este fenómeno, inicialmente los materiales no absorben microondas, o lo hacen de una manera suave durante un periodo prolongado de tiempo, pero una vez que se alcanza cierta temperatura, la temperatura se eleva de manera incontrolable (ver Figura 9.6), y la consecuencia es el deterioro del material que se está procesando.

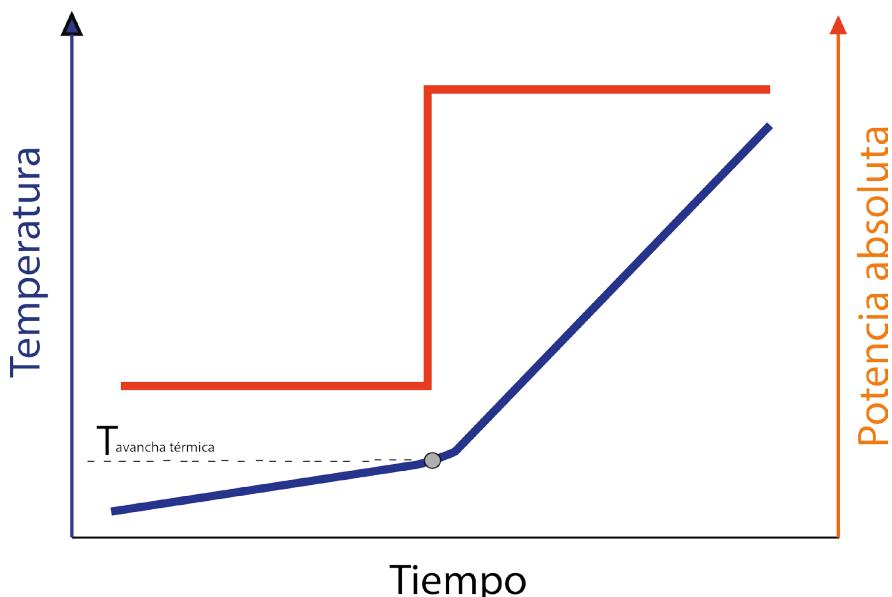


Figura 9.6. Esquema del comportamiento de los materiales que presentan el fenómeno de avalancha térmica.

Los orígenes de este fenómeno son diversos, dependen principalmente del material y de las condiciones de procesado (Parris y Kenkre, 1997). En el caso de los materiales cerámicos este fenómeno adverso está causado por el incremento del factor de pérdida dieléctrica del material con la temperatura.

La alúmina, al igual que muchos materiales cerámicos, presenta un comportamiento de este tipo. Prácticamente no absorbe microondas hasta que su temperatura alcanza los 600°C, elevándose drásticamente la temperatura a partir de este momento hasta posibilitar la sinterización e incluso la fusión (Kenkre et al., 1991). Además, hay que tener en cuenta que mayoritariamente las cerámicas son sinterizadas utilizando microondas a 2,45 GHz (longitud de onda de 122 mm) por lo que puede ocurrir que se produzcan calentamientos locales, debido a las bajas pérdidas dieléctricas del material, que provocan estrés térmico y grietas en el material.

Como la absorción de energía de microondas y la pérdida de calor son proporcionales al área superficial de la muestra, y el gradiente térmico en la muestra depende de la relación volumen/superficie, una manera de evitar esto es limitar a varios centímetros el tamaño del material a sinterizar (Mizuno et al., 2004). Otro problema es que muchos materiales no presentan características apropiadas para su calentamiento por absorción de microondas, bien por ser transparentes a ellas, caso de muchas cerámicas, o bien por reflejarlas en como ocurre con los metales.

Un camino sencillo para solucionar todos los problemas comentados es realizar el calentamiento en presencia de materiales denominados *susceptores de microondas* que presentan una fuerte y uniforme adsorción de microondas desde temperatura ambiente (Ramesh et al., 1999). Los más utilizados son el carburo de silicio, la magnetita o el grafito. Cuando se realiza el calentamiento con microondas auxiliado con estos materiales se denomina sinterización híbrida por microondas (ver Figura 9.7).

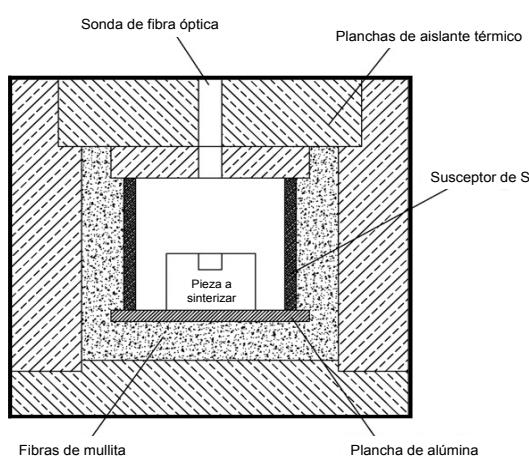


Figura 9.7. Esquema de un dispositivo de calentamiento híbrido por microondas (Huang et al., 2009).

En el caso particular de la sinterización híbrida de la alúmina, el aumento de la temperatura inicial se debe a la conducción de calor y radiación del susceptor lo que favorece que se alcancen en menor tiempo las condiciones en que la alúmina comienza a absorber microondas. Por ello, el uso de susceptores permite un mayor control del calentamiento, haciendo que este sea más uniforme (ver Figura 9.8), evitando por tanto calentamiento locales e inestabilidades térmicas.

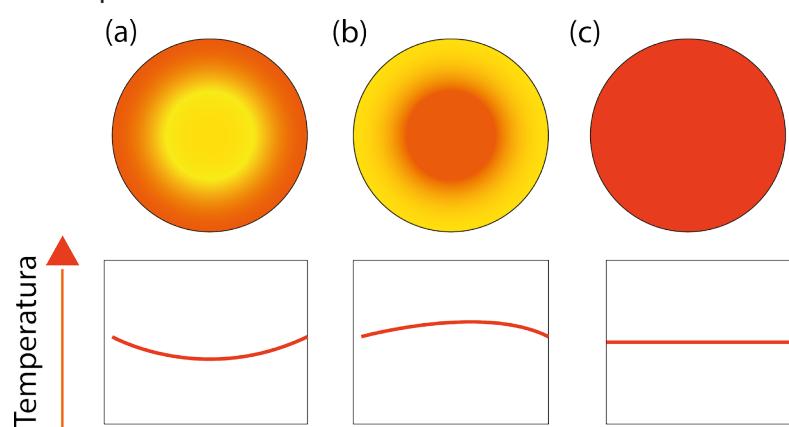


Figura 9.8. Distribución de temperaturas de una misma muestra durante la sinterización con calentamiento: (a) convencional, (b) con microondas y (c) híbrido asistido (microondas con susceptor).

9.4.1. Sinterización de materiales cerámicos

La posibilidad de procesar materiales cerámicos utilizando calentamiento por microondas fue propuesta por Von Hippel (Von Hippel, 1954) pero no fue probada experimentalmente hasta años más tarde cuando Tinga y Voss comunicaron la viabilidad del uso de microondas en la sinterización de materiales cerámicos (Tinga y Voss, 1968). La actividad en este campo se aceleró, desde mediados de la década de 1970 hasta finales de 1980 a causa de la escasez de gas natural, lo que focalizó la investigación hacia el estudio del calentamiento y sinterización con microondas de varios materiales cerámicos.

En los últimos años, el calentamiento con microondas ha sido empleado en la sinterización de polvos cerámicos, demostrando mejoras en la densificación con inhibición de crecimiento de grano, debido a una velocidad de calentamiento rápida y baja temperatura de sinterización. Muchos investigadores han atribuido estas mejoras a *efectos no térmicos de las microondas*, es decir, a mecanismos favorecidos por las microondas que inducen en el material cambios que mejoran su sinterización.

Los orígenes de estos siguen siendo un tema controvertido. Rybakov y col. sugieren que las microondas ejercen una fuerza motriz adicional (que denominan ponderomotriz) para el transporte masico en los sólidos, responsable de una mayor velocidad de sinterización y crecimiento de grano (Rybakov et al., 1994). Bykov y col. encuentran que el coeficiente de difusión para la sinterización de la alúmina con microondas es más alto que para la sinterización convencional, lo que sugiere que el campo electromagnético de microondas promueve la difusión atómica Bykov et al, 2001-a). Booske y col. mostraron que el campo de microondas tiene una influencia directa en la conductancia iónica (Booske et al., 1997). El campo eléctrico promueve la transferencia de vacantes cargadas en las superficies de grano, lo que se traduce fácilmente en la deformación plástica de los granos, mejorando así la sinterización. Trabajos más recientes indican que la mejora general de la sinterización puede ser causada por efectos inusuales, tales como la presencia de descarga de plasma en un cuerpo compactado (Veltl et al., 2004) o por sobrecalentamiento local en la zona de contacto de la partícula (Birnboim et al., 2001).

Se ha trabajado mucho y de manera continuada en la sinterización con microondas de materiales cerámicos avanzados (Bykov et al., 2001-b), sin embargo, los resultados de muchos de estos trabajos son difícilmente comparables entre sí, dada la multitud de parámetros a considerar. Por ejemplo, en el tipo de calentamiento hay que considerar la frecuencia de las microondas, el tipo de cavidad (multimodo o monomodo), las diferentes geometrías, el uso o no de un susceptor, la posición de la muestra en el horno, etc.

En muchos de esos estudios únicamente se compara la sinterización con microondas con la sinterización convencional para un mismo material (Oghbaei y Mirzaee, 2010). Los materiales cerámicos analizados se pueden clasificar de acuerdo a su composición química, dividiéndose en dos grandes grupos los óxidos y los no-óxidos, además de los materiales compuestos resultantes de su combinación.

Óxidos

Las sinterizaciones con microondas de óxidos, tales como alúmina (Al_2O_3) y zirconia (ZrO_2) y sus mezclas con otros óxidos, han sido ampliamente estudiadas (Nightingale, 2001). En estos estudios se han identificado apreciables mejoras comparadas con la sinterización convencional. La alúmina es el óxido cerámico más utilizado en la industria, se utiliza en herramientas de corte, implantes y prótesis dentales, aislantes eléctricos y térmicos, elementos y recubrimientos resistentes al desgaste e incluso aplicaciones ópticas. En la sinterización con microondas de la alúmina se han observado mejoras asociadas con la reducción en la temperatura de sinterización, entorno a 250° C (Brosnan et al, 2003), mayor densificación, menor estrés térmico residual, mayor dureza Vickers (Xie et al., 1999; Fang et al., 2004).

Dé estudió en su tesis doctoral la sinterización ultrarrápida de la alúmina utilizando calentamiento microondas híbrido (Dé, 1990), observando una densificación acelerada, en comparación con la sinterización convencional. La variación en las propiedades tales como la porosidad, tamaño de grano, dureza y tenacidad a la fractura fueron examinados a lo largo de la sección transversal de las muestras. Las muestras sinterizadas con microondas mostraron una mayor densidad que la obtenidas por sinterización convencional, 96% frente a 87% (respecto de la densidad teórica). La variación en la porosidad a través de la sección transversal de una muestra sinterizada convencionalmente fue mayor que la de una muestra sinterizada con microondas. Se observaron diferencias apreciables entre la superficie de la muestra y el interior en las piezas sinterizadas con microondas y de manera convencional. Las muestras sinterizadas con microondas exhiben valores de dureza y tenacidad a la fractura más altas en el centro de la muestra. Estas observaciones indican que el interior de la muestra experimentó mejor sinterización con el calentamiento por microondas, debido a la diferencia en los patrones de calentamiento entre un horno convencional y un horno de microondas, comentados anteriormente.

Zuo y col. estudiaron los efectos del dopado con MgO en la sinterización de microondas de la alúmina (Zuo et al., 2013). Se comparó el calentamiento convencional y microondas, observando un aumento significativo de la densificación en el segundo caso. Estas mejoras se asocian a la formación de defectos reticulares y con el aumento de la concentración de MgO en la región de límite de grano, debido a gradientes locales de temperatura que aceleran el transporte de masa y el proceso de sinterización.

Cheng y col. obtuvieron piezas de alúmina transparente (ver Figura 9.9 (a)) por sinterizado de polvos en horno microondas (Cheng et al., 2002). Mediante la sinterización convencional, para obtener resultados semejantes, se precisan temperaturas de sinterización extremadamente altas de sinterización (de hasta 1900°C) y tiempos de estancia largos en alto vacío o en atmósfera de hidrógeno puro. La utilización de microondas permite disminuir la temperatura hasta 1750°C y limitar los tiempos de estancia entre 15 y 45 minutos, consiguiendo densidades correspondientes con la teórica de la alúmina (3,97 g/cm³). Los mismos autores (Cheng et al., 2001-a) han trabajado con otras cerámicas para aplicaciones ópticas, obtenido el oxinitruro de aluminio (ALON) totalmente transparente (ver Figura 9.9 (b)) por sinterización reactiva de alúmina con nitrato de aluminio con microondas a 1800°C durante 1h en una atmósfera de nitrógeno, lo que mejora sustancialmente respecto a la sinterización convencional que precisa tiempos de estancia entre 20 a 100 h y 1800°C.

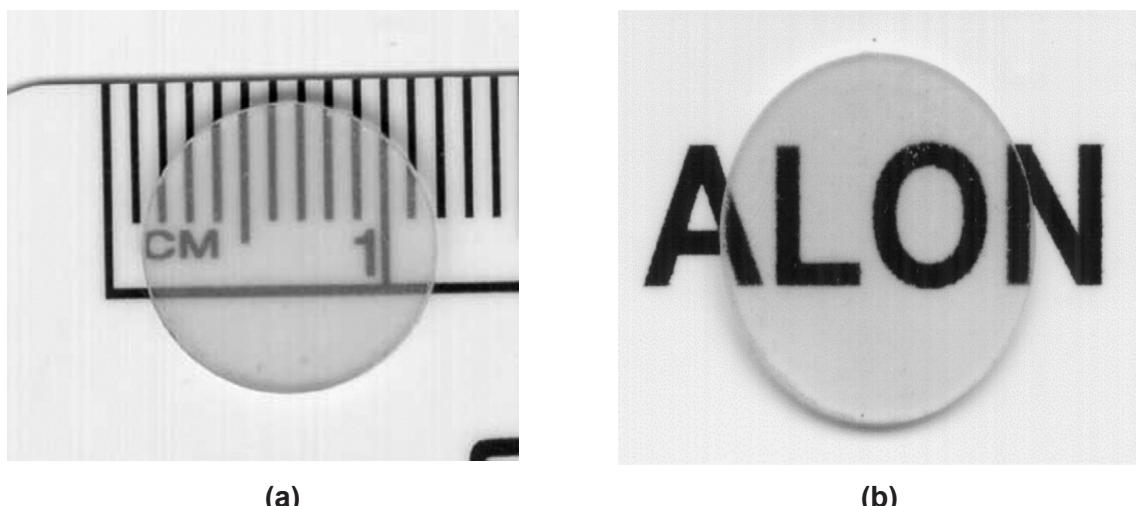


Figura 9.9. Piezas de cerámica transparente obtenidas por sinterización microondas (a) de alúmina policristalina a 1750°C durante 45 minutos. (b) de ALON a 1800°C durante 60 minutos

Otro óxido cerámico ampliamente utilizado, la zirconia se caracteriza por su dureza, su buena resistencia al desgaste, a la corrosión y al choque térmico, además de su conductividad iónica a alta temperatura, por ello se ha utilizado en piezas para motores de combustión, como abrasivo, recubrimiento refractario, y en sensores de oxígeno. Actualmente, ha aumentado el interés de la zirconia como biomaterial basado en su alta estabilidad química y dimensional, su excelente resistencia mecánica y tenacidad a la fractura, siendo el valor del módulo de Young del mismo orden de magnitud que las aleaciones de acero inoxidable (Piconi y Maccauro, 1999). Por ello, se han empleado con éxito como componentes de las prótesis de cadera, pero también es atractiva para implantes dentales ya que presenta un color blanco y buena translucidez lo que permite lograr excelentes resultados estéticos.

La zirconia presenta cierta problemática asociada a su polimorfismo de tres fases cristalinas (monoclínica, cúbica y tetragonal). A temperatura ambiente la zirconia es monoclínica, siendo esta la fase estable hasta los 1170 °C, por encima de esta temperatura y hasta 2370 °C se transforma a fase tetragonal, y en esta fase tiene lugar la sinterización. Durante el enfriamiento la fase tetragonal se transforma de nuevo a fase monoclínica hasta 100°C por debajo de los 1070 °C, lo que provoca una expansión del volumen de alrededor de 3 - 4 %. Debido a esto no es posible obtener piezas sinterizadas de zirconia pura, pues la expansión de volumen origina grietas que causan la rotura de las piezas, por ello es necesaria la adición de pequeñas cantidades de óxidos estabilizantes (CaO, MgO, CeO₂, Y₂O₃).

La zirconia estabilizada con itria (Y₂O₃) tiene propiedades muy similares a las de la zirconia estabilizada con magnesia (MgO) pero es más dura, resistente y tiene una estructura de grano más fina. Binner y col compararon la sinterización convencional sin presión y la sinterización híbrida con microondas de la zirconia parcialmente estabilizada con 3% de itria (Binner et al., 2008), observando un tamaño de grano promedio más fino. El calentamiento híbrido permitió una alta velocidad de calentamiento, 20 °C/min frente a 7 °C/min del calentamiento convencional, sin riesgo de dañar las piezas por esfuerzos térmicos.

Para mayores velocidades de calentamiento se detectaron grietas como resultado de la diferencia de los valores de expansión térmica entre la superficie y el centro de las piezas, debido a la baja conductividad térmica en estos materiales.

Menezes y Kiminami demostraron que es posible la obtención de nanocomuestos de alúmina-zirconia mediante una sinterización rápida (35 minutos) utilizando un calentamiento híbrido con microondas (Menezes y Kiminami, 2008). Las densidades de las muestras resultaron mayor que 99,0% de la densidad teórica, con una buena microestructura (tamaño de grano uniforme, sin crecimiento anormal de grano, sin grietas y sin poros observables).

No-óxidos

Dentro de los no-óxidos se pueden citar los carburos (carburo de silicio (SiC), carburo de boro (B_4C) y carburo de wolframio (WC)) y el nitruro de silicio (Si_3N_4) como las cerámicas avanzadas más utilizadas. Estos materiales son abrasivos, tenaces, duros, resistentes al desgaste y a la temperatura, por ello se utilizan por ejemplo en herramientas de corte, rodamientos, en protección balística.

Katz y col. sinterizaron B_4C a 2.000 °C en menos de 12 minutos con radiación microondas de 2,45 GHz, sin el auxilio de susceptores, resultando un material con una densidad 95 % de la densidad teórica y un tamaño de grano de 20 micras; disminuyendo un 18 % el consumo energético respecto a cuando se sinteriza utilizando hot-pressing con calentamiento inductivo (Katz et al., 1988).

Otros autores (Holcombe y Dykes, 1991) también reportaron el aumento de la densidad y la mejora de las propiedades mecánicas del B_4C sinterizado con microondas en comparación con el material sinterizado convencionalmente.

Cheng y col. aplicaron las microondas para la sinterización de WC (Cheng et al., 1997), utilizado en herramientas de corte, para mitigar el problema del crecimiento de grano normalmente asociado con el procesamiento convencional a alta temperatura. En general, al WC se añaden aditivos cerámicos o metales que facilitan la sinterización en fase líquida y que actúan como una matriz, es decir, producen una cementación entre los granos de WC.

El nitruro de silicio (Si_3N_4) es una cerámica avanzada ampliamente utilizada en herramientas de corte. Patterson y col describen el método empleado para la sinterización de herramientas de corte (Patterson et al., 1992-a). Las piezas de Si_3N_4 a sinterizar se disponen aisladas unas de otras dentro de una mezcla de polvos cerámicos (SiC y BN) que actúa como fuente de nitrógeno y trampa para el oxígeno. Las piezas obtenidas muestran una densidad uniforme, un tamaño de grano más fino y mejoras en las características microestructurales (Patterson et al., 1992-b) debido al control de la formación de la fase $\beta-Si_3N_4$, muy crítica para conseguir una alta tenacidad (Kim et al., 1997).

También se evaluó el consumo de energía en el proceso de sinterización del Si_3N_4 para la fabricación de herramientas de corte usando la energía de microondas. Los requerimientos de energía fueron un décimo de los del proceso de sinterización convencional (Apte y MacDonald, 1995).

9.4.2. Sinterización de metales y aleaciones

La utilización de microondas para el procesamiento de polvos metálicos es más reciente. En 1988, Walkiewicz y col. fueron los primeros en informar del calentamiento rápido de polvos metálicos cuando se exponen a las microondas (Walkiewicz et al., 1988).

Hasta entonces el procesamiento de los materiales con microondas se limitaba a materiales cerámicos, pues, se pensaba que los metales no podían ser calentados con microondas debido a la baja penetración de las microondas en ellos, lo que se traducía en que casi la totalidad de las ondas eran reflejadas. Y esto es cierto en parte, ya que cuando se calientan piezas metálicas con microondas se induce una corriente macroscópica al variar con el tiempo la componente de campo magnético, lo que causa la reflexión de estas ondas, dando lugar a la formación de plasmas y arcos eléctricos. De este modo, una lámina de cobre sometida a microondas de una frecuencia de 2,45 GHz refleja alrededor del 99.98 % de la potencia suministrada, disipándose el resto como pérdida por efecto Joule. No obstante, los metales pueden ser calentados por microondas, indirectamente empleando susceptores, o con un perfecto aislamiento térmico.

Cuando se tenían asumidos todos estos conceptos, en 1999, de una manera inesperada Roy y col. descubrieron que los polvos metálicos absorben microondas (Roy et al., 1999), lo que permite su calentamiento sin la utilización de susceptores (Cheng et al., 2001-b). Hasta ese momento los investigadores no se habían percatado de que las suposiciones anteriores sólo eran válidas para piezas metálicas a temperatura ambiente, y no para metales en polvo o a altas temperaturas.

En los polvos metálicos se suprime la corriente inducida, y esto promueve el calentamiento por microondas. Agrawal y col. encontraron que la sinterización de microondas se puede aplicar con la misma efectividad a metales en polvo como se estaba haciendo hasta entonces con las cerámicas (Agrawal, 2006). Ello abrió la posibilidad del procesado sin ayuda de susceptores de metales con microondas, y hoy está en rápido desarrollo (Ignatenko y Tanaka, 2010). Sin embargo, la sinterización directa con microondas de polvos metálicos puede producir en algunos casos una distribución no uniforme de porosidad, causada por el gradiente de temperatura inverso que se encuentra en el calentamiento por microondas (Anklekar et al., 2001).

El uso de susceptores (sinterización híbrida) proporciona en esos casos una velocidad de calentamiento más rápida con un perfil de temperaturas más uniforme, lo que conduce a la uniformidad en la microestructura, y la obtención de propiedades mecánicas mejoradas (Gedevanishvili et al., 1999). En comparación con la sinterización convencional, la sinterización híbrida es más rápida, conduciendo a la reducción en el tiempo de procesamiento de hasta 85 % y un ahorro energético del 96 %.

En general, un examen comparativo de la microestructura y distribuciones de porosidad de las muestras sinterizadas de forma convencional y con microondas revela que las muestras sinterizadas con microondas tienen una microestructura más uniforme y un núcleo menos poroso. Además, los poros de las muestras sinterizadas con microondas presentan bordes más redondeados, lo que indica que la pieza resultante posee una mayor ductilidad y resistencia. Metales puros y aleaciones de hierro, cobre, aluminio, magnesio, además de metales refractarios han sido sinterizados de manera exitosa, utilizando microondas directamente o con auxilio de susceptores (Saitou, 2006).

Se ha informado repetidamente de buenos resultados de ahorro energético (temperaturas de sinterización más bajas y tiempos de procesamiento cortos) y mejoras en las propiedades mecánicas (Gupta y Wong, 2007).

Aleaciones de hierro

Las aleaciones de hierro, aceros y fundiciones, son los materiales metálicos más utilizados en el mundo debido a la gran abundancia de este metal y a la amplia variedad de aleaciones posibles. Investigadores de la Universidad Estatal de Pensilvania (Yang et al., 1999; Roy, et al., 2001) fueron pioneros en la sinterización de microondas de cuerpos verdes de aleaciones Fe-Ni-C y Fe-Cu-C obteniendo cuerpos densos con tiempos cortos de aplicación y ciclo total de 90 minutos, temperatura de sinterización entre 1100 °C - 1300 °C y tiempo de estancia de 5 a 60 minutos. Las piezas finales obtenidas con microondas poseen microestructura más fina, más alta densificación y unas propiedades mecánicas (módulo de rotura, dureza, resistencia transversal) superiores a las muestras obtenidas por sinterizado convencional.

Con posterioridad, otros investigadores también constataron que los polvos metálicos se pueden sinterizar eficazmente utilizando microondas con una reducción en el tiempo de proceso y una mayor densificación. En este sentido, Veronesi y col. indican que la formación de cuellos en cuerpos verdes de acero comienza en tan sólo 2 minutos del inicio de la sinterización de microondas, y el calentamiento es muy rápido, alcanzándose la temperatura de 1000°C en tan solo 4 minutos (Veronesi et al., 2003).

Aleaciones de cobre

El cobre es un metal con una excelente conductividad eléctrica y térmica, y se utiliza para obtener aleaciones con otros metales como zinc, aluminio, estaño, níquel..., dando lugar a latones, bronces, cuproniqueles, cuproaluminios y alpacas.

Después de los metales ferrosos, la mayor parte de las investigaciones llevadas a cabo hasta el momento se refieren a la sinterización de cobre y sus aleaciones.

Takayama y col. sinterizaron polvos de cobre con microondas en aire (Takayama et al., 2006), sin utilizar ninguna atmósfera especial, solamente con la protección de un polvo cerámico que rellenaba el recipiente que alojaba las muestras. El resultado fueron piezas de buena calidad, bien sinterizadas desde el borde hasta el interior a lo largo de toda la sección transversal. La resistencia a la tracción de las muestras de cobre sinterizado con microondas en aire fue mayor que la encontrada en la sinterización convencional en atmósfera de N₂, y la misma que para las muestras sinterizadas por el método convencional en una atmósfera mezcla de gases inerte y reductor (H₂+N₂).

Por otra parte, Sethi y col. hicieron un estudio comparativo del comportamiento de sinterización del bronce Cu - 12 Sn. La aleación fue obtenida por sinterizado con microondas en un tiempo significativamente menor, resultando un cuerpo de mayor densidad y microestructura más uniforme, con una dureza un 50 % mayor que las muestras sinterizadas convencionalmente (Sethi et al., 2003).

Aleaciones de aluminio

La demanda creciente de materiales ligeros para automoción con el fin de reducir pesos y ahorrar combustible hace muy atractivas las aleaciones de aluminio. La sinterización de polvos de aluminio tiene la ventaja sobre otros procesos de conformado de obtener piezas muy cercanas al producto final, sin embargo, presenta una importante problemática asociada a la oxidación superficial de las partículas lo que impide la obtención de piezas con buenas características mecánicas. Con el fin de evitar este problema, la sinterización de aluminio y sus aleaciones requiere procedimientos de procesado complicados y costosos, como la utilización de atmósfera inerte o reductora bajo presión reducida o vacío (Nakao et al, 1996).

Gupta y Wong estudiaron el efecto de sinterización híbrida de microondas sobre aluminio y sus aleaciones, y analizaron su microestructura y propiedades mecánicas (Gupta y Wong, 2005). Encontraron que es posible obtener piezas densas con la sinterización con microondas de aluminio puro y aleaciones sin necesidad de utilizar gas protector o vacío. Cabe destacar el ahorro de costes que ello supone. Además las propiedades mecánicas a tracción del aluminio puro se mejoran significativamente cuando se compara con técnicas de procesamiento convencionales. En el caso de la aleación Al - 1% Cu (Nawathe et al, 2009) con la adición de nanocobre como refuerzo se mejoran las propiedades mecánicas y se reduce fallo de rotura.

También encontraron una reducción importante en los valores del coeficiente de expansión térmica cuando se compara con la muestra de aluminio puro, indicando que los refuerzos de nanocobre aumentan la estabilidad térmica del sinterizado.

Aleaciones de magnesio

El magnesio es el metal estructural más ligero, con un enorme potencial para aplicaciones en la industria aeroespacial, automotriz, biomédica, electrónica y militar. Sin embargo, su escasa ductilidad, bajo módulo elástico y baja temperatura de fusión limita su uso. Estas limitaciones se están resolviendo a través del desarrollo de nuevas aleaciones, materiales compuestos y técnicas de procesado.

En este sentido, Gupta y Wong indican que utilizar sinterización híbrida con microondas de magnesio puro y compuestos de magnesio (Wong y Gupta, 2010, 2015) en lugar de la sinterización convencional permite una reducción significativa en el tiempo de procesado. Se alcanza una mayor temperatura de sinterización, muy cercana a la temperatura de fusión, y se elimina el tiempo de estancia, sin ningún efecto perjudicial sobre las propiedades finales de los sinterizados. Además, ello permite la sinterización del magnesio, un metal muy reactivo, sin la necesidad de atmósfera protectora inerte. Por lo tanto, esta nueva metodología de procesado tiene un tremendo potencial en cuanto a ahorro de energía, disminución de tiempos de procesado y minimizado de costes de producción, sin comprometer la calidad del producto.

La caracterización del producto de magnesio sinterizado con microondas reveló una microestructura más fina comparada con el magnesio sinterizado convencionalmente. En las formulaciones de magnesio con nano-refuerzos, se observó que estos se disponen formado una red continua a lo largo de los límites de grano de la matriz.

La caracterización mecánica reveló un aumento en la dureza y se mejoró la tensión de rotura con la adición de refuerzos de cerámicos (SiC y Al_2O_3), observándose la tendencia opuesta con la adición de cobre metálico como refuerzo.

Metales refractarios y aleaciones

Los metales refractarios se caracterizan por tener temperaturas de fusión muy altas, por ejemplo, el wolframio (W) funde a 3420 °C y el molibdeno (Mo) a 2620 °C los que los hace ventajosos para aplicaciones de alta temperatura sobre otros materiales.

Estos metales se pueden sinterizar puros o formando aleaciones con metales (Mondal et al., 2010). Cuando los metales refractarios puros se sinterizan por el método convencional en horno eléctrico requieren altas temperaturas (entorno a 2000°C) y atmósferas inertes o reductoras, lo que encarece el procesado y existen restricciones en cuanto a tamaños y forma de los productos a sinterizar. Las piezas obtenidas, dependiendo del tiempo de sinterización, poseen densidades del 90-95% de la teórica.

La sinterización con microondas de los metales refractarios puros resulta eficaz dando lugar materiales con alta densificación, (mayor del 98 % de la densidad teórica) con una importante reducción en el tiempo total de procesado, alrededor del 80 %. Los tamaños de grano son más finos y consecuentemente, superiores las propiedades mecánicas, con independencia del material que sea sinterizado.

En el caso particular de la sinterización del W (Prabhu et al., 2009) la reducción del tamaño de partícula inicial y la utilización de aditivos inhibidores de crecimiento (Y_2O_3 , HfO_2) resultó ser una estrategia exitosa. Mondal y col. obtuvieron materiales con una densidad del 95% de la teórica (9,3 g/cm³ para el wolframio) tras sinterizar con microondas polvos de W a 1600°C durante 30 minutos en atmósfera de hidrógeno (Mondal et al., 2009). Resultados semejantes fueron encontrados por Agrawal y col., cuando sinterizaron polvos nanométricos de W a 1400°C durante 20 minutos obteniendo microestructuras de tamaño submicrónico con densidades superiores al 95% (Agrawal et al., 2004). En el caso del molibdeno, Chhillar y col. fueron los primeros en realizar la sinterización con microondas de polvos de este metal (Chhillar et al., 2008). En su trabajo informan de la sinterización de nanomolibdeno para obtener una microestructura con tamaño de grano submicrónico y densidades superiores al 98 % de la densidad teórica, limitando la estancia a la máxima temperatura a 5 min para evitar el crecimiento del grano, frente a las 10-20 horas en el proceso convencional. El punto culminante de esta investigación fue lograr el 98 % de la densidad teórica en 1 min a 1650 °C con una tamaño de grano submicrónico.

Las muestras sinterizadas convencionalmente a 1400 °C durante 10h dan como resultado una densidad 98 % de la teórica. Semejante resultado se obtiene utilizando la energía de microondas a 1400 °C en sólo 30 minutos (densidad 99 % de la teórica). Estos resultados muestran de una manera concluyente que la sinterización de microondas es mucho más rápida que la sinterización convencional. En el caso de las aleaciones, debido al alto punto de fusión de los metales refractarios, estas se consolidan preferentemente mediante sinterización en fase líquida, lo que ofrece la ventaja de una relativa baja temperatura de sinterización, una mayor densificación (cercana a la densidad teórica), y homogeneización microestructural.

Las aleaciones de wolframio más utilizadas son las de W-Cu (Mondal et al., 2008-a), W-Ni-Cu y W-Ni-Fe (Mondal et al., 2008-b). Estas se han sinterizado de manera muy eficaz en microondas sin causar ningún micro ni macroagrietamiento. En general, a través de sinterización de microondas se consigue un grano más fino, y propiedades mecánicas superiores. Además, composiciones no estequiométricas se puede sinterizar utilizando microondas, lo que abre la posibilidad para la adaptación de una amplia variedad de composiciones para aplicaciones de alto rendimiento.

9.4.3. Sinterización de materiales compuestos de matriz cerámica o metálica

Los compuestos de cerámica y metal polifásico con al menos un componente de alta pérdida dieléctrica son potenciales candidatos para la aplicación de sinterización de microondas, debido a la alta eficacia de la disipación de potencia y tiempos de sinterización cortos. En este sentido, se ha investigado la sinterización de microondas de diferentes mezclas de fases conductoras, semiconductoras y aislantes, con el fin de optimizar el calentamiento por microondas (Gerdes y Willert-Porada, 1994).

Thakur y col. consiguieron la sinterización rápida de la fase metaestable Al-Ti partiendo de polvos metálicos micrométricos a los que añadieron partículas nanométricas de SiC (Thakur et al., 2007). El carburo de silicio además de actuar como susceptor durante el calentamiento, mejora las propiedades finales del material al actuar como refuerzo, además contribuye a reducir el coeficiente de expansión térmica, aumentar la micro y macrodureza sin afectar apreciablemente a la ductilidad, y a mejorar la microestructura, al reducir también la porosidad.

Compuestos de cerámica-metal también se pueden obtener mediante sinterización reactiva de óxidos cerámicos y polvos metálicos utilizando un sistema híbrido de microondas. Por ejemplo cuando se añaden CuO, Al y MgTiO₃ el resultado es un material compuesto conductor de Cu, Al₂O₃ y una fase reducida MgTiO_{3-x} siendo posible la fabricación de materiales multicapa con alternativa de capas conductoras y dieléctricas (Di Fiore y Clark, 1997). Ahondando en esta temática, con anterioridad se habían conseguido fabricar con éxito materiales funcionales metal-cerámica con gradiente composicional utilizando sinterización con microondas sin presión (Borchert et al., 1995). Bykov y col. han obtenido recientemente materiales multicapa de composición variable Al₂O₃-Ni, Al₂O₃-ZrO₂-NiAl y Mo actuando sobre las condiciones de compactación y regímenes de calentamiento por microondas (Bykov et al., 2012).

Ampliamente utilizados como herramientas de corte y en perforación, debido a su combinación única de dureza, tenacidad y resistencia, son los materiales compuestos WC-Co, conocidos como carburos cementados (Gigl et al., 1997). Los métodos convencionales de sinterización del carburo de wolframio con cobalto como fase ligante precisan de temperaturas de sinterización de hasta 1500°C con largos ciclos de sinterización (de hasta 24 h) para conseguir buenas densificaciones. Tales condiciones favorecen el crecimiento de grano del carburo en presencia del metal en fase líquida, lo que hace que disminuyan las propiedades mecánicas y la dureza de la herramienta de corte.

Para conseguir una microestructura más fina se añaden aditivos (carburo de titanio (TiC), carburo de vanadio (VC), carburo de tantalio (TaC)) que inhiben el crecimiento de grano, pero que son caros y que en muchos casos no solucionan eficientemente el problema.

Cheng en su tesis doctoral fue pionero en utilizar microondas para realizar la sinterización de estos materiales compuestos (Cheng, 1991), reduciendo drásticamente el tiempo necesario para alcanzar la completa densificación del material y consiguiendo una microestructura con pequeño tamaño de grano sin recurrir a aditivos inhibidores de crecimiento de grano (ver Tabla 9.1). Más tarde, Gerdes y col. también sinterizaron utilizando microondas materiales compuestos similares de WC-Co, pero mediante sinterización reactiva partiendo de wolframio puro, carbono y cobalto (Gardes y Willert-Porada, 1994; Rödiger et al, 1998).

Tabla 9.1. Comparación de la sinterización con microondas y convencional de los materiales compuestos WC-Co.

Parámetros de procesado y características de los materiales sinterizados	Convencional	Microondas
Temperatura de sinterización (°C)	1450	1300
Tiempo total ciclo (h)	12-24	1,5
Tiempo de sinterización (min)	60	10
Densidad (% densidad teórica)	99,7	99,8
Tamaño medio de grano (μm)	2	0,6
Resistencia a la flexión (MPa)	1700	1800
Dureza (Rockwell A)	91	93

9.5. Hornos de sinterización comerciales con microondas

En la industria los hornos microondas se han utilizado principalmente en dispositivos de secado de materiales y de cocinado de alimentos. Muchas empresas (Cober Inc., 2016) han desarrollado productos de calentamiento por microondas enfocados principalmente a la industria alimentaria, cerámica (secado de materias primas), fundición (secado de moldes) y caucho (vulcanización).

Sin embargo, a pesar de todas las ventajas que aportan las microondas, los equipos de sinterización con microondas no están muy implantados en la industria. Las empresas y los fabricantes de microondas continúan trabajando en colaboración con las universidades para conseguir este objetivo. Un ejemplo de estas empresas es Dennis Tool Company (Houston, Texas), que opera como una subsidiaria de Logan International Inc. Esta empresa comercializa una línea de productos para herramientas superabrasivas usadas en perforación y minería, basadas en materiales compuestos de diamante policristalino y carburo sinterizados usando un horno microondas continuo (Logan International Inc., 2016). Estos nuevos materiales mejoran espectacularmente la resistencia al impacto y la resistencia a la abrasión, comparados con los obtenidos por sinterización convencional, lo que permite extender la vida de la herramienta de corte y facilitar mayores tasas de perforación. El desarrollo industrial ha sido el resultado exitoso de la colaboración con la Universidad Estatal de Pensilvania (Dennis, Roy, y Agrawal, 1999).

La oferta de equipos para laboratorios es más amplia (Linn High Therm, 2016), ya que se entiende que la mayoría de las nuevas aplicaciones se inician en el laboratorio y pueden migrar a través de la planta piloto antes de su comercialización. Incluso las empresas fabricantes ofrecen colaboración para desarrollar conjuntamente con el usuario productos específicos para su proceso particular (Ceralink, 2016). Al contrario de lo comentado hasta ahora, existe una mayor oferta de hornos microondas para el caso de la fabricación de prótesis dentales (Sintering Ovens, 2016).



Figura 9.10. Horno microondas microSinterWave modelo C2550.

Estos hornos (ver Figura 9.10) se diseñan principalmente para la sinterización de zirconia y otras cerámicas dentales con una temperatura máxima de sinterización de 1600 °C, y con capacidades de producción por tanda de sinterización de 50 a 100 unidades. Según los fabricantes (ver Tabla 9.2) la obtención de piezas dentales usando microondas presentan amplias ventajas respecto a los hornos eléctricos convencionales en cuanto a velocidad de calentamiento, capacidad de producción por tanda, reducción de tiempos de procesado y consumo energético.

Tabla 9.2. Comparación de sinterización convencional y con microondas para el caso de sinterización de zirconia para usos dentales (Sintering Ovens, 2016).

Parámetros de operación	Convencional	Microondas
Velocidad de calentamiento (°C/min)	5	100
Capacidad del horno (unidades)	20-75	50-100
Tiempo de calentamiento (minutos)	180	40
Tiempo total de sinterización (horas)	6-12	1,5
Capacidad anual de producción (unidades)	>4000	>50000
Potencia de entrada del horno (kW)	5	2,5
Consumo de potencia por tanda (kW)	40	3,7

Incluso existe un modelo de horno comercial (ver Figura 9.11) que es capaz de trabajar en continuo con alta capacidad de producción. Este horno de sinterización en continuo posee tres microondas en el diseño básico, pero con la posibilidad de modulación añadiendo un mayor número. La cerámica a procesar se mueve a través de las etapas de calentamiento por medio de una cinta transportadora. A medida que se agrega mayor número de etapas microondas la cinta transportadora se puede mover más rápido lo que aumenta considerablemente la capacidad de producción del horno.



Figura 9.11. Horno microondas en continuo microSinterWave modelo P7515.

9.6. Conclusiones

Los “efectos no térmicos” de las microondas, aunque controvertidos, unido al calentamiento volumétrico parecen ser la causa principal del ahorro energético y las buenas propiedades mecánicas de los materiales sinterizados, cuando se comparan con los obtenidos por métodos convencionales.

Diferentes materiales con diferentes características dieléctricas pueden ser sinterizados utilizando microondas. En este sentido, el uso de susceptores permite la sinterización de materiales que inicialmente parecerían inadecuados para ser tratados con microondas, a la vez que resuelven problemas de inestabilidad térmica y mejoran la uniformidad del calentamiento.

Los principales estudios de sinterización con microondas se han centrado en materiales cerámicos, que en todos los casos muestran mejoras en la microestructura y propiedades mecánicas de las piezas resultantes. En el caso de los metales, el hecho de que cuando están en polvo se comporten como absorbentes de microondas ha abierto un nuevo campo de aplicación de las microondas para el procesado de estos y sus aleaciones sin necesidad de utilizar susceptores. En general, se ha demostrado que la sinterización con microondas es una excelente alternativa a la sinterización convencional permitiendo un buen control de la microestructura de los sinterizados a la vez que ofrece una reducción de tiempos de operación y de ahorro energético. Por ello se espera que esta tecnología tenga un importante papel en el futuro. Sin embargo actualmente, a pesar de todas las ventajas apuntadas, la sinterización con microondas no está implantada en la industria, existiendo únicamente diseños específicos desarrollados en colaboración con centros de investigación o pequeños hornos para la obtención de prótesis dentales.

Bibliografía Citada

- Agrawal, D., Cheng, J., Jain, M., Skandan, G., Dowding, R., Cho, K., Klotz, B., y Kapoor, D. (2004). Microwave sintering of tungsten and its alloys. In "Proc. 8th International Conference on the Science of Hard Materials", pp. 143–144, November 8–12 San Juan, Puerto Rico.
- Agrawal, D. (2006). Microwave sintering, brazing and melting of metallic materials. In "Advanced Processing of Metals and Materials Sohn International Symposium". Volume 3, Thermo and Physicochemical Principles: Special Materials, Aqueous and Electrochemical Processing, (Florian Kongoli and Ramana G. Reddy, ed.). Vol. 4, 183–192.
- Anklekar, R.M., Agrawal, D.K., Roy, R. (2001). Microwave sintering and mechanical properties of PM copper steel. *Powder Metallurgy* 44, 355–362.
- Apte, W., MacDonald, P. S. (1995). In "Microwaves: Theory and Application in Materials Processing III". Vol. 59, pp. 55–62. The American Ceramic Society.
- ASM International (1991) "Engineered Materials Handbook. Volume 4. Ceramics and glasses"
- Baudin, C., Moya, J.S. (1983). Sinterización en estado sólido. *Boletín de la Sociedad Española de Cerámica y Vidrio*, Vol.22, Num 3, 133-142.
- Binner, J., Annapoorni, K., Paul, A., Santacruz, I., y Vaidhyanathan, B. (2008). Dense nanostructured zirconia by two stage conventional/hybrid microwave sintering. *Journal of the European Ceramic Society* 28 (5), 973-977.
- Birnboim, A., Olorunyolemi, T., y Carmel, Y. (2001). Calculating the thermal conductivity of heated powder compacts. *Journal of the American Ceramic Society* 84 (6), 1315-1320
- Booske, J.H., Cooper, R.F., y Freeman, S.A. (1997). Microwave enhanced reaction kinetics in ceramics. *Material Research Innovations* 1 (2), 77-84.
- Borchert, R., Willert-Porada, M., Betokens, H., y Haacker, A. (1995). Microwave Sintering of Metal-Ceramic Functional Gradient Materials. In "International Conference on Microwave and High Heating", I4; Microwave and High Frequency Heating. University of Cambridge, Cambridge, UK.
- Bose, A. (1995). In "Advances in Particulate Materials", Butterworth-Heinemann
- Brosnan, K.H., Messing, G.L., y Agrawal, D.K. (2003). Microwave Sintering of Alumina at 2.45 GHz. *Journal of the American Ceramic Society* 86 (8), 1307-1312.
- Bykov Y.V., Egorov, S. V., Eremeev, A. G., Rybakov, K.I., Semenov, V.E., Sorokin, A.A., y Gusev, S.A. (2001)-a. Evidence for microwave enhanced mass transport in the annealing of nanoporous alumina membranes. *Journal of Materials Science*. 36 (1), 131-136.
- Bykov, Y. V., Rybakov K. I., Semenov, V. E. (2001)-b. High-temperature microwave processing of materials. *Journal of Physics D: Applied Physics* 34 (13), R55-R75.
- Bykov, Y.V., Egorov, S.V., Eremeev, A.G., Plotnikov, I.V., Rybakov, K.I., Semenov, V.E., Sorokin, A.A., y Holoptsev, V.V. (2012) Fabrication of metal-ceramic functionally graded materials by microwave sintering *Inorganic Materials: Applied Research*, Volume 3, Issue 3, 261-269
- Ceralink (2016) "Microwave Assist Technology (MAT™)".
- CermTec (2016) "Recommended Downloads" Ceramic Applications and Ceramic Materials for.
- Cheng, J. (1991) Ph. D. Thesis "Study of the Microwave Sintering of Ceramics" (en chino). Wuhan Technical University, China.

- Cheng, J. P., Agrawal, D. K., Komarneni, S., Mathis, M., y Roy, R. (1997). Microwave processing of WC-Co composites and ferroic titanates. *Materials Research Innovations* 1, 44-52.
- Cheng, J., Agrawal, D., Zhang, Y., Roy, R. (2001)-a. Microwave reactive sintering to fully transparent aluminum oxynitride (ALON) ceramics. *Journal of Materials Science Letters* 20, 77-79
- Cheng, J., Roy, R., Agrawal, D. (2001)-b. Experimental proof of major role of magnetic field losses in microwave heating of metal and metallic composites. *Journal of Materials Science Letters* 20, 1561-1563.
- Cheng, J., Agrawal, D., Zhang, Y., Roy, R. (2002). Microwave sintering of transparent alumina. *Materials Letters* 56, 587-592.
- Chhillar, P., Agrawal, D., y Adair, J.H. (2008). Sintering of Molybdenum Metal Powder using Micro-wave Energy. *Powder Metallurgy*, vol. 51 no. 2, 182-187.
- CINN. Centro de Investigación en Nanomateriales y Nanotecnología (2016). “Hybrid SPS-HP: Photo Gallery”.
- Cober Inc. Microwaves heating systems and components (2016). En página web consultada el 13 de enero de 2016.
- Dé, A. (1990). Ph.D. Thesis “Ultra-Rapid Sintering of Alumina with Microwave Energy at 2.45 GHz”. University of Florida, USA.
- Dennis, M.D., Roy, R., Agrawal, D. (1999). US Patent 6066290 A “Method and apparatus for transporting green work pieces through a microwave sintering system”.
- Di Fiore, R.R., y Clark, D.E. (1997). Microwave Induced Reduction/Oxidation of Powders to Form Ceramic-Metal Composites. In “Ceramic Engineering and Science Proceedings: 21st Annual Conference on Composites, Advanced Ceramics, Materials, and Structures”. Vol. 18, no. 3, 557-562. Jan. 12-16, Cocoa Beach, FL, USA.
- Fang, Y., Cheng, J., Agrawal, D. K. (2004). Effect of powder reactivity on microwave sintering of alumina. *Materials Letters* 58 (3-4), 498-501.
- Gedevanishvili, S., Agrawal, D., Roy, R. (1999). Microwave combustion synthesis and sintering of intermetallics and alloys. *Journal of Materials Science Letters* 18, 665–668.
- Gerdes, T., y Willert-Porada, M. (1994). Microwave Sintering of Metal-Ceramic and Ceramic-Ceramic Composites. In “Microwave Processsing of Materials IV, Mater. Res. Soc. Symp. Proc” Vol. 347, pp.531-537. (M.F. Iskander, R.J. Lauf and W.H.Sutton, ed.), Materials Research Society, Pittsburgh, Pennsylvania, USA.
- Gigli, P.D., Breval, E., Cheng, J., Agrawal, D.K., y Roy, R. (1997). Structure Properties of Microwave Sintered Cemented Tungsten Carbide Materials In “1st World Congress on Microwave Processing”, Orlando, Florida, USA.
- Groza, J.R. (1999). Nanosintering. *Nanostructured Materials* 12 (5-8), 987–992.
- Gu, Y.W., Khor, K.A., y Cheang, P. (2004). Bone-like apatite layer formation on hydroxyapatite prepared by spark plasma sintering (SPS). *Biomaterials* 25 (18), 4127-4134.
- Guillon, O., Gonzalez-Julian J., Dargatz, B., Kessel, T., Schierning, G., Rathel, J., y Herrmann, M. (2014). Field-Assisted Sintering Technology/Spark Plasma Sintering: Mechanisms, Materials, and Technology Developments. *Advanced Engineering Materials* 16, 830-849.
- Gupta, M., y Wong, W.L.E. (2005). Enhancing overall mechanical performance of metallic materials using two-directional microwave assisted rapid sintering. *Scripta Materialia* 52 (6), 479–483.

- Gupta, M., y Wong, W.L.E. (2007). "Microwaves and Metals" John Wiley & Sons (Asia) Pte Ltd, Singapore.
- Halouani, R., Bernache-Assollant, D., Champion, E., y Ababou, A. (1994). Microstructure and related mechanical properties of hot pressed hydroxyapatite ceramics. *Journal of Materials Science: Materials in Medicine* 5 (8), 563-568.
- Holcombe, C.E, Dykes, N.L. (1991). Ultra high-temperature microwave sintering. In "Microwaves: Theory and Applications in Materials Processing. Ceramic Transactions" Vol. 21, 375-386. The American Ceramic Society.
- Huang Z., Gotoh M., y Hirose, Y. (2009). Improving sinterability of ceramics using hybrid microwave heating. *Journal of Materials Processing Technology* 209 (5), 2446–2452
- Ignatenko, M., Tanaka, M. (2010). Effective permittivity and permeability of coated metal powders at microwave frequency: *Physica B* 405 (1), 352-358.
- Katz, J. D., Blake, R. D., Petrovic, J. J., y Sheinberg, H. (1988). Microwave Sintering of Boron Carbide. In MRS Proceedings Volume 124, 219-226.
- Kenkre, V.M., Skala, L., Weiser, M.W., y Katz, J.D. (1991). Theory of microwave interactions in ceramic materials: the phenomenon of thermal runaway. *Journal of Materials Science* 26, 2483-2489.
- Kim, Y.C., Kim, D.K., Kim, C.H. (1997). Novel microstructure of microwave-sintered silicon nitride doped with Al_2O_3 , and Y_2O_3 . In "Proceedings of the 21st Annual Conference on Composites, Advanced Ceramics, Materials, and Structures - B: Ceramic Engineering and Science Proceedings". (J. P. Singh, ed.). Vol.18 (4), pp. 505-510. Linn High Therm (2016). "MKH-Model".
- Logan International Inc. (2016). "Advanced Superabrasives, PDC Cutters & Microwave Sintered Carbide Products".
- Mayo, M.J. (1997). Nanocrystalline ceramics for structural applications: processing and properties. In "Nanostructured Materials Science Technology" (G.M. Chow, N.I. Noskova, ed.), Volume 50, pp. 361–385 NATO ASI Series, Kluwer Academic Publishers, Russia
- Menezes, R.R., Kiminami, R.H.G.A. (2008). Microwave sintering of alumina–zirconia nanocomposites. *Journal of Materials Processing Technology* 203, 513-517.
- Mizuno, M., Obata, S., Takayama, S., Ito, S., Kato, N., Hirai, T., y Sato, M. (2004). Sintering of alumina by 2.45 GHz microwave heating. *Journal of the European Ceramic Society* 24 (2), 387-391.
- Mondal, A., Agrawal, D., y Upadhyaya, A. (2008)-a. Effect of Microwave and Conventional Heating on Sintering Behavior of Tungsten Coated Copper Powder. In "Proceedings of the 2008 International Conference On Tungsten, Refractory & Hardmaterials VII", 3-134–3-140, MPIF.
- Mondal, A., Agrawal, D., y Upadhyaya, A. (2008)-b. Microwave and conventional Sintering of Pre-mixed and Prealloyed Tungsten Heavy Alloys. In "Materials Science and Technology", 2502-2515, Oct 5-9, Pittsburgh.
- Mondal, A., Agrawal, D., Upadhyaya, A., Chhillar, P., Cheng, J., y Roy, R. (2009). Microwave Sintering of Refractory Metals: W, Mo, Re, W-Cu, W-Ni-Cu y W-Ni-Fe Alloys. In "International Conference on Materials for Advanced Technology", 28th June to 3rd July, Singapore.
- Mondal, A., Agrawal, D., y Upadhyaya, A. (2010). Microwave Sintering of Refractory Metals/alloys: W, Mo, Re, W-Cu,W-Ni-Cu y W-Ni-Fe Alloys. *Journal of Microwave Power and Electromagnetic Energy* 44 (1), 28-44.

- Nakao, Y., Sugaya, K., Seya, S., y Sakuma, T. (1996). US Patent 5525292 “Process for producing aluminum sintering”,
- Nawathe, S., Wong, W.L.E., y Gupta, M. (2009). Using Microwaves to Synthesize Pure Aluminum and Metastable Al/Cu Nano-Composites with Superior Properties. *Journal of Materials Processing Technology* 209, 4890-4895.
- Nightingale, S.A. (2001). Interfacial Phenomena in Microwave Sintering. *Ionics* 7 (4), 327-331
- Oghbaei, M., y Mirzaee, O. (2010). Microwave versus conventional sintering: A review of fundamentals, advantages and applications. *Journal of Alloys and Compounds* 494 (1-2), 175-189.
- Parris, P. E., y Kenkre, V. M. (1997). Thermal Runaway in Ceramics Arising from the Temperature Dependence of the Thermal Conductivity. *Physica Status Solidi (b)* 200 (1), 39–47.
- Patterson, M.L.C., Ape, P.S., Kimber, R. M., y Roy, R. (1992)-a. Batch process for microwave sintering of silicon nitride In “Microwave Processing of Materials- III” Vol.269, 291-300. (R.L. Beatty, W.H. Sutton, and M.F. Iskander, ed). Materials Research Soc., Pittsburgh, PA.
- Patterson, M.L.C., Ape, P.S., Kimber, R. M., y Roy, R. (1992)-b. Mechanical and Physical Properties of Microwaves Sintered Si_3N_4 . In “Microwave Processing of Materials- III” Vol.269, 301-310. (R.L. Beatty, W.H. Sutton, and M.F. Iskander, ed). Materials Research Soc., Pittsburgh, PA.
- Piconi, C., y Maccauro, G. (1999). Zirconia as a ceramic biomaterial. *Biomaterials* 20, 1-25
- Prabhu, G., Chakraborty, A., y Sarma, B. (2009). Microwave Sintering of Tungsten. *International Journal of Refractory Metals and Hard Materials* 27 (3), 545-548.
- Ramesh, P. D., Brandon, D., Schächter, L. (1999). Use of Partially Oxidized SiC Particle Bed for Microwave Sintering of Low Loss Ceramics. *Materials Science Engineering A* 266, 211-220
- Rödiger, K., Dreyer, K., Gerdes, T., y Willert-Porada, M. (1998). Microwave Sintering of Hardmetals. *International Journal of Refractory Metals and Hard Materials*.16, pp. 409-416.
- Roy, R., Agrawal, D., Cheng, J., Gedevanishvili, S. (1999). Full sintering of powdered-metal bodies in a microwave field. *Nature* 399, 668–670.
- Roy, R., Agrawal, D.K., y Cheng, J. (2001). US Patent 6183689 B1. “Process for sintering powder metal components”.
- Rybakov, K. I., y Semenov, V. E. (1994). Possibility of Plastic Deformation of an Ionic Crystal due to the Nonthermal Influence of a High-Frequency Electric Field. *Physical Review. B* 49 (1), 64-68.
- Sabe, N., Iqbal, Z., Khalil, A., Hakeem, A.S., Al Aqeeli, N., Laoui, T., Al-Qutub, A., y Kirchner, R. (2012). Spark Plasma Sintering of Metals and Metal Matrix Nanocomposites: A Review. *Journal of Nanomaterials* Vol 2012 Article No. 18.
- Saitou, K. (2006). Microwave sintering of iron, cobalt, nickel, copper and stainless steel powders. *Scripta Materialia* 54, 875-879.
- Sethi, G., Upadhyaya, A., y Agrawal, D. (2003). Microwave and Conventional Sintering of Pre-mixed and Prealloyed Cu-12Sn Bronze. *Science of Sintering* 35, 49-65.
- Sintering Ovens (2016). “microSinterWaveTM Microwave Dental Oven”.
- Suárez, M., Fernández, A., Menéndez, J.L., Torrecillas, R., Kessel, H. U., Hennicke, J., Kirchner, R., y Kesse, T. (2013). Challenges and Opportunities for Spark Plasma Sintering: A Key Technology for a New Generation of Materials. In “Sintering Applications” (Burcu Ertuğ, ed.). Ch. 13, 319-342.
- Sutton, W. H. (1989). Microwave Processing of Ceramic Materials. *Ceramic Bulletin* 68 (2), 376-386.

- Taimei Chemical Company (2016). "High purity alumina TAIMICRON".
- Takayama, S., Saito, Y., Sato, M., Nagasaka, T., Muroga, T., y Ninomiya, Y. (2006). Sintering behavior of metal powders involving microwave-enhanced chemical reactions. *Japanese Journal of Applied Physics* 45, 1816–1822.
- Tang, C.Y., Uskokovic, P.S., Tsui, C.P., Veljovic, D., Petrovic, R., y Janackovic, D. (2009). Influence of microstructure and phase composition on the nanoindentation characterization of bioceramic materials based on hydroxyapatite. *Ceramics International* 35 (6), 2171–2178
- Thakur, S.K., Kong T.S., y Gupta, M. (2007). Microwave synthesis and characterization of metastable (Al/Ti) and hybrid (Al/Ti+SiC) composites. *Materials Science and Engineering A* 452–453, 61–69.
- Tinga, W. R., y Voss, A. G. (1968). "Microwave Power Engineering". New York: Academic
- Veljković D., Jokic B., Jankovic-Castvan I., Smičiklas I., Petrović R., y Janačković D. (2007). Sintering behaviour of nanosized HAP powder. *Key Engineering Materials* 330-332, 259-262
- Veljković D., Jokic B., Petrović R., Palcevskis E., Dindune A., Mihailescu, I.N., y Janačković, D. (2009). Processing of dense nanostructured HAP ceramics by sintering and hot pressing. *Ceramic International* 35 (4), 1407-1413.
- Veltl, G., Petzold, F., y Pueschner, P.A. (2004). Sintering: Effect of microwaves on sintering process. In "European Congress and Exhibition on Powder Metallurgy. European PM Conference Proceedings 2", pp. 1-6. Shrewsbury: The European Powder Metallurgy Association.
- Veronesi, P., Leonelli, C., Bassoli, E., Gatto, A., y Iuliano, L. (2003). Microwave assisted sintering of SLS green metal parts. In "Proc. Sintering 2003, September 15–17". Penn State University, Pennsylvania, USA.
- Von Hippel, A. R. (1954). "Dielectric and Waves" John Wiley & Sons, New York.
- Walkiewicz, J.W., Kazonich, G, McGill, S.L. (1988). Microwave heating characteristics of selected minerals and compounds. *Minerals and Metallurgical Processing* 5 (1), 39-42.
- Wong, W.L.E., y Gupta, M. (2010). Characteristics of Aluminum and Magnesium Based Nanocomposites Processed Using Hybrid Microwave Sintering. *Journal of Microwave Power and Electromagnetic Energy* 44 (1), 14-27.
- Wong, W.L.E., y Gupta, M. (2015). Using Microwave Energy to Synthesize Light Weight/Energy Saving Magnesium Based Materials: A Review *Technologies* 3 (1), 1-18.
- Xie, Z., Yang, J., Huang, X., y Huang, Y. (1999). Microwave processing and properties of ceramics with different dielectric loss. *Journal of the European Ceramic Society* 19 (3), 381-387.
- Yang, M.J., German, R.M. (1999). Comparison of conventional sintering and microwave sintering. In "Advances in Powder Metallurgy & Particulate Materials—Part 3, Proceedings of the 1999 International Conference on Powder Metallurgy & Particulate Materials, June 1999, Vancouver, Canada", pp. 207–219. Metal Powder Industries Federation, Princeton, New Jersey.
- Zuo, F., Carry, C., Saunier, S., Marinel, S., y Goeuriot, D. (2013). Comparison of the Microwave and Conventional Sintering of Alumina: Effect of MgO Doping and Particle Size. *Journal of the American Ceramic Society* 96 (6), 1732-1737.

Síntesis de polímeros con microondas

10

Isabel D. Alonso-Buenaposada y Ana Arenillas

Abstract

During the last 25 years microwave radiation has come to be accepted as a heating source for chemical synthesis due to the number of advantages it offers. These include a reduction in synthesis time, the possibility that it can be used without the need of solvents and, above all, because it is an easy, fast and safe method. Moreover, microwave technology has been shown to be scalable as it is already widely used in the pharmaceutical industry, as a means of synthesising organometallic compounds and polymers, of which vulcanised rubber (industrial scale) and organic gel (R+D scale) are noteworthy examples.

Organic gels are polymeric materials with a great versatility due to the fact that their porosity, surface chemistry and morphology can be tailored for a specific application by controlling the variables which affect the synthesis process. Due to the rigorous control of properties of these materials through a careful manipulation of the variables used during the synthesis, they can be tailored for diverse applications (hydrogen storage, thermal insulation, electrode supercapacitors, adsorbent materials, catalytic supports, etc.).

Keywords: Microwaves, carbon xerogels, polymers, controlled synthesis.

Resumen

Durante los últimos 25 años la radiación microondas se ha consolidado como fuente de calor aplicable a la síntesis química debido a sus múltiples ventajas, como son la notable reducción de tiempos de síntesis, la posibilidad de no usar disolventes y sobre todo que es un método fácil, rápido y seguro. Además, la tecnología microondas ha mostrado ser perfectamente escalable, utilizándose en la industria farmacéutica, síntesis de compuestos organometálicos y en la síntesis de polímeros, entre los que destacan a nivel industrial el caucho vulcanizado y a nivel de I+D+i los geles orgánicos.

Los geles orgánicos son materiales poliméricos con una enorme versatilidad debido a que tanto su porosidad, su química superficial y su morfología pueden ser diseñados a medida de la aplicación deseada, controlando las variables que afectan en el proceso de síntesis. Debido al exhaustivo control de las propiedades de estos materiales en función de las variables utilizadas durante la síntesis, las posibles aplicaciones para las que puede ser utilizado son muy diversas (almacenamiento de hidrógeno, aislante térmico, electrodo de supercondensadores, material adsorbente, soporte catalítico, etc.).

Palabras clave: Microondas, xerogeles de carbono, polímeros, síntesis controlada.

10.1. Introducción

Durante los últimos 25 años la radiación microondas se ha consolidado como fuente de calor aplicable a la síntesis química debido a las diferentes ventajas que esta técnica proporciona con respecto al calentamiento convencional.

La principal ventaja que presenta es la reducción de los tiempos de síntesis, ya que en muchos casos la velocidad de la reacción puede llegar a aumentar hasta 2 - 3 órdenes de magnitud, con respecto al calentamiento convencional (Sinnwell y Ritter, 2007). Además, el calentamiento directo de las moléculas hace que se produzca de forma más rápida, evitando reacciones secundarias y obteniendo así productos más limpios y con mayor rendimiento. Aunque la mayoría de estas mejoras se le atribuyen a los efectos térmicos producidos por este tipo de calentamiento, algunos de ellos no se pueden reproducir por calentamiento convencional, por lo que son considerados efectos *no térmicos*. Estos efectos específicos de la radiación microondas a menudo son asociados al calentamiento dieléctrico (Hoogenboom y Schubert, 2007) en el cual, las moléculas muestran un dipolo permanente que intenta alinearse con el campo electromagnético aplicado, y para ello las moléculas rotan, friccionan y chocan entre ellas, lo cual genera calor. Esto produce un perfil inverso de temperaturas (Rydfjord et al., 2013), sobrecalentamiento de los disolventes a presión atmosférica (Chemat y Esveld, 2001), o el calentamiento selectivo de algunos compuestos que absorben en mayor medida la radiación microondas (Leadbeater y Torenius, 2002). Por este motivo, esta técnica limita su aplicación a medios polares, ya que compuestos apolares no reaccionan ante un campo electromagnético al no contener dipolos permanentes.

Las primeras investigaciones fueron llevadas a cabo con hornos microondas domésticos, lo que hacía que la reproducibilidad de los resultados y la seguridad durante los experimentos fuera escasa, debido a un insuficiente control de la temperatura (Perreux, 2006).

Hoy en día las condiciones de presión y temperatura se controlan mediante sistemas informáticos para evitar la ruptura de los recipientes o explosiones (Gedye et al., 1988; Giguere, 1989; Giguere et al., 1986), convirtiéndose así en un método fácil, rápido y seguro. Además, de esta forma se evita el uso de baños de aceite, los cuales son altamente peligrosos y necesitan de largos tiempos para alcanzar la temperatura deseada. El calentamiento por microondas cada vez es más utilizado para llevar a cabo reacciones sin disolvente, donde es un soporte sólido el que absorbe la radiación microondas. Así se evitan los peligros del calentamiento del disolvente y se ahorra la evaporación de estos, siendo así más ecológico.

Además, la tecnología microondas ha mostrado ser escalable para su aplicación a nivel industrial (Loupy, 2006). Hoy en día ya se utiliza en la industria farmacéutica (Kappe y Dallinger, 2006), síntesis de compuestos organometálicos (Powel, 2010) y en la síntesis de polímeros (Hoogenboom y Schubert, 2007; Mallakpour et al., 2002; Sinnwell y Ritter, 2007). Posiblemente, el polímero más común sintetizado con microondas a nivel industrial el caucho vulcanizado, donde caucho crudo se calienta en presencia de azufre y da lugar al caucho de color negro tan cual lo conocemos, más duro y resistente al frío (Jung et al., 2011; Manaila et al., 2009; Wayne, 1980).

En la ciencia de los polímeros, la aplicación de tecnología microondas fue previa a la primera publicación en 1986 (Gedye et al., 1986) que hablaba de la síntesis orgánica asistida por microondas. En 1979, Gourdenne (Gourdenne et al., 1979) publicó un entrecruzamiento entre poliéster insaturado con estireno utilizando tecnología microondas. En 1983 Teffal y Gourdenne (Teffal y Gourdenne, 1983) publicaron la polimerización de 2-hidroxietil metacrilato tanto en microondas como en condiciones convencionales.

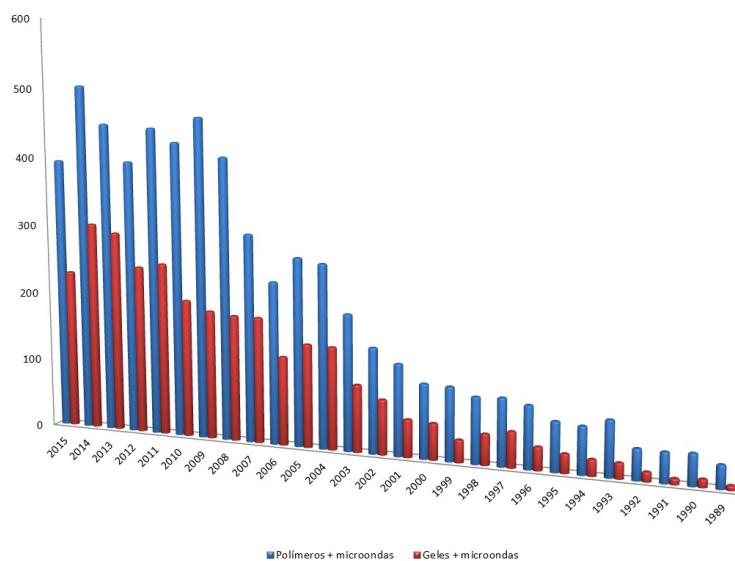


Figura 10.1. Representación gráfica del número de publicaciones por año que incluyan polímeros + microondas y geles + microondas.

Desde entonces la aplicación de microondas para la síntesis de polímeros ha aumentado enormemente como se puede observar en la Figura 10.1. Las investigaciones se centran principalmente en 3 áreas (Hoogenboom y Schubert, 2007; Sinnwell y Ritter, 2007): (i) polimerizaciones radicales, donde se produce una adición sucesiva de monómeros gracias a la alta reactividad de los radicales.

Es bastante común ya que son compatibles con agua y se evita el uso de disolventes orgánicos. (ii) Polimerizaciones de ciclo abierto, donde el final de una cadena polimérica actúa como centro reactivo, y un monómero cíclico se abre para reaccionar con este, dando un polímero de mayor longitud. Este tipo de reacciones dan lugar a polímeros de alto peso molecular. Y finalmente, (iii) polimerización por etapas, basadas en el acoplamiento de monómeros multifuncionales en etapas independientes, como por ejemplo ocurre en la síntesis de un tipo de polímeros que pasan por un estado sol-gel durante su síntesis y que se denominan geles orgánicos. Dado el gran atractivo que han adquirido durante los últimos años, y la posibilidad de su producción industrial utilizando microondas, los trataremos en más profundidad en este capítulo.

10.1.1. Geles orgánicos

Los geles orgánicos son materiales nanoporosos obtenidos a partir de la reacción de polimerización entre bencenos hidroxilados (fenol, catecol, resorcinol, hidroquinona, etc.) y aldehídos (formaldehído, furfural, etc.), en un disolvente determinado (agua, metanol, acetona, etc.) según el método de Pekala (Pekala, 1989). Tras la polimerización, el gel se somete a una etapa de secado para eliminar el disolvente, y dependiendo del método de secado que se utilice, el gel obtenido va a tener distintas propiedades, y reciben diferente denominación (Calvo et al., 2011) (Figura 10.2): (i) el secado en condiciones supercríticas tiene lugar bajo condiciones de presión y temperatura muy altas. Preserva en gran medida las propiedades texturales adquiridas durante la síntesis del gel, pero es extremadamente caro y tarda mucho tiempo en realizarse. Da lugar a los llamados *aerogeles* (Czakkel et al., 2005). (ii) El secado criogénico consiste en congelar el disolvente y eliminarlo por sublimación y posterior desorción. Se obtienen materiales con gran diámetro de poro pero tiene un coste muy alto, necesita de largos tiempos de secado. Además, tiene un procedimiento complicado ya que requiere de intercambio de disolventes. Da lugar a los llamados *criogeles* (Babić et al., 2004). Y finalmente, (iii) el secado en condiciones subcríticas, el cual consiste en evaporación del disolvente mediante aporte de calor, da lugar a los llamados *xerogeles* (Job et al., 2006).

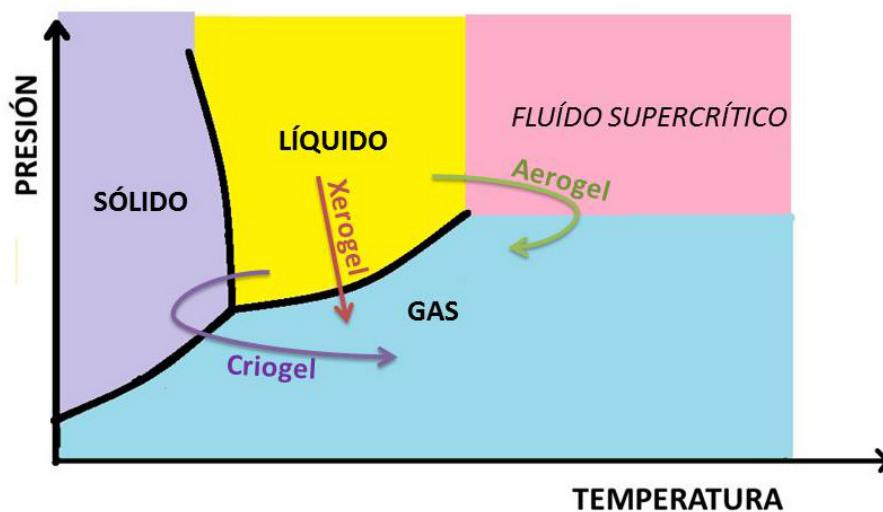


Figura 10.2. Esquema de las diferentes condiciones de secado utilizadas en la síntesis de geles orgánicos.

El secado por evaporación (condiciones subcríticas) presenta varias ventajas frente al secado supercrítico o criogénico como por ejemplo, la sencillez, y bajo coste del método, así como el ahorro de tiempo comparado con los otros dos métodos de secado (Zubizarreta et al., 2008). Por otra parte, cuando el disolvente en el interior de los poros se evapora rápidamente, los poros son sometidos a tensiones altas pudiendo provocar un colapso parcial de la estructura. Para reducir estas fuerzas capilares, algunos autores (Gallegos-Suárez et al., 2012; Kraiwattanawong et al., 2011) intercambian el disolvente por uno con menor tensión superficial, como puede ser el hexano o la acetona, de forma que la tensión producida entre el disolvente y la superficie del poro se minimiza. De todos modos, controlando adecuadamente las condiciones de secado, se pueden obtener geles de carbono con porosidad controlada y un gran volumen de poros, incluso utilizando un medio acuoso y sin hacer ningún intercambio de disolvente previamente a la etapa de secado (Job et al., 2004; Job et al., 2006).

La principal ventaja que presentan estos materiales reside en la capacidad de diseñar su estructura porosa a medida para cada aplicación de forma específica, pudiéndose obtener materiales en un amplio rango de volúmenes y tamaños de poro.

10.2. Síntesis de xerogeles

Hoy en día, el proceso de síntesis más común para xerogeles orgánicos consiste en la polimerización de los monómeros resorcinol y formaldehído en medio acuoso. Es bastante frecuente la utilización de catalizadores, como pueden ser el NaOH o Na_2CO_3 (Moreno-Castilla y Maldonado-Hódar, 2005; Rey-Raap et al., 2014b), los cuales aceleran la reacción de polimerización y modifican la porosidad del material.

Inicialmente los xerogeles eran sintetizados por calentamiento convencional en su totalidad. Posteriormente, se introdujo el calentamiento con radiación microondas sólo en la etapa de secado (Tonanón et al., 2006; Zubizarreta et al., 2008). Hoy en día la síntesis completa de los xerogeles orgánicos puede llevarse a cabo utilizando un horno microondas como único dispositivo, lo que facilita enormemente el proceso de síntesis. Además, al utilizar esta técnica la síntesis completa se reduce a 5 h, frente a los 4-5 días que se necesitan cuando se utiliza calentamiento convencional (Calvo et al., 2011; Moreno et al., 2013).

Las variables físicas del proceso de síntesis, como pueden ser la temperatura o el tiempo de síntesis, afectan en las propiedades porosas del material pero ofrecen ciertos márgenes, lo que es una gran ventaja a la hora de escalar este proceso a nivel industrial. Hoy en día la empresa Xerolutions S.L. ha llevado a cabo este proceso de escalado para la producción de xerogeles de carbono en microondas con porosidad a medida para su aplicación como electrodos para supercondensadores.

El proceso de síntesis de los xerogeles orgánicos comprende 3 etapas: polimerización, curado y secado. El mecanismo de polimerización entre el resorcinol y el formaldehído puede observarse en la Figura 10.3. El resorcinol es un compuesto bencílico trifuncional con dos grupos hidroxilo en las posiciones 1 y 3, lo que permite la adición del formaldehído en las posiciones 2, 4 y 6.

En la primera etapa tiene lugar una reacción de adición favorecida en medio básico, ya que el anión del resorcinol es una molécula mucho más reactiva que la molécula no cargada, favoreciendo así la adición del formaldehído en una primera etapa y la formación de derivados hidroximetílicos.

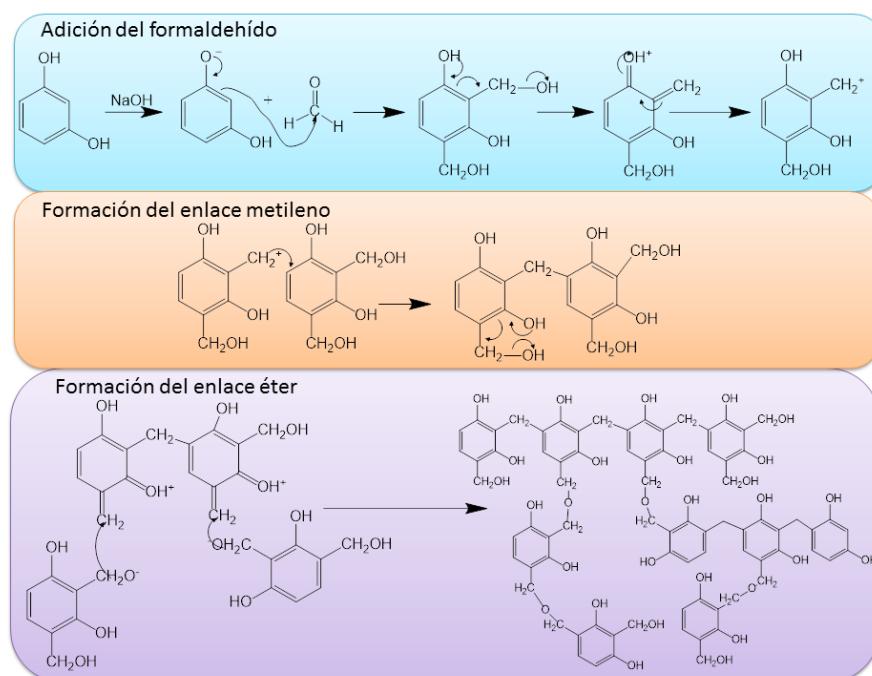


Figura 10.3. Mecanismo de polimerización entre el resorcinol y formaldehído.

En la segunda etapa tiene lugar la condensación de dichos derivados hidroximetílicos, estando esta etapa más favorecida en medio ácido. Esta condensación da lugar a entrecruzamientos que en función del pH y las concentraciones de los reactivos iniciales, darán lugar a materiales con diferente porosidad. Este proceso conlleva un cambio en la viscosidad de la disolución, pasando de ser una disolución líquida a convertirse en un sólido con la forma del recipiente en el que se encuentre (reacción sol-gel). Al llevarse a cabo en un dispositivo microondas, es posible registrar en tiempo real la energía consumida por el microondas.

De esta forma, es posible determinar el punto exacto en el que ocurre el cambio de fase sol-gel (punto de *gelación*, ver Figura 10.4), ya que la representación de la energía acumulada frente al tiempo da lugar a dos rectas de diferente pendiente, y cuyo punto de corte corresponde a ese cambio de fase del material (Calvo et al., 2011; Juárez-Pérez et al. 2010). Gracias a este procedimiento, se puede detener el proceso de síntesis en el momento preciso pudiendo así controlar la viscosidad del medio de reacción. La determinación del punto de gelación resulta de gran utilidad cuando se quieren sintetizar geles de carbono con formas específicas (esferas, monolitos, etc.) para aplicaciones concretas que exijan determinada morfología (Menéndez et al., 2012; Zubizarreta et al., 2009).

Posteriormente a la etapa de polimerización se encuentra la etapa de curado, en la cual se favorecen los entrecruzamientos de la estructura del gel orgánico, y el polímero formado se estabiliza. Y finalmente, en la etapa de secado, los restos de disolvente que hayan quedado retenidos en la estructura se eliminan mediante evaporación.

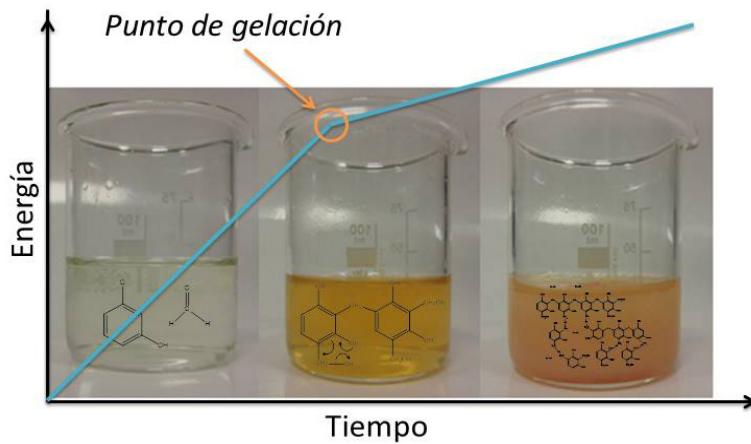


Figura 10.4. Determinación del punto de gelación.

De esta forma se obtiene el gel orgánico utilizando únicamente un horno microondas, lo cual presenta muchas ventajas frente a la síntesis por calentamiento convencional, como que el proceso de calentamiento es mucho más rápido, volumétrico, selectivo al agua que hay que evaporar, se utiliza un único dispositivo compacto y de bajo coste y es perfectamente escalable. Para obtener el llamado gel de carbono, el gel orgánico obtenido tras la síntesis en microondas se somete a un calentamiento a 700 °C en atmósfera inerte. Tras este tratamiento, el material sufre un cambio tanto en las propiedades químicas como en las porosas (Al-Muhtaseb y Ritter, 2003).

El gel orgánico tiene un alto contenido en oxígeno (65 % carbono, 5 % hidrógeno, y 30 % oxígeno) en forma de grupos fenólicos a lo largo de la superficie del material, mientras que el gel de carbono tiene una estructura ordenada puramente carbonosa (carbono en más de un 95 %). El material final experimenta un gran desarrollo de la microporosidad, manteniendo prácticamente constante la meso-macroporosidad diseñada durante la síntesis en microondas, sufriendo un ligero aumento en la densidad real. Todos estos cambios hacen que las propiedades finales del gel orgánico y el carbonizado difieran enormemente, por lo tanto serán utilizados en distintos tipos de aplicaciones.

10.3. Propiedades de los xerogeles

Una de las mayores ventajas que ofrecen los xerogeles de carbono es su gran versatilidad, ya que la porosidad del material puede ser controlada a medida de la aplicación deseada. Esto se hace a través del control de las variables químicas y físicas que intervienen en el proceso de síntesis, pudiendo obtener materiales con propiedades muy dispares cuando estas se modifican. Las variables físicas como el volumen de mezcla precursora empleada, la temperatura o el tiempo total utilizado durante la síntesis, afectan a la porosidad del material aunque en menor medida que las variables químicas (Menéndez et al., 2012; Rey-Raap et al., 2014b; Rey-Raap, Menéndez, y Arenillas, 2014). Esto es una ventaja a la hora de escalar el proceso a nivel industrial ya que permite ciertos márgenes en su ejecución. Las variables químicas no sólo tienen una enorme influencia sobre la porosidad final del material, sino que además son dependientes entre sí, lo que exige un control preciso de las variables empleadas a la hora de diseñar la porosidad de un material (Rey-Raap et al., 2014a).

La estructura interna de los xerogeles se podría dividir en: (i) huecos en el interior de los nódulos que tienen un diámetro inferior a 2 nm, los cuales se conocen como microporos y (ii) huecos entre los nódulos, los cuales se denominan mesoporos, si su diámetro está en el rango de 2 - 50 nm y macroporos cuando el tamaño de los huecos es superior a 50 nm. La microporosidad se controla principalmente con tratamientos post-síntesis que se realizan sobre material, ya que casi no se ve afectada por el proceso de síntesis.

Por otro lado, la meso-macroporosidad viene determinada por la cantidad y tamaño de nódulos que se forman durante la síntesis, por lo que va a depender de las principales variables químicas a tener en cuenta, que son: la concentración y tipo de catalizador, las proporciones de reactivos utilizados, la proporción de estabilizante inherente en la disolución de formaldehído utilizada, y la proporción de disolvente empleado como medio de reacción.

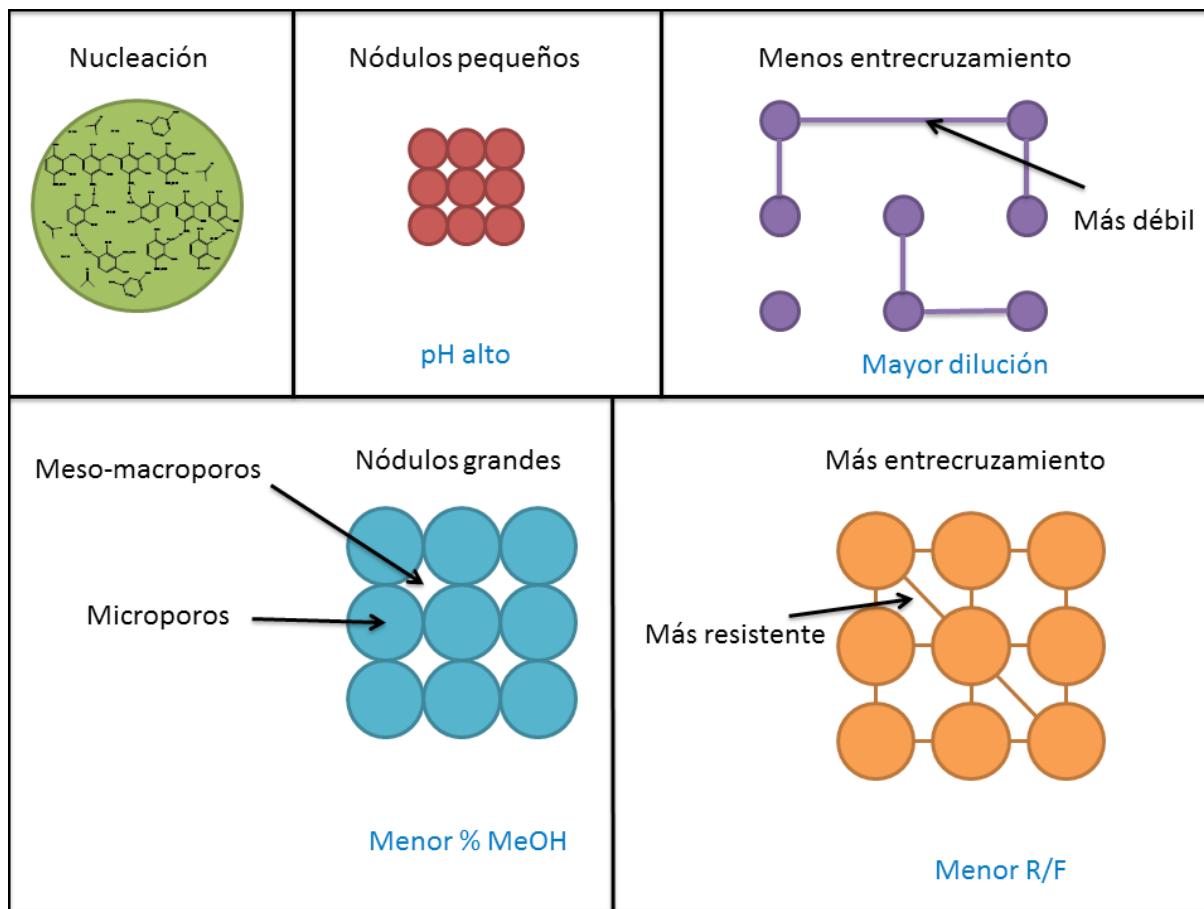


Figura 10.5. Representación esquemática de diferentes tipos de estructura interna de xerogeles orgánicos.

Cabe destacar que todas estas variables están interconectadas, y el efecto final de cada una de ellas en la porosidad del material dependerá de todas las demás. Sin embargo, la Figura 10.5 muestra de forma esquemática el efecto general de cada una de estas variables químicas.

10.3.1. El catalizador

El efecto del pH

El pH del medio de reacción está determinado por la cantidad de catalizador utilizado (Job et al., 2004; Zubizarreta et al. 2008). Atendiendo a la Figura 10.3, se observa que la reacción de polimerización está favorecida en medios básicos, con la formación del anión del resorcinol. Esta reacción da lugar a agregados muy ramificados, produciendo partículas poliméricas (nódulos) más pequeñas y entrecruzadas entre sí. Por el contrario, en condiciones de pH bajo, los derivados hidroximetílicos tardan más en formarse, generando así una estructura con nódulos de mayor tamaño y conectados en menor medida.

Por este motivo el pH de la disolución inicial es un factor determinante en la obtención de geles con distintas propiedades, ya que afecta al tamaño de los nódulos o partículas poliméricas. Como se ha mencionado anteriormente, los huecos entre nódulos son los que determinan la meso y macroporosidad, por este motivo el pH de la disolución precursora tiene un efecto directo en el tamaño de los poros del material carbonoso final.

Tipo de catalizador

No sólo es importante la cantidad de catalizador añadida a la mezcla precursora (efecto del pH) sino que la naturaleza del catalizador también va a influir sobre las propiedades finales del gel. Dado que cada catalizador tiene una fuerza (pK_a) diferente, la cantidad necesaria a añadir sobre la disolución para alcanzar un mismo valor de pH será distinta. En consecuencia, la concentración y tipo de heteroátomos que se añaden a la disolución también son diferentes, los cuales afectan a la estructura final del material.

Aunque hay diferentes estudios sobre el tema (Calvo, 2015; Cohaut et al., 2007; Job et al., 2008; Kraiwattanawong et al., 2007), parece ser que la variación de la especie catiónica tiene mayor repercusión que la aniónica.

Esto puede ser debido a la diferencia de tamaños que suele haber entre estas especies, ya que si enfrentamos un carbonato frente a un hidroxilo (comúnmente utilizadas en bibliografía) (Calvo et al., 2010; Moreno-Castilla y Maldonado-Hódar, 2005), el primero genera poros de mayores dimensiones debido a los impedimentos estéricos que genera durante la síntesis. Por otro lado, cuando comparamos un carbonato o un hidroxilo de sodio con su homóloga sal de potasio, las diferencias son despreciables (Calvo, 2015; Job et al., 2008).

10.3.2. Relación resorcinol-formaldehído

Las proporciones de los reactivos utilizados durante la síntesis son otro factor determinante sobre la porosidad. Estas proporciones van a afectar al número y al tamaño de los nódulos formados durante la reacción sol-gel, la etapa de curado y el colapso parcial que puede tener lugar durante la etapa de secado. En consecuencia, los huecos entre los nódulos variarán de tamaño, afectando así a su mesoporosidad y macroporosidad (Rey-Raab et al., 2015).

La mayoría de los autores utilizan proporciones estequiométricas resorcinol-formaldehído, pero de acuerdo a Feng et al. (Feng et al., 2013) un aumento de la concentración de formaldehído desplaza el equilibrio de la reacción hacia los productos. Esto sugiere que los nódulos se formarán más rápidamente, permaneciendo durante más tiempo en la primera etapa de nucleación. Por lo tanto, se formará un menor número de nódulos pero de mayor tamaño. Por contraposición, una insuficiente cantidad de formaldehído dará lugar a la formación de nódulos de pequeño tamaño y muy entrecruzados.

10.3.3. Grado de dilución

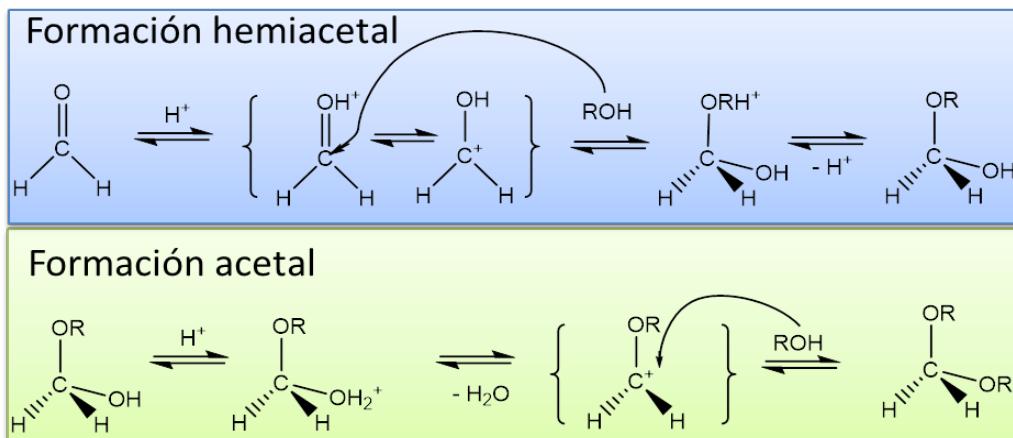
Otro factor importante es el grado de dilución, que se puede definir como el cociente molar del medio de reacción empleado (agua, metanol, etc.) frente a los monómeros (resorcinol y formaldehído) (Job et al., 2004; Rey-Raab et al., 2016). El efecto del grado de dilución o de la proporción de reactivos utilizado, como también aparece en la bibliografía, es bastante controvertido, posiblemente debido a las diferencias que hay en el método de síntesis y secado que se utiliza en cada caso (Job et al., 2005; Rey-Raab et al., 2014a; Tamón et al., 1997). Para el calentamiento con microondas la reacción sol-gel tiene lugar de una forma mucho más rápida que con el calentamiento convencional, por lo que el disolvente no tiene tiempo suficiente para evaporarse y la mayoría queda retenido en la estructura. Esto afecta tanto a la reacción de polimerización como al secado, modificando la estructura porosa del material.

Una menor dilución conlleva una mayor proporción de RF en la disolución, y por consiguiente da lugar a la formación de un mayor número de nódulos de menor tamaño. Por el contrario, un aumento de la dilución lleva a la formación de menos nódulos pero de mayor tamaño. Por otro lado, si la dilución es grande, los entrecruzamientos entre nódulos serán escasos, generando materiales con baja resistencia mecánica. Si la dilución fuera aún mayor, pudiera llegar incluso a no obtenerse el gel si la separación entre los nódulos es lo suficientemente grande como para evitar su entrecruzamiento (Rey-Raab et al., 2015).

10.3.4. Proporción de metanol como estabilizante de la disolución de formaldehído

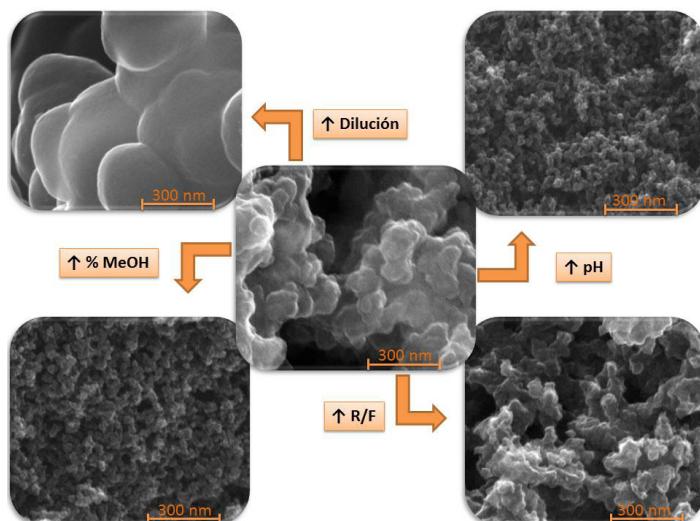
Las disoluciones de formaldehído comerciales contienen cierta proporción de metanol que se utiliza como estabilizante ya que, mediante la formación de hemiacetales/acetales (Figura 10.6) evita que el formaldehído polimerice consigo mismo y precipite, y así se asegura que la concentración de formaldehído en la disolución permanezca invariable en el tiempo (Alonso-Buenaposada et al., 2015).

El problema reside en que, dependiendo de la casa comercial con la que se trabaje, esta proporción puede variar desde un 0.6 % hasta un 15 %. Ya que las propiedades físicas del agua y el metanol no son las mismas (punto de ebullición, punto dieléctrico, tensión superficial, etc.) esta proporción afecta al proceso de síntesis y por lo tanto a la porosidad (Alonso-Buenaposada, 2014). Cuando el metanol reacciona con la molécula de formaldehído para formar el hemiacetal, esa molécula deja de estar disponible para reaccionar con el resorcinol, por lo que un aumento en la proporción de metanol provoca un efecto similar al de una disminución en la proporción de formaldehído.

**Figura 10.6.** Mecanismo de estabilización del formaldehído.

Además, la reacción de formación de los acetales está favorecida en medios ácidos por lo tanto, a pH más ácidos no sólo hay menor proporción de aniones resorcinol para reaccionar, sino que también hay menor proporción de formaldehído, ya que este se encuentra en forma de hemiacetal. Esto da lugar a la formación de nódulos más pequeños, los cuales dan lugar a materiales con poros de menor tamaño.

Por lo tanto, una disminución de la proporción de metanol provoca un aumento del volumen total y del tamaño de poro y en consecuencia, una disminución de la densidad y un aumento de la porosidad. Aunque la proporción de metanol sobre el volumen total de la disolución pudiera parecer despreciable en un principio, un cambio del 0.6 al 12.5 % puede llegar a provocar un cambio de hasta dos órdenes de magnitud en el tamaño de poro, dependiendo del resto de variables químicas empleadas en la síntesis (Alonso-Buenaposada et al., 2015). En consecuencia, muestras macroporosas de bajo pH pueden llegar incluso a convertirse en mesoporosas cuando se aumenta la proporción de metanol. En la Figura 10.7 se observa la influencia de alguna de las variables químicas mencionadas hasta el momento. Como se puede apreciar en las imágenes, las propiedades porosas de los xerogeles de carbono cambian radicalmente en función de las condiciones de síntesis empleadas.

**Figura 10.7.** Influencia de alguna de las variables químicas sobre la microestructura de xerogeles RF.

10.3.5. Desarrollo de la microporosidad

Cuando se precisa de un mayor volumen de microporos, el gel se somete a distintos tratamientos post-síntesis como pueden ser la carbonización, la activación física o la activación química, ya que las condiciones de síntesis apenas tienen influencia sobre la microporosidad (Zubizarreta et al., 2008).

Cuando el gel orgánico se carboniza (tratamiento a 700 - 900 °C en atmósfera inerte) se genera un material con una estructura carbonosa de alta pureza, compuestos principalmente por carbono, térmicamente estable, con la meso-macroporosidad que se ha diseñado en la síntesis del xerogel orgánico pero con un aumento en el volumen de microporos. Así, el área superficial (S_{BET}), pasa de tener alrededor de $200 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ en el caso del xerogel orgánico, a desarrollar un área superficial específica de $600 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$, manteniendo invariable su meso-macroporosidad. Factores como la temperatura o la velocidad de calentamiento durante la carbonización influyen de forma significativa sobre la generación de porosidad del material, por lo que varios estudios se han centrado en la optimización de estas variables (Moreno et al., 2013).

Recientes estudios han demostrado que la carbonización puede llevarse a cabo también por radiación microondas (Espinosa-Iglesias et al., 2015). Aunque esta técnica permite la obtención de materiales con mesoporosidad desarrollada, las propiedades químicas de estos materiales son diferentes a las obtenidas por calentamiento convencional. El tipo de atmósfera utilizada (inerte o reactiva) afecta tanto a la porosidad como a la química superficial del material obtenido (Lin y Ritter, 1997). Cuando se sustituye la utilización de un gas inerte por un gas reactivo como CO_2 el desarrollo de la microporosidad es mayor, pudiendo llegar a obtener áreas superiores a los $2000 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ cuando se optimizan los tiempos y temperaturas de reacción (Calvo et al., 2013; Contreras et al., 2010). En este caso dejaría de llamarse carbonización para pasar a llamarse proceso de activación física. Los geles también pueden ser activados químicamente, mediante reacción química con distintos agentes activantes como el KOH (Calvo et al., 2013; Rey-Raap et al., 2012; Zubizarreta et al., 2008; Zubizarreta et al., 2009) o H_3PO_4 (Jagtoyen et al., 1993). Este tratamiento se puede hacer tanto sobre el gel orgánico como sobre el gel de carbono, y se puede llevar a cabo con radiación microondas (Zubizarreta et al., 2008).

No obstante, la porosidad generada en cada uno de los casos es totalmente diferente. Cuando la activación química se realiza tras el proceso de carbonización, se obtienen materiales con una microporosidad bastante desarrollada (valores de S_{BET} en torno a $1500 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$) y siempre se preserva, la meso-macroporosidad definida durante la síntesis del gel orgánico. Por el contrario, si se activa directamente un xerogel orgánico se puede llegar a modificar total o parcialmente la meso-macroporosidad creada durante la síntesis, pero se consiguen microporosidades mucho más elevadas ($S_{BET} > 2000 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$) (Calvo et al., 2011).

10.3.6. Química de los materiales

Las propiedades químicas del gel orgánico y el carbonizado son diferentes ya que, tras el tratamiento térmico no sólo se ve alterada su estructura porosa sino que la composición química del material también cambia.

El gel orgánico tiene un alto contenido en oxígeno (65 % carbono, 5 % hidrógeno, y 30 % oxígeno), principalmente en forma de grupos fenólicos a lo largo de la superficie del material, mientras que el gel de carbono apenas tiene oxígeno en su composición (carbono en más de un 95 % de su peso). El gel de carbono obtenido no tiene impurezas ya que es un producto sintético, y cuya composición va a depender de los monómeros utilizados en la síntesis.

A parte de la influencia obvia que tiene la naturaleza de los monómeros utilizados para la polimerización, se pueden alterar las propiedades químicas del material mediante activación, oxidación o mediante procesos de dopado. También es frecuente la utilización de surfactantes (Rey-Raab et al., 2015), los cuales alteran la porosidad del material de diferentes formas dependiendo de su naturaleza, y en muchas ocasiones quedan retenidos en su estructura, cambiando así su química.

El interés en modificar la química superficial del polímero reside en potenciar la conductividad eléctrica del material (Thomas et al., 2010), en introducir una fase activa cuando se utiliza en áreas como la catálisis (Moreno-Castilla y Maldonado-Hódar, 2005; Moreno-Castilla et al., 1999) o en aplicaciones energéticas (Calvo et al., 2013; Zhang et al., 2009). Este proceso de dopado puede tener lugar de tres formas: (i) mediante mezcla directa del metal en la disolución precursora, (ii) utilizando un derivado del resorcinol que ya contenga el heteroátomo que se quiera introducir en la estructura, y (iii) depositando el elemento sobre la estructura del gel final mediante tratamientos post-síntesis. Dependiendo de la naturaleza y cantidad del heteroátomo que se quiera introducir, la temperatura de utilización de material final, etc. el método a utilizar será distinto.

10.4. Aplicaciones de los xerogeles

Todas las características de los xerogeles mencionadas a lo largo de este capítulo muestran el gran atractivo que tienen estos materiales para su utilización en diversas aplicaciones. El hecho de que tanto la porosidad como la química superficial puedan ser diseñadas a medida, hace que su utilización pueda ser destinada a un gran número de aplicaciones muy diferentes entre sí ya que, dependiendo de estas propiedades, los geles tendrán distinta área superficial, volumen de poros, densidad, conductividad eléctrica y térmica, etc.

Se pueden diferenciar dos grandes grupos, dependiendo si se aplica el gel orgánico de forma directa o tras su tratamiento térmico, ya que las propiedades del material son totalmente distintas (Figura 10.8). El gel orgánico es un material muy poco denso, de baja conductividad térmica y eléctrica, y con una química rica en oxígeno. Geles orgánicos con diámetro de poro menor de 50 nm y bajas densidades pueden tener propiedades de aislante térmico. Su alta porosidad y la química controlable hace que se puedan utilizar como absorbentes de metales pesados o que puedan utilizarse como soportes para enzimas diseñando el diámetro de poro de forma específica según el tamaño de la enzima.

Por otro lado, el gel de carbono tiene una estructura más ordenada, es un material conductor, térmicamente estable y tiene una composición carbonosa de alta pureza. Cuando se utilizan estos materiales en procesos de adsorción, con poros suficientemente grandes se minimizan las limitaciones por difusión (Job, Heinrichs, et al., 2005).

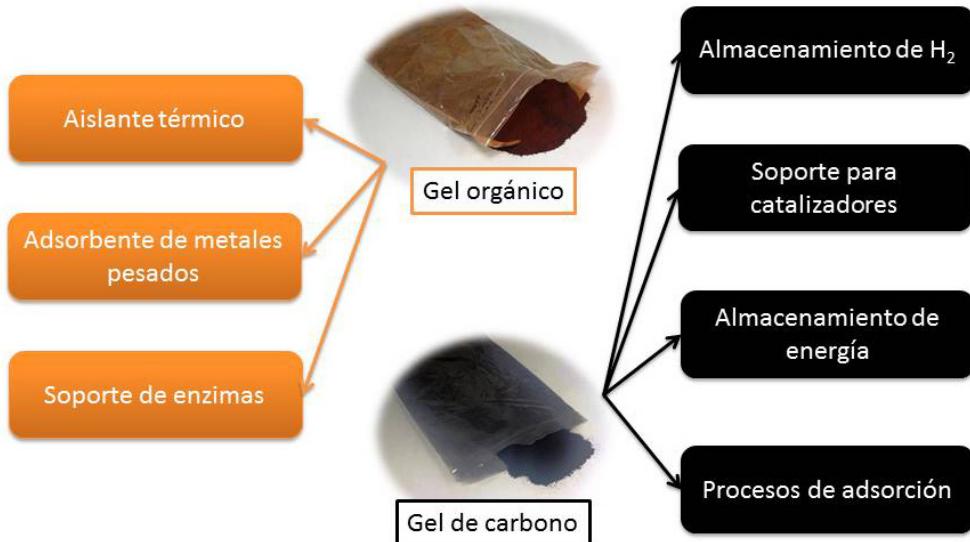


Figura 10.8. Diferentes aplicaciones de los geles orgánicos y de carbono.

Sin embargo, cuando su utilización va dirigida a almacenamiento de hidrógeno, se requiere de un gran desarrollo de la microporosidad del material, con un tamaño de microporos concreto (Zubizarreta et al., 2009; Zubizarreta et al., 2010). Si se utiliza como material para electrodos en supercondensadores, además de una gran microporosidad, se requiere que tenga cierto volumen de mesoporos para facilitar la difusividad del electrolito (Calvo et al., 2013; Calvo et al., 2014). En el caso de que se desee aplicar como soporte para catalizadores, necesita una estructura porosa adecuada al soporte y dispersión de las partículas metálicas que comprenden la reacción catalítica, por lo tanto va a depender de cada reacción catalítica de forma concreta (Moreno-Castilla y Maldonado-Hódar, 2005; Moreno-Castilla et al., 1999). De acuerdo a esto, las propiedades tanto físicas como químicas de los xerogeles se diseñan a medida según las necesidades de cada aplicación.

10.5. Perspectivas de futuro

Como ya se mencionó anteriormente, los xerogeles resorcinol-formaldehído han sido estudiados en detalle durante los últimos años (Figura 10.1). Uno de los problemas principales que presentaban estos materiales era los largos tiempos que se requerían para su síntesis, cuando se utilizaba el calentamiento convencional.

Este problema ya fue solventado por E. G. Calvo (Calvo et al., 2011) al reducir en un 90% el tiempo de síntesis cuando se empleaba calentamiento con microondas. Por otro lado, aunque el uso de los monómeros resorcinol-formaldehído está ampliamente extendido en la síntesis de xerogeles de carbono, existe cierta tendencia ser sustituidos por otros más baratos y ecológicos.

En la bibliografía se pueden encontrar sustituyentes del resorcinol como fenol (Scherdel et al., 2012), cresol (Zhang et al., 2013; Zhu et al., 2006), taninos (Rey-Raap et al., 2015) o celulosa (Grzyb et al., 2010). Entre estos, los taninos se consideran la opción más viable a escala industrial debido a que son más ecológicos, más baratos y no son tóxicos en su manejo (Braghioli et al., 2014).

El formaldehído es el aldehído alifático más simple que existe en la química. Su reactividad y sus pequeñas dimensiones le dotan de gran atractivo en la síntesis de xerogeles. No obstante es un producto irritante, contaminante, inflamable, tóxico y cancerígeno, por lo que su manejo debe ser minimizado, y su aplicación en productos está altamente restringida. Sustituyentes como furfural (Kraiwattanawong et al., 2008) o hexamina (Liu et al., 2011) ya pueden encontrarse en la bibliografía, aunque aún requieren de un estudio más exhaustivo para obtener propiedades similares a las que hoy en día tienen los xerogeles de carbono basados en formaldehído.

10.6. Conclusiones

La síntesis en microondas de polímeros en general, y de xerogeles de carbono en particular, permite el control total del proceso de polimerización y por lo tanto obtener materiales con propiedades muy diversas pero diseñadas a medida de una determinada aplicación. Por otra parte, la síntesis en microondas no solo es un proceso controlado, sino que permite una producción eficaz de dichos polímeros, minimizando los tiempos de producción y utilizando equipos sencillos y compactos, por lo que su escalado industrial, y la producción masiva de este tipo de polímeros es totalmente viable.

Bibliografía citada

- Al-Muhtaseb, S. A., y Ritter, J. A. (2003). Preparation and Properties of Resorcinol–Formaldehyde Organic and Carbon Gels. *Advanced Materials*, 15 (2), 101-114.
- Alonso-Buenaposada, I. D. (2014). *Efecto de la proporción de metanol en disoluciones de formaldehído sobre la porosidad de xerogeles de carbono R/F*. Trabajo Fin de Máster. Universidad de Oviedo.
- Alonso-Buenaposada, I. D., Rey-Raab, N., Calvo, E. G., Angel Menéndez, J., y Arenillas, A. (2015). Effect of methanol content in commercial formaldehyde solutions on the porosity of RF carbon xerogels. *Journal of non-crystalline solids*, 426, 13-18.
- Babić, B., Kaluđerović, B., Vračar, L., y Krstajić, N. (2004). Characterization of carbon cryogel synthesized by sol–gel polycondensation and freeze-drying. *Carbon*, 42 (12), 2617-2624.
- Braghiroli, F. L., Fierro, V., Izquierdo, M. T., Parmentier, J., Pizzi, A., y Celzard, A. (2014). Kinetics of the hydrothermal treatment of tannin for producing carbonaceous microspheres. *Bioresource Technology*, 151, 271-277.
- Calvo, E., Lufrano, F., Staiti, P., Brigandì, A., Arenillas, A., y Menéndez, J. (2013). Optimizing the electrochemical performance of aqueous symmetric supercapacitors based on an activated carbon xerogel. *Journal of Power Sources*, 241, 776-782.
- Calvo, E. G. (2015). *El catalizador: otra variable a considerar en la síntesis inducida por microondas de xerogeles resorcinol-formaldehído*. Paper presented at the XIII Reunión del Grupo Español del Carbón, Alicante, España.
- Calvo, E. G., Ania, C., Zubizarreta, L., Menéndez, J., y Arenillas, A. (2010). Exploring New Routes in the Synthesis of Carbon Xerogels for Their Application in Electric Double-Layer Capacitors†. *Energy and Fuels*, 24 (6), 3334-3339.

- Calvo, E. G., Arenillas, A., y Menéndez, J. (2011). *Designing Nanostructured Carbon Xerogels*: IN-TECH Open Access Publisher.
- Calvo, E. G., Ferrera-Lorenzo, N., Menéndez, J., y Arenillas, A. (2013). Microwave synthesis of micro-mesoporous activated carbon xerogels for high performance supercapacitors. *Microporous and Mesoporous Materials*, 168, 206-212.
- Calvo, E. G., Juárez-Pérez, E. J., Menéndez, J. A., y Arenillas, A. (2011). Fast microwave-assisted synthesis of tailored mesoporous carbon xerogels. *Journal of Colloid and Interface Science*, 357 (2), 541-547.
- Calvo, E. G., Rey-Raab, N., Arenillas, A., y Menéndez, J. (2014). The effect of the carbon surface chemistry and electrolyte pH on the energy storage of supercapacitors. *RSC Advances*, 4 (61), 32398-32404.
- Cohaut, N., Thery, A., Guet, J., Rouzaud, J., y Kocon, L. (2007). The porous network in carbon aerogels investigated by small angle neutron scattering. *Carbon*, 45 (6), 1185-1192.
- Contreras, M. S., Páez, C. A., Zubizarreta, L., Léonard, A., Blacher, S., Olivera-Fuentes, C. G., Job, N. (2010). A comparison of physical activation of carbon xerogels with carbon dioxide with chemical activation using hydroxides. *Carbon*, 48 (11), 3157-3168.
- Czakkel, O., Marthi, K., Geissler, E., y László, K. (2005). Influence of drying on the morphology of resorcinol-formaldehyde-based carbon gels. *Microporous and Mesoporous Materials*, 86 (1), 124-133.
- Chemat, F., y Esveld, E. (2001). Microwave Super-Heated Boiling of Organic Liquids: Origin, Effect and Application. *Chemical engineering and technology*, 24 (7), 735-744.
- Espinosa-Iglesias, D., Valverde-Sarmiento, C., Pérez-Cadenas, A. F., Bautista-Toledo, M. I., Maldonado-Hódar, F. J., y Carrasco-Marín, F. (2015). Mesoporous carbon-xerogels films obtained by microwave assisted carbonization. *Materials Letters*, 141, 135-137.
- Feng, Y., Wang, J., Ge, L., Jiang, B., Miao, L., y Tanemura, M. (2013). Pore size controllable preparation for low density porous nano-carbon. *Journal of Nanoscience and Nanotechnology*, 13 (10), 7012-7015.
- Gallegos-Suárez, E., Pérez-Cadenas, A. F., Maldonado-Hódar, F. J., y Carrasco-Marín, F. (2012). On the micro- and mesoporosity of carbon aerogels and xerogels. The role of the drying conditions during the synthesis processes. *Chemical Engineering Journal*, 181–182, 851-855.
- Gedye, R., Smith, F., Westaway, K., Ali, H., Baldisera, L., Laberge, L., y Rousell, J. (1986). The use of microwave ovens for rapid organic synthesis. *Tetrahedron Letters*, 27 (3), 279-282.
- Gedye, R. N., Smith, F. E., y Westaway, K. C. (1988). The rapid synthesis of organic compounds in microwave ovens. *Canadian Journal of Chemistry*, 66 (1), 17-26.
- Giguere, R. (1989). Organic Synthesis: Theory and Application. *JAI Press: Greenwich*, 1, 103-172.
- Giguere, R. J., Bray, T. L., Duncan, S. M., y Majetich, G. (1986). Application of commercial microwave ovens to organic synthesis. *Tetrahedron Letters*, 27 (41), 4945-4948.
- Gourdenne, A., Maassarani, A., Monchaux, P., Aussudre, S., y Thourel, L. (1979). *Cross-Linking of Thermosetting Resins by Microwave-Heating-Quantitative Approach*. Paper presented at the Abstracts of papers of the american chemical society.
- Grzyb, B., Hildenbrand, C., Berthon-Fabry, S., Bégin, D., Job, N., Rigacci, A., y Achard, P. (2010). Functionalisation and chemical characterisation of cellulose-derived carbon aerogels. *Carbon*, 48 (8), 2297-2307.

- Hoogenboom, R., y Schubert, U. S. (2007). Microwave-Assisted Polymer Synthesis: Recent Developments in a Rapidly Expanding Field of Research. *Macromolecular Rapid Communications*, 28 (4), 368-386.
- Jagtoyen, M., Groppo, J., Derbyshire, F. (1993). Activated carbons from bituminous coals by reaction with H_3PO_4 : the influence of coal cleaning. *Fuel processing technology*, 34 (2), 85-96.
- Job, N., Gommes, C. J., Pirard, R., y Pirard, J.-P. (2008). Effect of the counter-ion of the basification agent on the pore texture of organic and carbon xerogels. *Journal of non-crystalline solids*, 354 (40–41), 4698-4701.
- Job, N., Heinrichs, B., Ferauche, F., Noville, F., Marien, J., y Pirard, J.-P. (2005). Hydrodechlorination of 1, 2-dichloroethane on Pd–Ag catalysts supported on tailored texture carbon xerogels. *Catalysis today*, 102, 234-241.
- Job, N., Pirard, R., Marien, J., y Pirard, J.-P. (2004). Porous carbon xerogels with texture tailored by pH control during sol–gel process. *Carbon*, 42 (3), 619-628.
- Job, N., Sabatier, F., Pirard, J.-P., Crine, M., Léonard, A. (2006). Towards the production of carbon xerogel monoliths by optimizing convective drying conditions. *Carbon*, 44 (12), 2534-2542.
- Job, N., Théry, A., Pirard, R., Marien, J., Kocon, L., Rouzaud, J.N., Pirard, J.P. (2005). Carbon aerogels, cryogels and xerogels: Influence of the drying method on the textural properties of porous carbon materials. *Carbon*, 43 (12), 2481-2494.
- Juárez-Pérez, E. J., Calvo, E. G., Arenillas, A., y Menéndez, J. A. (2010). Precise determination of the point of sol–gel transition in carbon gel synthesis using a microwave heating method. *Carbon*, 48 (11), 3305-3308.
- Jung, U., Lee, W. K., y Lim, K. T. (2011). Vulcanization efficiency of non-polar rubber compounds by microwave. *Polymer (Korea)*, 35(3), 228-231.
- Kappe, C. O., y Dallinger, D. (2006). The impact of microwave synthesis on drug discovery. *Nature Reviews Drug Discovery*, 5 (1), 51-63.
- Kraiwattanawong, K., Mukai, S., Tamon, H., y Lothongkum, A. (2008). Control of mesoporous properties of carbon cryogels prepared from wattle tannin and furfural. *Journal of Porous Materials*, 15 (6), 695-703.
- Kraiwattanawong, K., Mukai, S. R., Tamon, H., y Lothongkum, A. W. (2007). Preparation of carbon cryogels from wattle tannin and furfural. *Microporous and Mesoporous Materials*, 98 (1-3), 258-266.
- Kraiwattanawong, K., Tamon, H., y Praserthdam, P. (2011). Influence of solvent species used in solvent exchange for preparation of mesoporous carbon xerogels from resorcinol and formaldehyde via subcritical drying. *Microporous and Mesoporous Materials*, 138 (1), 8-16.
- Leadbeater, N. E., y Torenius, H. M. (2002). A study of the ionic liquid mediated microwave heating of organic solvents. *The Journal of organic chemistry*, 67 (9), 3145-3148.
- Lin, C., y Ritter, J. A. (1997). Effect of synthesis pH on the structure of carbon xerogels. *Carbon*, 35 (9), 1271-1278.
- Liu, D., Lei, J.-H., Guo, L.-P., y Deng, K.-J. (2011). Simple hydrothermal synthesis of ordered mesoporous carbons from resorcinol and hexamine. *Carbon*, 49 (6), 2113-2119.
- Mallakpour, S. E., Hajipour, A. R., y Habibi, S. (2002). Microwave-assisted synthesis of new optically active poly (ester-imide)s containing N, N'(pyromellitoyl)-bis-L-phenylalanine moieties. *Journal of applied polymer science*, 86 (9), 2211-2216.

- Manaila, E., Martin, D., Stelescu, D. Z., Craciun, G., Ighigeanu, D., y Matei, C. (2009). Combined effects of microwaves, electron beams and polyfunctional monomers on rubber vulcanization. *Journal of Microwave Power and Electromagnetic Energy*, 43 (3), 43326-43334.
- Menéndez, J. A., Juárez-Pérez, E. J., Ruisánchez, E., Calvo, E. G., Arenillas, A. (2012). A microwave-based method for the synthesis of carbon xerogel spheres. *Carbon*, 50 (10), 3555-3560.
- Moreno-Castilla, C., y Maldonado-Hódar, F. J. (2005). Carbon aerogels for catalysis applications: An overview. *Carbon*, 43 (3), 455-465.
- Moreno-Castilla, C., Maldonado-Hódar, F. J., Rivera-Utrilla, J., y Rodríguez-Castellón, E. (1999). Group 6 metal oxide-carbon aerogels. Their synthesis, characterization and catalytic activity in the skeletal isomerization of 1-butene. *Applied Catalysis A: General*, 183 (2), 345-356.
- Moreno, A. H, Arenillas, A., Calvo, E., Bermúdez, J., y Menéndez, J. (2013). Carbonisation of resorcinol-formaldehyde organic xerogels: effect of temperature, particle size and heating rate on the porosity of carbon xerogels. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 100, 111-116.
- Moreno, Á. H., de La Puente, A. A., Calvo, E. G., Rey-Raab, N., Bermúdez, J. M., and Díaz, J. A. M. (2013). Xerogels de carbono competitivos diseñados para aplicaciones específicas. *Avances en Ciencias e Ingeniería*, 4 (1), 109-120.
- Pekala, R. (1989). Organic aerogels from the polycondensation of resorcinol with formaldehyde. *Journal of Materials Science*, 24 (9), 3221-3227.
- Perreux L., Loupy A, y Petit A. (2006). Nonthermal Effects of Microwaves in Organic Synthesis in Microwaves in organic synthesis: A. de la Hoz y A. Loupy (Ed), Wiley-VCH; John Wiley, pp. 127-209 Chapter 4.
- Powell G. L. (2011). Microwave heating as a tool for inorganic and organometallic synthesis in Microwave heating as a tool for sustainable chemistry: (Ed. N. E. Leadbeater), CRC Press, Taylor & Francis Group: Boca Raton, FL.
- Rey-Raab, N., Angel Menéndez, J., y Arenillas, A. (2014a). RF xerogels with tailored porosity over the entire nanoscale. *Microporous and Mesoporous Materials*, 195, 266-275.
- Rey-Raab, N., Angel Menéndez, J., y Arenillas, A. (2014b). Simultaneous adjustment of the main chemical variables to fine-tune the porosity of carbon xerogels. *Carbon*, 78, 490-499.
- Rey-Raab, N., Arenillas, A., y Menéndez, J. A. (2015). Resorcinol-formaldehyde carbon gels. *Synthesis, Applications and Potential Health Effects*, 31.
- Rey-Raab, N., Arenillas, A., y Menéndez, J. A. (2016). A visual validation of the combined effect of pH and dilution on the porosity of carbon xerogels. *Microporous and Mesoporous Materials*, 223, 89-93.
- Rey-Raab, N., Calvo, E. G., Arenillas, A., y Menéndez, J. Á. (2012). High surface area carbon xerogels-Microwave vs. conventional activation with KOH. *Chimica Oggi-Chemistry Today*, 30, 3.
- Rey-Raab, N., Menéndez, J. A., and Arenillas, A. (2014). Optimization of the process variables in the microwave-induced synthesis of carbon xerogels. *Journal of Sol-Gel Science and Technology*, 69 (3), 488-497.
- Rey-Raab, N., Rodríguez-Sánchez, S., Alonso-Buenaposada, I. D., Calvo, E. G., Menéndez, J. A., and Arenillas, A. (2015). The enhancement of porosity of carbon xerogels by using additives. *Microporous and Mesoporous Materials*, 217 (0), 39-45.

- Rey-Raab, N., Szczurek, A., Fierro, V., Menéndez, J. A., Arenillas, A., y Celzard, A. (2015). Towards a feasible and scalable production of bio-xerogels. *Journal of Colloid and Interface Science*, 456, 138-144.
- Rydfjord, J., Svensson, F., Fagrell, M., Sävmarker, J., Thulin, M., y Larhed, M. (2013). Temperature measurements with two different IR sensors in a continuous-flow microwave heated system. *Beilstein journal of organic chemistry*, 9 (1), 2079-2087.
- Scherdel, C., Gayer, R., y Reichenauer, G. (2012). Porous organic and carbon xerogels derived from alkaline aqueous phenol-formaldehyde solutions. *Journal of Porous Materials*, 19(3), 351-360.
- Sinnwell, S., and Ritter, H. (2007). Recent advances in microwave-assisted polymer synthesis. *Australian Journal of Chemistry*, 60 (10), 729-743.
- Tamon, H., Ishizaka, H., Mikami, M., y Okazaki, M. (1997). Porous structure of organic and carbon aerogels synthesized by sol-gel polycondensation of resorcinol with formaldehyde. *Carbon*, 35 (6), 791-796.
- Teffal, M., y Gourdenne, A. (1983). Activation of radical polymerization by microwaves-I. Polymerization of 2-hydroxyethyl methacrylate. *European Polymer Journal*, 19 (6), 543-549.
- Thomas, J. E., Humana, R. M., Zubizarreta, L., Arenillas, A., Menéndez, J., Corso, H. L., y Visintin, A. (2010). Ni-Doped Carbons as a Carbon Support for Metal Hydride Electrodes†. *Energy and Fuels*, 24 (6), 3302-3306.
- Tonanon, N., Wareenin, Y., Siyasukh, A., Tanthapanichakoon, W., Nishihara, H., Mukai, S. R., y Tamon, H. (2006). Preparation of resorcinol formaldehyde (RF) carbon gels: Use of ultrasonic irradiation followed by microwave drying. *Journal of non-crystalline solids*, 352 (52–54), 5683-5686.
- Wayne, I. R. (1980). Method and apparatus for microwave vulcanization of extruded rubber profiles: Patent US4198554 A..
- Zhang, J., Nie, F. D., Yu, W. F., Guo, Q. X., y Zeng, G. Y. (2009). Effect of drying methods on structure of RDX/RF composite energetic materials. *Hanneng Cailiao/Chinese Journal of Energetic Materials*, 17 (1), 23-26.
- Zhang, R., Hu, Z. J., Jin, S. L., Shao, X., y Jin, M. L. (2013) Synthesis of monolithic macroporous carbon xerogels from phenol, m-cresol, furfural and phosphoric acid by sol-gel approach. Vol. 750-752. *Advanced Materials Research*, pp. 1804-1811.
- Zhu, Y., Hu, H., Li, W.-C., y Zhang, X. (2006). Cresol-formaldehyde based carbon aerogel as electrode material for electrochemical capacitor. *Journal of Power Sources*, 162 (1), 738-742.
- Zubizarreta, L., Arenillas, A., Domínguez, A., Menéndez, J. A., y Pis, J. J. (2008). Development of microporous carbon xerogels by controlling synthesis conditions. *Journal of non-crystalline solids*, 354 (10-11), 817-825.
- Zubizarreta, L., Arenillas, A., Menéndez, J. A., Pis, J. J., Pirard, J. P., y Job, N. (2008). Microwave drying as an effective method to obtain porous carbon xerogels. *Journal of non-crystalline solids*, 354 (33), 4024-4026.
- Zubizarreta, L., Arenillas, A., Pirard, J.-P., Pis, J. J., y Job, N. (2008). Tailoring the textural properties of activated carbon xerogels by chemical activation with KOH. *Microporous and Mesoporous Materials*, 115 (3), 480-490.

- Zubizarreta, L., Arenillas, A., y Pis, J. J. (2009). Carbon materials for H₂ storage. *International Journal of Hydrogen Energy*, 34 (10), 4575-4581.
- Zubizarreta, L., Arenillas, A., Pis, J. J., Pirard, J.-P., y Job, N. (2009). Studying chemical activation in carbon xerogels. *Journal of Materials Science*, 44 (24), 6583-6590.
- Zubizarreta, L., Menéndez, J. A., Job, N., Marco-Lozar, J. P., Pirard, J. P., Pis, J. J., Arenillas, A. (2010). Ni-doped carbon xerogels for H₂ storage. *Carbon*, 48 (10), 2722-2733.
- Zubizarreta, L., Menéndez, J. A., Pis, J. J., y Arenillas, A. (2009). Improving hydrogen storage in Ni-doped carbon nanospheres. *International Journal of Hydrogen Energy*, 34 (7), 3070-3076.

Agradecimientos:

Las autoras agradecen al Ministerio de Economía y Competitividad (MINECO) de España su financiación en los proyectos CTQ2013-49433-EXP y CTQ2014-54772-P.

Preparación y regeneración de carbones activados asistida por microondas 11

Nuria Ferrera-Lorenzo, Begoña Ruiz Bobes, Isabel Suárez-Ruiz y Enrique Fuente Alonso

Abstract

The microwave heating process is a technology that offers a number of important advantages including uniform heat treatment and shorter operation times all of which leads to a considerable saving of energy.

This chapter investigates the most important parameters involved in the activation of materials in microwave ovens: *the type of precursor* (residues from biomass are the best materials to use in microwave ovens because they are cheap and readily upgradable); *the power and activation time* (a higher power and activation time produce materials with better textural properties at least up to the point at which conditions become so severe that the porosity is destroyed); *the activation process* (chemical activation using microwave ovens is more effective and produces better results than physical activation at laboratory scale but greater difficulties in the industrial scale).

In the regeneration of adsorbent materials with microwave the blockage of the porous structure during microwave heating is avoided, allowing a larger number of regeneration cycles.

In addition, the application of microwave technology (activation and regeneration) at industrial scale is being studied because it has been estimated that this would lead, in some cases, to an energy saving of up to 60 % in comparison with conventional technologies.

Keywords: Activated carbons, Preparation, Regeneration, Microwave heating.

Resumen

El calentamiento con microondas es una tecnología que aporta importantes ventajas respecto a la tecnología convencional: un tratamiento térmico más uniforme, controlado y con menores tiempos de operación, lo que conlleva a importantes ahorros energéticos.

En este capítulo se estudian las variables más importantes que influyen en la activación de materiales con microondas: *tipo de precursor* (los residuos biomásicos presentan buenas perspectivas de futuro dado su bajo coste y revalorización); *efecto de la potencia y tiempo de activación* (a mayores valores se obtienen materiales con mejores propiedades texturales hasta llegar a un punto máximo en el cual las condiciones son tan severas que se destruye la porosidad); *proceso de activación* (a escala de laboratorio, la activación química con microondas presenta ventajas sobre la activación física pero mayores dificultades en el escalado industrial).

En la regeneración de adsorbentes con microondas se observa que es posible evitar el bloqueo de la estructura porosa durante el proceso de calentamiento, permitiendo así un mayor número de ciclos de regeneración.

Existen, en fase de estudio, algunos trabajos de escalado industrial para estas tecnologías con buenas perspectivas de futuro, donde se estiman, en algunos casos, ahorros energéticos superiores al 60 % comparado con la tecnología convencional.

Palabras clave: Carbones activados, Preparación, Regeneración, Calentamiento Microondas.

11.1. Introducción

Debido a las normativas medioambientales, cada vez más estrictas, y conscientes del peligro que conlleva para la salud pública y el medioambiente la emisión de contaminantes tanto en efluentes líquidos como a la atmósfera, en los últimos años se han desarrollado numerosas tecnologías de retención de contaminantes; en este campo, las tecnologías de adsorción son ampliamente utilizadas y el carbón activado el principal adsorbente.

Los carbones activados son materiales carbonosos cuya principal característica es su gran capacidad de adsorción, su alto grado de porosidad y su elevada superficie específica (Bansal y col., 1988; Bansal y col., 2005; Patrick, 1995). Las propiedades adsorbentes de un carbón activado (CA) están definidas por su naturaleza química, constituida por especies aromáticas policondensadas en las que el carbono es el componente mayoritario, y por su estructura porosa, que resulta de la disposición aleatoria y entrecruzamiento de las especies macromoleculares, algunas de las cuales tienen un carácter pseudografitico, mientras que otras son amorfas. Así, los carbones activados pueden presentar diferentes volúmenes de poro (desde 0,1 hasta más de 2,0 cm³/g), superficie específica desde decenas hasta más de 3000 m²/g. Aunque generalmente más del 90 % de la superficie específica de estos materiales corresponde a los microporos (poros de tamaño hasta 2 nm), los mesoporos (de 2 a 50 nm) y los macroporos (mayores de 50 nm) son extraordinariamente importantes en estos materiales ya que facilitan el acceso de las especies al interior de los microporos (Bansal y col., 1988; Bansal y col., 2005). Una adaptación de la representación esquemática de todo lo anterior se muestra en la Figura 11.1.



Figura 11.1. Adaptación de la representación esquemática de la estructura de un carbón activado (Bansal y col., 1988).

Los carbones activados pueden ser obtenidos a partir de dos grupos de precursores: los constituidos por combustibles fósiles (antracita, carbón bituminoso, lignito y turba) y los que proceden de biomasa vegetal (cáscara de coco, huesos de aceitunas, cáscara de almendra, madera, etc.), siendo los más utilizados hasta el momento, la antracita, el carbón bituminoso y la madera. La Figura 11.2 muestra la distribución en porcentaje de los principales precursores de carbones activados.

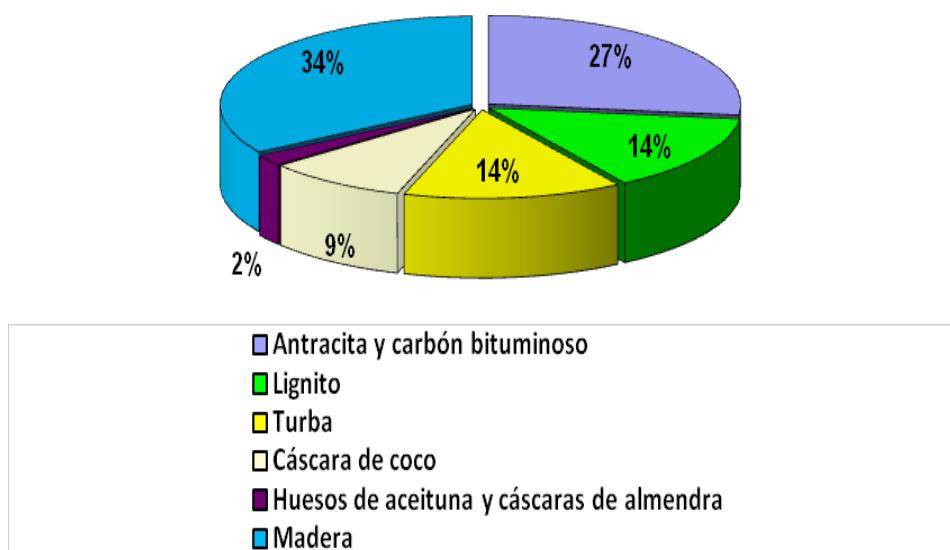


Figura 11.2. Precursores más utilizados para la producción de carbón activado.

Sin embargo, la presión económica, ha forzado al mercado del carbón activado a abrirse a otro tipo de precursores como son los residuos. Así, se han utilizado como precursores diferentes tipos de residuos tales como: residuos de la industria del petróleo (Pollard y col., 1992), neumáticos (Mui y col. 2004), lodos biológicos procedentes de estaciones depuradoras (Ros y col., 2006) cenizadas volantes de biomasa forestal (Girón y col., 2015), residuos de macroalga de la obtención industrial de agar-agar (Ferrera-Lorenzo y col. 2014), residuos sólidos de curtición vegetal (Gil y col., 2014), etc.

Estos precursores necesitan pasar por un proceso termoquímico de activación para que la porosidad se desarrolle y finalmente obtener el carbón activado deseado. El término genérico de activación se aplica a los procesos utilizados en la obtención de un material altamente poroso a partir de un material de porosidad poco desarrollada. En general se utilizan dos métodos de activación diferentes: la activación física, también llamada activación térmica, y la activación química.

La activación física se basa en la carbonización del precursor (calentamiento en ausencia de oxígeno), y una posterior activación del carbonizado mediante un proceso de gasificación a altas temperaturas (800 - 1000 °C) bajo la acción de gases oxidantes como dióxido de carbono, vapor de agua, aire o mezcla de alguno de ellos (Ruiz y col., 1993; Serrano-Talavera, y col. 1997), que eliminan los átomos más reactivos de la estructura carbonosa y desarrollan la porosidad específica. Si la materia prima utilizada en la obtención de carbones activados tiene propiedades termoplásticas (como es el caso de carbones bituminosos, ligninas y otros), es necesaria una operación previa de oxidación para reducir o eliminar el comportamiento plástico de la materia prima si se quiere que durante la etapa de carbonización se genere un precursor con un adecuado desarrollo poroso para la obtención de carbones activados (Ruiz y col., 2001, 2006).

Por otro lado, la activación química se basa en poner en contacto el precursor carbonoso con un compuesto químico determinado, llamado agente activante, y someter la mezcla a un tratamiento térmico a baja temperatura (400 - 700 °C) (Bansal y col., 1988; Bansal y col., 2005; Illán-Gómez y col., 1996; Jankowska y col., 1991; Rouquerol y col., 1999), produciéndose un cambio significativo en la estructura y un desarrollo de la porosidad muy importante. Una vez que la muestra está activada químicamente, tanto los restos de agente activante como los productos de la reacción bloquean la porosidad del material activado.

Para hacer accesible esta porosidad, es necesario someter el material obtenido a una etapa de lavado, habitualmente con HCl y agua, para eliminar dichos compuestos. Los agentes activantes más utilizados son: cloruros, entre ellos el ZnCl₂; ácidos, como por ejemplo H₃PO₄ y H₂SO₄; y más recientemente los hidróxidos y carbonatos alcalinos tales como KOH y NaOH y K₂CO₃ y Na₂CO₃ (Abdel-Nasser y col., 2009; Alcañiz-Monge y col., 2007; Fuente y col., 2010; Gil y col., 2014; Lillo-Ródenas y col., 2003; Lillo-Ródenas y col., 2001; Lillo-Ródenas y col., 2008; Lozano-Castelló y col., 2001; Oliveira y col., 2009; Girón y col., 2015).

Los carbones activados pueden ser aplicados a la retención de contaminantes tanto en fase líquida como en fase gaseosa. Las aplicaciones en fase líquida comprenden fundamentalmente el tratamiento de aguas residuales y potables para la eliminación de color, olor, sabor y diversos contaminantes así como la eliminación de los llamados contaminantes emergentes, formados por los productos farmacéuticos, de limpieza y jardinería, y que cada vez están más presentes en el medio acuoso (Roskill, 2008); otras aplicaciones en fase líquida muy importantes son su uso en la industria alimentaria y en la recuperación de oro. Las aplicaciones en fase gaseosa abarcan principalmente la eliminación de compuestos corrosivos y tóxicos causantes de malos olores, la captura de gases de efecto invernadero como el CO₂ y el CH₄ (Ferrera-Lorenzo y col., 2014b), la retención de mercurio gaseoso procedente de corrientes de procesos de centrales térmicas, la purificación de ciertos gases utilizados en corrientes de procesos o la retención de compuestos contaminantes como los COVs, etc (Marsh y col., 1997; Lopez-Anton y col., 2015 a,b).

Los principales inconvenientes de la aplicación del carbón activado por parte de las industrias, en los procesos de adsorción, son el alto coste del adsorbente y las dificultades asociadas con su regeneración. Antiguamente, cuando un CA alcanzaba su grado de saturación límite, era habitual su disposición en vertederos. Sin embargo, el confinamiento de este tipo de residuos con cantidades muy importantes de contaminantes peligrosos adsorbidos, es cada vez más injustificable, debido a la creciente preocupación por el efecto de los contaminantes en el medio ambiente y las regulaciones ambientales cada vez más restrictivas. Ello ha motivado el desarrollo de sistemas de regeneración para revalorizar este residuo y asegurar su viabilidad económica, que se estudiará a lo largo de este capítulo.

Por todo ello, el mercado de carbón activado está entrando en un período de crecimiento muy rápido. Durante el año 2012 los precios de carbón activado lograron niveles récord. En los próximos cuatro años el consumo de dicho material podría verse duplicado, debido fundamentalmente a la captación de mercurio en la combustión del carbón mineral en las centrales térmicas y por el tratamiento de aguas residuales urbanas, por lo que la ampliación de la capacidad de producción debería tenerse en cuenta si se pretende satisfacer la nueva demanda para el año 2017.

Estas previsiones de crecimiento han alentado proyectos que podrían aumentar la capacidad de producción en más de 260.000 Tn por año, lo que equivale a un 25% de la capacidad instalada en 2007, suponiendo un aumento en la capacidad de producción para compañías como Norit, Calgon Carbon y ADA-ES en América del Norte y SNCIG en China (Roskill, 2013).

Además del tipo de precursor y el método de preparación que se utilice, el método de calentamiento influye de manera muy significativa en las propiedades y el coste de los carbones activados. El calentamiento en horno eléctrico convencional es una de las técnicas más utilizadas habitualmente. En ella, el calentamiento se produce principalmente por conducción y convección, empezando por las paredes y el gas de la superficie exterior y transmitiéndose hasta el interior de la muestra. Por ello, existe un gradiente de temperatura desde la superficie hasta el interior de la partícula (Yadoji y col., 2003). Sin embargo, este tipo de procesos térmicos requieren largos periodos de tiempo para obtener un material con buenas propiedades adsorbentes, lo que se traduce en un gran consumo de energía.

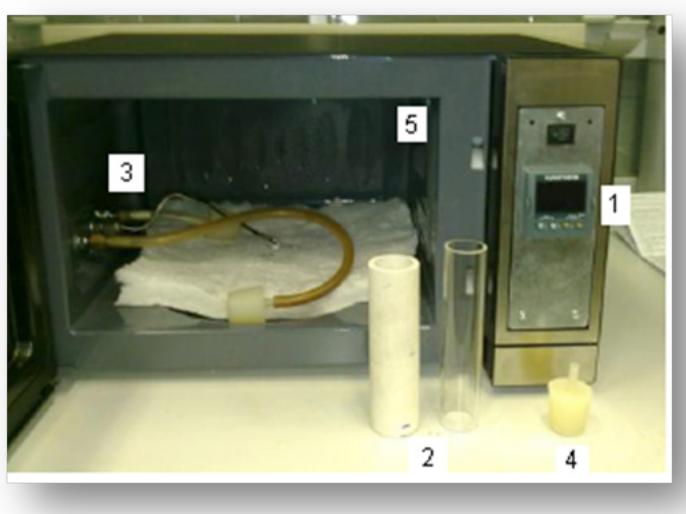
Por ello, se han desarrollado otras tecnologías alternativas como es la activación y regeneración mediante calentamiento con microondas. En este tipo de calentamiento, como ya se ha explicado en capítulos anteriores, la forma de transmisión de calor es principalmente por radiación, que incide directamente sobre el material produciendo un calentamiento de tipo volumétrico, que además es más rápido y uniforme que el calentamiento convencional (Menéndez y col., 2010).

Esto conlleva una serie de ventajas, ya que al incidir la radiación directamente en el interior de las partículas, se favorecen las reacciones que tienen lugar en el proceso de activación y en el proceso de regeneración del carbón activado, disminuyendo el tiempo de obtención/regeneración de CA lo que conlleva un ahorro energético que se traduce en costes menores (Calvo y col., 2013).

11.2. Proceso de activación en microondas

11.2.1. Activación con microondas. Dispositivo experimental

Tanto en el calentamiento convencional como en el calentamiento con microondas, el proceso termoquímico de activación de un material se basa en un proceso de calentamiento en atmósfera inerte (activación química) o en atmósfera oxidante (activación física) obteniéndose un material cuya característica principal es su alto grado de porosidad. Un ejemplo de un dispositivo experimental a escala de laboratorio para la activación con microondas se muestra en la Figura 11.3.



- 1) Controlador PID
- 2) Reactor de cuarzo
- 3) Termopar
- 4) Tapones
- 5) Distribuidor de ondas microondas

Figura 11.3. Dispositivo experimental a escala de laboratorio para la activación con microondas.

El dispositivo se basa en un horno microondas multimodo que opera a una frecuencia de 2450 MHz. La muestra se introduce en el reactor de cuarzo (2), se cierra con los tapones de silicona (4) y el flujo de gas es regulado por un medidor de flujo másico. Posteriormente se enciende el dispositivo de generación de microondas para que se introduzcan en el interior de la cavidad mediante el distribuidor de ondas microondas (5) y así comience el proceso de activación. La potencia se regula en la pantalla del controlador PID (1) y la temperatura mediante un termopar situado en el interior del reactor de cuarzo sobre la muestra (3).

11.2.2. Variables que influyen en las propiedades finales de los carbones activados

Las principales características que se necesitan conocer para saber si un carbón activado es adecuado para un tipo de aplicación en concreto son el área superficial específica y el tamaño y la distribución de los poros. Según la IUPAC los poros presentes en los materiales adsorbentes se clasifican en base al tamaño de poro en tres tipos: microporos (<2 nm), mesoporos (2-50 nm) y macroporos (>50 nm), como se puede observar en la Figura 11.4. Los carbones activados son principalmente microporos, aunque en algunas ocasiones, cuando la molécula a adsorber es muy grande o cuando se necesita una velocidad de adsorción alta, es necesaria la existencia de cierto grado de mesoporosidad.

Así, para obtener materiales adsorbentes con características texturales apropiadas a una determinada aplicación es necesario un control adecuado del proceso de activación, siendo las principales variables de este proceso el tipo de precursor, el tipo de activación, el tiempo y la potencia o temperatura de activación.

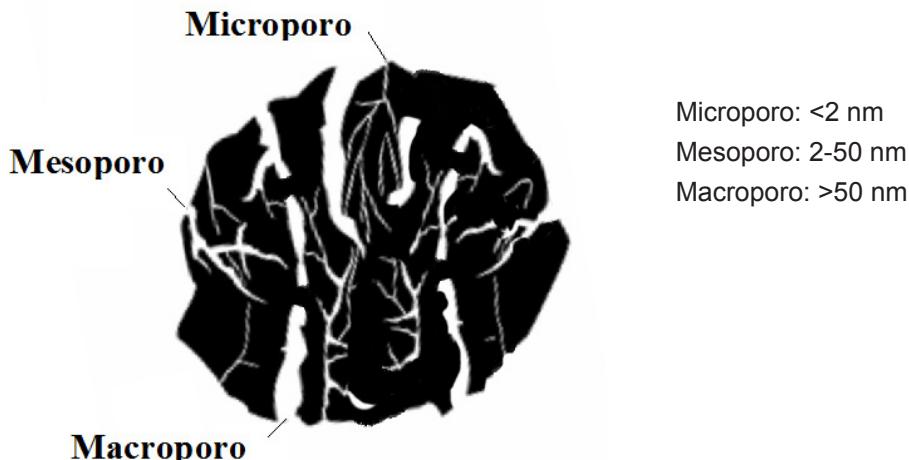


Figura 11.4. Clasificación de los poros según IUPAC.

11.2.2.1. Efecto del tipo de precursor

Como se comentó en la introducción, los precursores de los carbones activados se engloban en dos grandes grupos: los derivados de combustibles fósiles y los constituidos por biomasa vegetal, siendo los residuos de este último grupo cada vez más habituales como precursores de carbones activados, debido al doble beneficio que reporta su bajo coste y su revalorización. Un resumen de los diferentes precursores que se han utilizado en los últimos años en la preparación de carbones activados mediante tecnología microondas se muestran en la Tabla 11.1, clasificándolos en tres grupos: precursores procedentes de biomasa, de combustibles fósiles y de diverso origen.

Las materias primas elegidas para la producción de estos materiales adsorbentes dependen de su precio y accesibilidad, siendo este un aspecto muy importante para la viabilidad económica del proceso.

Otro de los factores de gran influencia son las propiedades físico-químicas de estos precursores, como la pureza, su facilidad de manejo y su estabilidad durante el proceso de activación (Hernandez y col., 2007). En general, cualquier material de bajo coste con un contenido bajo en material mineral así como un alto contenido en carbono puede ser utilizado como precursor de carbones activados.

Por otro lado, hay que puntualizar que el contenido en carbono de los materiales procedentes de la biomasa es, normalmente, más bajo que el de los procedentes de combustibles fósiles como la antracita, el carbón o la turba. Esto hace que el rendimiento del carbón activado también sea menor. Sin embargo, su bajo coste unido al alto contenido en material volátil lo hace ideal para producir un material con altas propiedades adsorbentes (Lua y col., 2006).

Tabla 11.1. Precursores en la preparación de CA mediante calentamiento por microondas.

Precursor	Referencia
Precursores procedentes de biomasa	
Piel de piña, Piel de naranja	(Foo y col., 2012b), (Foo y col., 2012c)
Bambú	(Liu y col., 2010)
Cáscara de arroz	(Foo y col., 2011f)
Tallos de loto	(Huang y col., 2011)
Tallos de algodón	(Deng y col., 2010)
Residuo de té	(Yagmur y col., 2008)
Polvo de madera de pino	(Wang y col., 2009)
Residuo de aceite de girasol	(Foo y col., 2011d)
Piel de pomelo	(Foo y col., 2011b)
Tallos de tabaco	(Li y col., 2008)
Residuo industrial de macroalga	(Ferrera-Lorenzo y col., 2014a)
Cáscara de pistacho	(Foo y col., 2011c)
Cascos de jatropha	(Xin-hui y col., 2011a, 2011b)
Residuos de fruta	(Foo y col., 2011e)
Casca de coco	(Li y col., 2009; Yang y col., 2010)
Fibras de aceite de palmera	(Foo y col., 2011a)
Semilla de palmera	(Guo y col., 2000)
Precursores procedentes de combustibles fósiles	
Alquitrán de hulla comercial	(Ji y col., 2007)
Coque de petróleo	(He y col., 2010)
Carbón bituminoso	(Xiaojun y col., 2011)
Antracita	(Ge y col., 2015)
Precursores procedentes de origen diverso	
Fibras acrílicas textiles	(Carrott y col., 2004)
Resinas fenólicas	(Kubota y col., 2009)
Xerogeles de carbono	(Calvo y col., 2013)

11.2.2.2. Efecto del tipo de activación

El tipo de activación que se utilice en la preparación de carbones activados es una de las variables que mayor influencia tiene en las propiedades texturales finales del material adsorbente. Existen dos tipos de activación diferentes para ambas metodologías de calentamiento: la activación química y la activación física.

Activación química

Como se ha comentado en la introducción, en la activación química inicialmente se pone en contacto el precursor de CA con el agente activante, y ésto puede realizarse por impregnación en disolución o por mezcla física. En la impregnación, generalmente se utiliza una solución concentrada del agente activante que se mezcla con el material inicial, mientras que en la mezcla física el precursor y el agente activante se ponen en contacto directamente (Pietrzak y col., 2014).

La activación química comprende dos etapas: una etapa de pirólisis o carbonización, donde el material se somete a proceso térmico en ausencia de oxígeno y se desprenden los volátiles dando lugar al esqueleto carbonoso con una estructura poco desarrollada; y una etapa posterior de activación del material carbonizado, donde se eliminan los átomos más reactivos y se desarrolla la estructura porosa. Aunque en muchos de los casos estas etapas tienen lugar simultáneamente, para el caso de la activación por microondas, el uso de las dos etapas por separado es muy habitual, dado que en muchas ocasiones los precursores utilizados, principalmente los que proceden de biomasa, no son buenos captadores de microondas, por lo que se hace necesario una carbonización previa en un horno convencional para obtener un carbonizado poco desarrollado texturalmente pero con buenas propiedades dieléctricas que permitan su posterior activación en horno microondas.

Existen una gran variedad de agentes activantes, siendo los más utilizados los cloruros como el $ZnCl_2$, ácidos como el H_3PO_4 , y materiales alcalinos como el NaOH, KOH, K_2CO_3 ó Na_2CO_3 . En la bibliografía se encuentran numerosos estudios de preparación de CA por microondas utilizando dichos agentes activantes: Foo y col. (Foo y col., 2012b) prepara carbones activados con microondas a partir de un residuo de piel de piña, mediante activación química y utilizando agentes activantes como KOH y K_2CO_3 ; Tonghua Wang y col. (Wang y col., 2009) prepara carbones activados a partir de madera utilizando el $ZnCl_2$ como agente activante; y Deng y col. (Deng y col., 2009) optimiza las variables en la preparación de carbones activados a partir de tallos de algodón mediante activación química con H_3PO_4 . En función del tipo de agente activante y del tipo de precursor utilizado, el carbón activado tendrá carácter ácido o básico, característica de gran influencia a la hora de utilizarlos en aplicaciones medioambientales para la retención de contaminantes (Montes-Morán y col., 2012).

El agente activante además de estar involucrado en las reacciones necesarias para el desarrollo de la porosidad en los precursores, juega otro papel muy importante en la activación con microondas, siendo en la mayoría de los casos el captador de radiación microondas en las etapas iniciales de la activación (cuando las dos etapas tienen lugar simultáneamente) (Hoseinzadeh Hesas y col., 2013). Una vez que el precursor se empieza a activar y se va desarrollando la estructura porosa, éste comienza a absorber la radiación microondas por sí mismo (Deng y col., 2010).

Activación física

La activación física también comprende dos etapas sucesivas: una carbonización inicial del material y una activación del material carbonizado bajo la acción de gases oxidantes como el dióxido de carbono o vapor de agua, que eliminan los átomos reactivos de la estructura, desarrollando así la porosidad requerida. Por tanto, en el caso de la activación con microondas es necesario que la primera etapa de carbonización tenga lugar en el horno eléctrico convencional.

Aunque la activación física con microondas no está tan ampliamente estudiada como la activación química, si existen algunos trabajos basados en este proceso: Guo y col. (Guo y col., 2000) prepara carbones activados a partir de semillas de palmera mediante activación física y utilizando como gas oxidante dióxido de carbono; Xin-hui y col. (Xin-hui y col., 2011a) comparan los diferentes métodos de calentamiento en la preparación de carbones activados a partir de piel de jatropha mediante activación física con dióxido de carbono. Por otro lado, Yang y col. (Yang y col., 2010) preparan carbones activados a partir de cáscara de coco realizando una comparativa entre los diferentes agentes oxidantes: CO₂, vapor de agua y mezcla de ambos.

En general, la activación física comprende temperaturas y tiempos de activación superiores a la activación química. Mientras que la activación química con microondas se mueve en rangos de potencia de entre 200 y 900 W, la activación física requiere potencias muy superiores comprendidas entre 750 y 3000 W. Así mismo, la activación química también necesita menores tiempos de activación, que van desde segundos y que no superan los 30 minutos, mientras que la activación física se mueve en rangos más altos: mínimos de 20 minutos y máximos de 3 ó 4 horas (Hoseinzadeh Hesas y col., 2013).

11.2.3. Efecto de la potencia

En la activación con microondas, la monitorización de la temperatura es uno de los principales problemas, ya que la mayoría de los estudios se llevan a cabo en hornos microondas multimodo domésticos, con fuente de alimentación a impulsos que junto con la posible formación de arcos eléctricos en el termopar conllevan a una regulación imprecisa de la temperatura (Zaini y col., 2013).

Además de ésto, existen problemas derivados del propio proceso de activación de carbones, como son los puntos calientes que se generan en el interior de las partículas carbonosas a consecuencia del contenido mineral, que también provocan diferencias de temperaturas, pudiéndose generar microplasmas o arcos eléctricos (Domínguez y col., 2007; Menéndez y col., 2011). Un ejemplo de ello se observa en la Figura 11.5, que muestra una imagen de un horno microondas en funcionamiento donde se aprecia la aparición de los microplasmas mencionados anteriormente.

Como medida para solventar este problema, el efecto de la potencia es el que se estudia en la mayoría de trabajos y no el de la temperatura, y aunque no permite una comparación con los procesos convencionales, si puede comportarse como una variable con gran influencia en la preparación de carbones activados asistido con microondas (Guo y col., 2000).



Figura 11.5. Microplasmas en la activación con microondas de carbones activados.

Se han llevado a cabo muchas investigaciones en torno a la influencia que tiene la potencia del horno microondas en el desarrollo textural de los materiales adsorbentes y su capacidad de adsorción en la retención de contaminantes. Foo y Hameed (Foo y col., 2012c) estudian el efecto de la potencia del horno microondas en la capacidad de adsorción de azul de metileno en carbones activados a partir de piel de naranja mediante activación química con K_2CO_3 , con una relación de impregnación de 1.25 % y un tiempo de radiación de 5 minutos.

Observaron que a bajas potencias, entre 90 y 180 W, no había desarrollo de la porosidad y en consecuencia no había prácticamente adsorción de azul de metileno, sin embargo, cuando se aumentaba la potencia del horno microondas a valores comprendidos entre 360 y 600 W, la capacidad de adsorción aumentaba progresivamente llegando a un valor óptimo tras el cual, la capacidad de adsorción disminuía.

Resultados similares se obtienen en otros trabajos como el de Ferrera-lorenzo y col. (Ferrera-Lorenzo y col., 2014a) o en el de Calvo y col.(Calvo y col., 2013) donde los autores sugieren que el desarrollo de porosidad pasa por un máximo y luego disminuye cuando la potencia del horno es demasiado alta como consecuencia de la formación de un exceso de porosidad que hace que los poros se ensanchen hasta tal punto que se destruye el desarrollo textural de los materiales.

Como ya se explicó cuando se analizaron las diferencias entre la activación química y física, es necesario una mayor potencia en la activación física que en la activación química para obtener materiales con propiedades texturales similares. Un ejemplo de activación física con microondas es el trabajo de Guo y Lua (Guo y col., 2000) quienes investigaron el efecto de la potencia para la activación física con CO_2 de carbones activados a partir de semillas de palmera y encontraron que a bajas potencias (80 - 300 W) la radiación microondas no tenía efecto en la porosidad del material, por tanto, no se producía ninguna reacción entre el char y el agente oxidante. Sin embargo, a medida que se aumentaba la potencia del horno a partir de valores de 450 W y hasta 750 W, la porosidad comenzaba a desarrollarse y a aumentar progresivamente.

11.2.4. Efecto del tiempo de activación

El tiempo en el que tiene lugar el proceso de la activación química es una variable de gran influencia en las propiedades finales de los carbones activados. En este caso, la activación con microondas tiene una gran ventaja con respecto a las tecnologías convencionales. Dado que en el calentamiento por microondas la radiación incide directamente en el interior de la partícula (producéndose así un calentamiento de tipo volumétrico) la rampa de calentamiento es muy superior al método de activación convencional y como consecuencia, los compuestos volátiles se eliminan más fácilmente, favoreciendo la formación de la porosidad más rápidamente que en el caso de la activación convencional (Foo y col., 2012c; Hoseinzadeh Hesas y col., 2013).

Li y col. (Li y col., 2008) producen carbones activados a partir de tallos de plantas de tabaco mediante activación química utilizando K_2CO_3 como agente activante y con una potencia de 700 W a diferentes tiempos de activación. Cuando se aumentó el tiempo de activación de 20 a 30 minutos la adsorción en azul metíleno de los materiales aumentó en un 30%, concluyendo que un aumento en el tiempo de activación intensifica la formación de centros activos en el interior del material. Sin embargo, cuando el tiempo de activación aumentó hasta 40 minutos, la capacidad de adsorción disminuyó drásticamente. Análogamente Foo y Hameed (Foo y col., 2012c) prepararon carbones activados a partir de piel de naranja mediante activación química con K_2CO_3 y con una potencia de 600 W a diferentes tiempos de activación, y observaron la misma tendencia: para tiempos entre 4 y 6 minutos la capacidad de adsorción del carbón activado aumentaba a casi el doble, mientras que a partir de los 7 minutos ésta comenzaba a disminuir. Una posible explicación a este hecho es que muchos de los poros del carbón activado pueden haber aumentado su diámetro hasta tal punto que se acaba destruyendo la porosidad de los materiales, como sucedía cuando se estudió el efecto de la potencia (Foo y col., 2012c; Li y col., 2008). Efectos similares se encuentran en los trabajos de Deng y col. (Deng y col., 2009), que prepararon carbones activados a partir de tallos de algodón con $ZnCl_2$ como agente activante y Liu y col. (Liu y col., 2010) que utilizaron bamboo como precursor de carbón activado utilizando H_3PO_4 como agente activante.

Mientras que la activación química en microondas requiere tiempos de activación comprendidos entre 30 segundos y 30 minutos, la activación física se mueve en rangos superiores que van desde los 20 minutos hasta varias horas. Un ejemplo se encuentra en el trabajo de Yang y col. (Yang y col., 2010) que prepararon carbones activados a partir de cáscara de coco mediante activación física usando como agente oxidante una mezcla de CO_2 y vapor de agua, y usaron tiempos de activación de 30, 60 y 75 minutos. Se observó como de forma similar a la activación química, un aumento en el tiempo de activación conlleva una mejora en el desarrollo textural de los materiales. De la misma forma, a tiempos muy altos de activación la porosidad se destruía. Resultados similares se encontraron en el trabajo de Xin-hui y col. (Xin-hui y col., 2011b) que prepararon CA a partir de cáscaras de frutos de jatropha mediante activación física con vapor de agua.

Para concluir, si se compara la tecnología microondas con la convencional se observa como los tiempos requeridos para la activación con microondas, sobre todo si se trata de la activación química, son mucho menores, como se observa en los datos recopilados por Alslaibi y col., que hicieron una comparación en el tiempo de activación utilizando diferentes precursores mediante tecnología convencional y microondas (Alslaibi y col., 2013).

11.3. Regeneración de carbones activados en microondas

Como ya se ha comentado, los carbones activados son utilizados para numerosas aplicaciones relacionadas con la retención de contaminantes, tanto en fase gaseosa como en fase líquida dada su porosidad y su alta capacidad de adsorción. Sin embargo llega un momento en el que el carbón activado alcanza su punto de saturación de adsorbato y la capacidad de adsorción disminuye drásticamente. Antiguamente, cuando esto sucedía, lo habitual era que el material se desechara como residuo y se incinerara o se depositara en vertederos. En las últimas décadas, y con el objetivo de reducir costes y minimizar la producción de residuos, el proceso de regeneración y reutilización del carbón activado ha sido ampliamente estudiado y es cada vez más utilizado (Foo y col., 2012a).

Las técnicas convencionales para la regeneración de carbones activados se pueden dividir en tres grupos: regeneración térmica, química y bioregeneración (Lim y col., 2005). De todas ellas la más ampliamente utilizada es la regeneración térmica, donde el material es sometido a un proceso de calentamiento entre 800 y 1000 °C bajo una atmósfera con vapor de agua y dióxido de carbono (San Miguel y col., 2001).

El proceso de calentamiento comprende las siguientes etapas: una etapa de evaporación del agua, una etapa de desorción de compuestos volátiles a temperaturas comprendidas entre 100 - 260 °C, una etapa de pirólisis y carbonización de los compuestos no volátiles, a temperaturas entre 200 y 650 °C, y una etapa de gasificación del residuo pirolizado a temperaturas superiores a 650 °C (Yuen y col., 2009).

Ejemplos donde se utiliza esta técnica se pueden encontrar en el trabajo de Alvarez y col. (Álvarez y col., 2004) que realizaron un proceso de regeneración térmica mediante carbonización en atmósfera inerte con nitrógeno y en una atmósfera parcialmente oxidante de nitrógeno y CO₂, para eliminar el fenol adsorbido en carbones activados preparados a partir de pepitas de cereza, o en el trabajo de kim y col. (Kim y col., 2007) que regeneran carbones activados bituminosos saturados con acetona y tolueno, mediante una carbonización en atmósfera inerte de nitrógeno. Sin embargo, esta técnica de regeneración presenta algunas desventajas como son, la necesidad de un generador de vapor o el suministro de gas inerte que se traduce en un alto gasto energético y económico, la pérdida de porosidad así como de cierta cantidad del material carbonoso (entre un 5 y un 15 %) disminuyendo así el rendimiento del carbón activado (Álvarez y col., 2004). Otra de las técnicas de regeneración es la regeneración química.

En ella la desorción de los adsorbatos se lleva a cabo utilizando solventes específicos mediante la descomposición de las especies adsorbidas utilizando agentes químicos oxidantes bajo condiciones sub-críticas o super-críticas (He y col., 2010). Ejemplos de estudios utilizando esta técnica se pueden encontrar en el trabajo de Ania y col. (Ania y col., 2008) que utilizaron la regeneración electroquímica para desorber la bentazona (un compuesto herbicida) de un carbón comercial activado físicamente; en el trabajo de Matatovmeytal y col. (Matatovmeytal y col., 1997) que utilizaron carbones activados impregnados en cobre (II), hierro (III) y cromo (III) en la regeneración catalítica para la desadsorción de fenol ó en el trabajo de Cabrera-Codony y col. (Cabrera-Codony y col., 2015) que regeneraron CA granulares saturados con MTBE mediante el proceso oxidativo FENTON.

Aunque esta técnica da buenos resultados a la hora de la reutilización del carbón activado, presenta

ciertas desventajas asociadas a la solubilidad de las sustancias adsorbidas así como del efecto de la presión en la estructura química del CA y el elevado coste de este tipo de procesos (Álvarez y col., 2004; Purkait y col., 2007).

Por otro lado, la regeneración biológica comprende la eliminación de la especie adsorbida, siempre que ésta sea bio-degradable mediante microorganismos. En general, se trata de un proceso bastante económico pero muy lento, además de limitado a sólo aquellas especies que son biodegradables, por lo que no es una técnica tan utilizada como las dos anteriores (Ha y col., 2000; Vinitnantharat y col., 2001). Ejemplos de esta técnica se pueden encontrar en el trabajos de Nakano y col. (Nakano y col., 2000) quien utiliza bacterias cultivadas en fenol para la eliminación de tricoloretíleno adsorbido en un carbón activado granular.

Con objeto de optimizar la regeneración de los carbones activados, se han buscado alternativas que eliminen los inconvenientes que presentan las tecnologías existentes. Una de ellas, es la regeneración mediante radiación microondas. Se sabe que los carbones activados son muy buenos captadores de radiación microondas como consecuencia de las interacciones de electrones π deslocalizados que presentan estos materiales y que convierten la energía microondas en calor (Menéndez y col., 2010). Debido a ello, los resultados que se obtienen son muy prometedores de cara a su escalado industrial, permitiendo además la reutilización del carbón activado un gran número de ciclos. En la regeneración mediante procesos convencionales la capacidad de adsorción del CA disminuye a medida que se reutiliza el material adsorbente, debido al bloqueo de los microporos, en el caso de la tecnología microondas, ésto no sucede.

Se ha demostrado que las características texturales del CA permanecen inalteradas y se cree que una posible explicación es debida a las diferencias en el tipo de calentamiento: en el calentamiento convencional la temperatura es mayor en el exterior de la partícula que en el interior, mientras que en el calentamiento microondas el gradiente de temperatura se da desde el interior de la partícula hacia el exterior, permitiendo la migración de los compuestos desorvidos hacia la superficie, evitando el bloqueo de la porosidad y con ello la preservación de las características texturales (Ania y col., 2005; Sheintuch y col., 1999; Yuen y col., 2009).

Además de esto, una de las principales ventajas que posee la regeneración de CA con microondas es el potencial para controlar la distribución de la energía en el sistema, en el cual el carbón activado puede consumir una parte importante de esa energía. El calentamiento selectivo del adsorbato de acuerdo con sus propiedades dieléctricas permite la separación de los diferentes adsorbatos, si están presentes en una mezcla, durante el proceso de desorción y simplifica el proceso de post-regeneración cuando se trata con corrientes de vapor multicomponentes (corrientes binarias de vapor de agua y de una mezcla de adsorbatos polares y no polares) (Hashisho y col., 2005; Sullivan y col., 2004).

Otras de las ventajas de la regeneración microondas con respecto a la convencional son el tiempo implicado en el proceso que, tal y como sucedía en la activación con microondas, es mucho menor que para la regeneración convencional, la uniformidad del calentamiento y la reducción en el tamaño del dispositivo de regeneración (Quan y col., 2004). En la Tabla 11.2 se recogen estudios previos basados en la regeneración de carbones activados mediante tecnología microondas.

Tabla 11.2. Estudios basados en la regeneración de carbones activados mediante tecnología microon-

das.

Adsorbato	Referencia
Etanol y acetona	(Fang y Lai, 1996)
Fenol	(Ania et al., 2004; Ania et al., 2005)
Ácido salicílico	(Ania et al., 2007)
Tolueno, etil-acetato, metilen-cloruro	(Cha et al., 2004)
Metil-etil-cetona	(Emamipour et al., 2007)
PAH, VOCs	(Hashisho et al., 2005)
Colorante naranja ácido 7	(Yuen y Hameed, 2009)
Colorante reactivo rojo 3BS	(Wang et al., 2010)
Colorante reactivo negro 5	(Chang et al., 2010)
2,4,5-triclorobifenil	(Liu et al., 2007)
Ácido acético, trietilamina	(Robers, Figura, Thiesen, y Niemeyer, 2005)
n-alcanos (C12-C20)	(Robinson et al., 2008)
Pb (II)	(Jou, 2006)
Oro	(Bradshaw et al., 1998)
Iones de zinc	(Dbek, 2003)
Mercurio	(Ho et al., 2005)

11.4. Escalado para la preparación y regeneración de carbones activados en microondas

11.4.1. Escalado para la activación de carbones activados

Hasta la fecha, son muy pocos los estudios donde se realice un escalado del proceso de síntesis de carbones activados por microondas a nivel industrial. Lin y col. (Lin y col, 2012) utilizan un reactor discontinuo, a escala piloto, de 5 kg de capacidad para preparar carbón activado de lodos de depuradora mediante activación química. Por su parte, Li y col. (Li y col., 2009) preparan carbones activados a partir del carbonizado de la cáscara de coco, mediante activación física, en un reactor en continuo.

Como ya se ha mencionado a lo largo de este capítulo, el proceso de activación física tiene una duración más amplia que la activación química. Cuando se realiza el escalado de la tecnología de activación mediante microondas esta diferencia es todavía más acusada, necesitando incluso dos días para la activación física comparado con las de dos horas que se necesitan para la activación química. Sin embargo, y aunque la duración de la activación física es mucho mayor y ello genera mayores gastos energéticos, es más utilizada a nivel industrial, dadas las importantes desventajas que presenta la activación química: costes elevados asociados al uso de un agente químico activante y dificultades en el proceso de lavado posterior al proceso de activación del material carbonoso.

Para determinar el tamaño del reactor microondas y la potencia requerida, además de conocer el tipo de proceso de activación y modo de operación, es necesario estudiar las propiedades dieléctricas de la materia prima y los materiales que se van a sintetizar. Una vez determinadas, y con ello conocido el tamaño del reactor y el número de magnetrones requeridos para la potencia necesaria, se establece la configuración del reactor. La configuración habitual es la formada por una cavidad en continua agitación con un magnetrón y la instrumentación de control necesaria. La Figura 11.6 muestra un esquema típico de un reactor en continuo para la producción de carbón activado mediante activación física (Waheed ul Hasan y col., 2014).

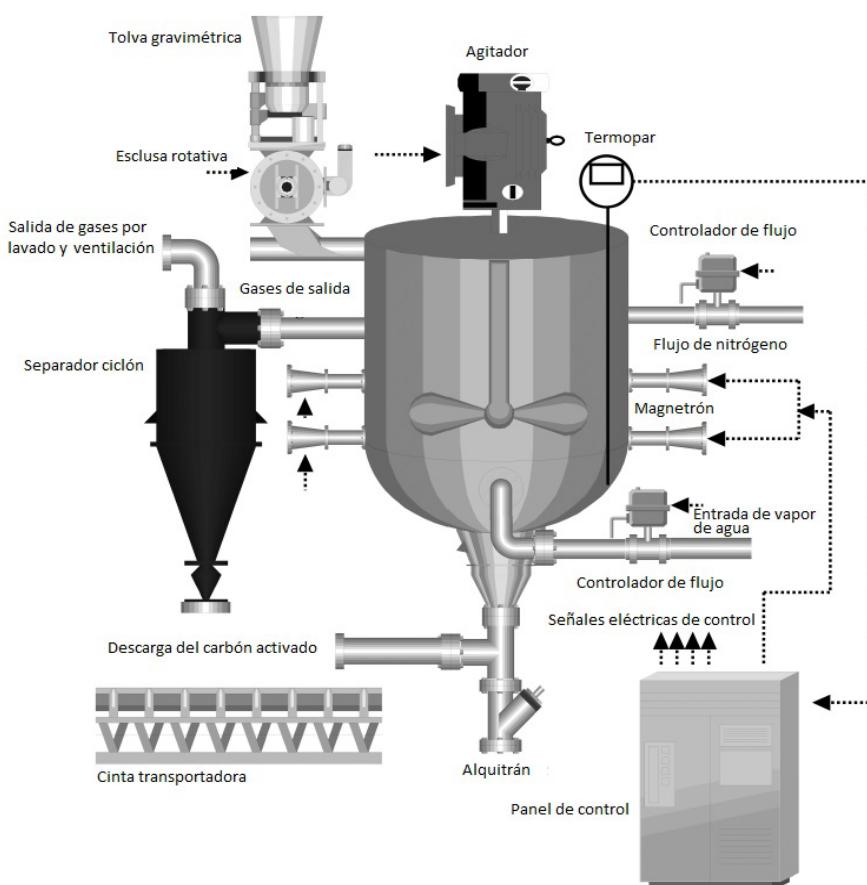


Figura 11.6. Configuración del reactor microondas en continuo para la producción de carbón activado mediante activación física con vapor de agua. *“Figura adaptada con el permiso de S. Waheed ul Hasan and F.N. Ani, Industrial & Engineering Chemistry Research, 53, (2014) 12185. Copyright (2014) American Chemical Society”*.

El reactor consiste en un tanque, con un agitador en continuo con velocidad variable que asegura que la temperatura sea uniforme en el interior. La materia prima entra por la tolva gravimétrica y es regulada mediante la esclusa rotativa, que impide la filtración de aire en el reactor. El nitrógeno necesario para inertizar el proceso se administra a través de un controlador de flujo. Por otro lado, la potencia microonda es suministrada mediante los magnetrones que están situados alrededor del reactor y transmitida hacia el interior del mismo a través de la guía de ondas. Con el fin de controlar la temperatura dentro del reactor, se introduce un termopar en su interior, que, a través de un lazo de control regula la señal que llega al magnetrón para que la potencia del microondas cambie en función de la temperatura requerida.

Al reactor entra también el flujo de vapor de agua, que es uno de los agentes oxidantes más utilizado en la activación física. Durante el proceso de activación se generan alquitranes que se drenan por la parte inferior del reactor. Por otro lado, hay que tener en consideración que algunas partículas de carbón activado quedan suspendidas y son arrastradas por los gases de combustión, por ello, estos gases pasan a través de un separador ciclón para su recuperación y utilización. Finalmente el carbón activado obtenido se enfriá mediante un intercambiador de calor y se descarga sobre una cinta transportadora para su posterior embalaje.

11.4.2. Escalado para la regeneración de carbones activados

Aunque en la actualidad, no haya demasiada información en torno al escalado industrial para la regeneración de carbones activados mediante calentamiento con microondas, si que se han hecho algunos estudios estimativos en relación al ahorro energético y los costes de operación y de capital asociados a la regeneración de carbones activados mediante esta tecnología. Un ejemplo de ello es el trabajo realizado por Strack y col. (Strack y col., 1995) desarrollaron una planta de regeneración de carbones activados con una producción de 12 kg/h mediante calentamiento con microondas y predijo que para una producción 10 veces superior, se podrían presentar un ahorro del 66% con respecto a la regeneración mediante calentamiento convencional. Por otro lado, Van W y k (Van W y k, 1997) presentó un estudio preliminar basado en los requerimientos energéticos y los costes estimados de capital y operación en base a una producción de 120 kg/h, estimándose un coste de 1200 \$/kW para altas potencias (915 MHz, 60 kW).

11.5. Conclusiones

El proceso de calentamiento con microondas es una tecnología con una gran aplicabilidad y cada vez más estudiada ya que aporta una serie de ventajas con respecto a la tecnología convencional: un tratamiento térmico más uniforme, controlado, con menores tiempos de operación que conllevan a importantes ahorros energéticos.

En lo que respecta a la activación con tecnología microondas es importante conocer las variables que influyen en el proceso de cara a la obtención de materiales con las características texturales deseadas. Por ello, en este capítulo se estudió el efecto del tipo de precursor, el tipo de activación, la potencia y el tiempo de activación.

En relación al tipo de precursor, es importante destacar que de los dos grupos de precursores utilizados, el que tiene mayores y mejores perspectivas para su uso futuro, son los precursores biomásicos, principalmente los residuos, dado el doble beneficio que reporta su bajo coste y su revalorización. Sin embargo, para la tecnología microondas, hay que tener en cuenta que son materiales con bajas propiedades dieléctricas y en consecuencia, habitualmente malos captadores microondas, por lo que para que el proceso de activación tenga lugar, es necesario una etapa previa de carbonización en horno convencional, o, si se trata de una activación química, que sean mezclados con agentes activantes que en etapas iniciales del proceso sean también los que se encarguen de captar la radiación microondas.

Por otro lado, si se analiza el efecto del tipo de activación, hay que destacar que la activación física con tecnología microondas no está tan estudiada como la activación química, y comprende mayores tiempos y potencias de activación. Sin embargo es la más utilizada en los procesos de escalado ya que se evita el manejo y coste de los agentes activantes de la activación química, además de las dificultades en las etapas posteriores de lavado.

En cuanto al efecto de la potencia se observó que a valores menores de 180 W no se producía desarrollo textural en los materiales. A medida que la potencia aumentaba también lo hacía la capacidad de adsorción del material, hasta llegar a un punto máximo, tras el cual un aumento en la potencia se traducía en una disminución de la capacidad de adsorción debido a la destrucción de la porosidad. En lo que se refiere al tiempo de activación, hay que destacar que se necesitan valores mucho más pequeños que para la activación convencional, pudiendo conseguir en algunos casos materiales con buenas propiedades texturales con activaciones que no superan los 30 segundos. Análogamente a como sucedía al estudiar el efecto de la potencia, la capacidad de adsorción de los materiales aumenta con el tiempo de activación hasta que llega a un punto máximo a partir del cual para tiempos mayores el tamaño de poro aumenta hasta tal punto que se destruye la porosidad.

En lo que respecta a la regeneración de carbones activados, la tecnología microondas tiene importantes ventajas con respecto a la regeneración convencional, ya que al tratarse de un calentamiento volumétrico, el proceso de calentamiento no bloquea la estructura porosa del material y permite que se mantengan sus características texturales inalteradas para la reutilización del carbón activado un mayor número de veces. Además, permite un mejor control de la distribución de energía, un calentamiento selectivo del adsorbato si éste se encuentra presente en una mezcla de adsorbatos polares, un menor tiempo de regeneración, una mayor uniformidad de calentamiento y una reducción en el tamaño del dispositivo de regeneración con respecto al convencional.

El escalado industrial de la tecnología microondas para el proceso de activación de materiales carbonosos se ha llevado a cabo por algunos investigadores pero todavía está en fase de estudio. Los trabajos encontrados destacan por tratarse de un proceso de activación física, con vapor de agua como agente oxidante. Se obtienen materiales con buenas propiedades texturales pero el tiempo de radiación microondas para cantidades tan grandes de material sigue siendo muy alto (mayor de un día). Por otro lado, en lo que se refiere al escalado industrial para la regeneración de carbones activados asistido por microondas no hay demasiada información, pero sí que se han realizado estudios donde se estima un ahorro energético superior al 60 % comparado con la tecnología convencional.

Bibliografía citada

- Abdel-Nasser A., y El-Hendawy. (2009). An insight into the KOH activation mechanism through the production of microporous activated carbon for the removal of Pb²⁺ cations. *Applied Surface Science*, 255 (6), 3723-3730.
- Alcañiz-Monge, J., Lillo-Ródenas, M. Á., Bueno-López, A., y Illán-Gómez, M. J. (2007). The influence of iron chloride addition to the precursor pitch on the formation of activated carbon fibers. *Microporous and Mesoporous Materials*, 100 (1-3), 202-209.
- Alslaibi, T. M., Abustan, I., Ahmad, M. A., y Foul, A. A. (2013). A review: production of activated carbon from agricultural byproducts via conventional and microwave heating. *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*, 88 (7), 1183-1190.
- Álvarez, P. M., Beltrán, F. J., Gómez-Serrano, V., Jaramillo, J., y Rodríguez, E. M. (2004). Comparison between thermal and ozone regenerations of spent activated carbon exhausted with phenol. *Water Research*, 38 (8), 2155-2165.
- Ania, C. O., y Béguin, F. (2008). Electrochemical Regeneration of Activated Carbon Cloth Exhausted with Bentazone. *Environmental Science and Technology*, 42 (12), 4500-4506.
- Ania, C. O., Menéndez, J. A., Parra, J. B., y Pis, J. J. (2004). Microwave-induced regeneration of activated carbons polluted with phenol. A comparison with conventional thermal regeneration. *Carbon*, 42 (7), 1383-1387.
- Ania, C. O., Parra, J. B., Menéndez, J. A., y Pis, J. J. (2005). Effect of microwave and conventional regeneration on the microporous and mesoporous network and on the adsorptive capacity of activated carbons. *Microporous and Mesoporous Materials*, 85 (1-2), 7-15.
- Ania, C. O., Parra, J. B., Menéndez, J. A., y Pis, J. J. (2007). Microwave-assisted regeneration of activated carbons loaded with pharmaceuticals. *Water Research*, 41 (15), 3299-3306.
- Bansal, R. C., Donnet, J. B., y Stoeckli, H. F. (1988). Active Carbon. Marcel Dekker, Inc. New York.
- Bansal, R. C., y Goyal, M. (2005). Activated carbon adsorption. Taylor y Francis Group, Boca Raton, USA.
- Bradshaw, S. M., Van Wyk, E. J., y De Swardt, J. B. (1998). Microwave heating principles and the application to the regeneration of granular activated carbon. *Journal of The South African Institute of Mining and Metallurgy*, 98 (4), 201-210.
- Cabrera-Codony, A., Gonzalez-Olmos, R., y Martín, M. J. (2015). Regeneration of siloxane-exhausted activated carbon by advanced oxidation processes. *Journal of Hazardous Materials*, 285, 501-508.
- Calvo, E. G., Ferrera-Lorenzo, N., Menéndez, J. A., y Arenillas, A. (2013). Microwave synthesis of micro-mesoporous activated carbon xerogels for high performance supercapacitors. *Microporous and Mesoporous Materials*, 168, 206-212.
- Carrott, P. J. M., Nabais, J. M. V., Ribeiro Carrott, M. M. L., y Menéndez, J. A. (2004). Microwave heating as a novel method for introducing molecular sieve properties into activated carbon fibres. *Carbon*, 42 (1), 227-229.
- Cha, C., Wallace, S., George, A., y Rogers, S. (2004). Microwave Technology for Treatment of Fume Hood Exhaust. *Journal of Environmental Engineering*, 130 (3), 338-348.

- Chang, S.-H., Wang, K.-S., Liang, H.-H., Chen, H.-Y., Li, H.-C., Peng, T.-H., Chang, C.-Y. (2010). Treatment of Reactive Black 5 by combined electrocoagulation-granular activated carbon adsorption–microwave regeneration process. *Journal of Hazardous Materials*, 175 (1–3), 857.
- Dbek, L. (2003). Sorption of zinc ions from aqueous solutions on regenerated activated carbons. *Journal of Hazardous Materials*, 101 (2), 191-201.
- Deng, H., Li, G., Yang, H., Tang, J., y Tang, J. (2010). Preparation of activated carbons from cotton stalk by microwave assisted KOH and K_2CO_3 activation. *Chemical Engineering Journal*, 163 (3), 373-381.
- Deng, H., Yang, L., Tao, G., y Dai, J. (2009). Preparation and characterization of activated carbon from cotton stalk by microwave assisted chemical activation-Application in methylene blue adsorption from aqueous solution. *Journal of Hazardous Materials*, 166 (2–3), 1514-1521.
- Domínguez, A., Menéndez, J. A., Fernández, Y., Pis, J. J., Nabais, J. M. V., Carrott, P. J. M., y Carrott, M. M. L. R. (2007). Conventional and microwave induced pyrolysis of coffee hulls for the production of a hydrogen rich fuel gas. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 79 (1–2), 128-135.
- Emamipour, H., Hashisho, Z., Cevallos, D., Rood, M. J., Thurston, D. L., Hay, K. J., Sullivan, P. D. (2007). Steady-State and Dynamic Desorption of Organic Vapor from Activated Carbon with Electrothermal Swing Adsorption. *Environmental Science & Technology*, 41(14), 5063-5069.
- Fang, C. S., y Lai, P. M. C. (1996). Microwave regeneration of spent powder activated carbon. *Chemical Engineering Communications*, 147 (1), 17-27.
- Ferrera-Lorenzo, N., Fuente, E., Suárez-Ruiz, I., Gil, R. R., y Ruiz, B. (2014). Pyrolysis characteristics of a macroalgae solid waste generated by the industrial production of Agar–Agar. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 105, 209-216.
- Ferrera-Lorenzo, N., Fuente, E., Suárez-Ruiz, I., y Ruiz, B. (2014a). KOH activated carbon from conventional and microwave heating system of a macroalgae waste from the Agar–Agar industry. *Fuel Processing Technology*, 121, 25-31.
- Ferrera-Lorenzo, N., Fuente, E., Suárez-Ruiz, I., y Ruiz, B. (2014b). Sustainable activated carbons of macroalgae waste from the Agar–Agar industry. Prospects as adsorbent for gas storage at high pressures. *Chemical Engineering Journal*, 250, 128-136.
- Foo, K. Y., y Hameed, B. H. (2011a). Microwave-assisted preparation of oil palm fiber activated carbon for methylene blue adsorption. *Chemical Engineering Journal*, 166 (2), 792-795.
- Foo, K. Y., y Hameed, B. H. (2011b). Microwave assisted preparation of activated carbon from pomelo skin for the removal of anionic and cationic dyes. *Chemical Engineering Journal*, 173 (2), 385-390.
- Foo, K. Y., y Hameed, B. H. (2011c). Preparation and characterization of activated carbon from pistachio nut shells via microwave-induced chemical activation. *Biomass and Bioenergy*, 35(7), 3257-3261.
- Foo, K. Y., y Hameed, B. H. (2011d). Preparation and characterization of activated carbon from sunflower seed oil residue via microwave assisted K_2CO_3 activation. *Bioresource Technology*, 102 (20), 9794-9799.
- Foo, K. Y., y Hameed, B. H. (2011e). Preparation of oil palm (*Elaeis*) empty fruit bunch activated carbon by microwave-assisted KOH activation for the adsorption of methylene blue. *Desalination*, 275 (1–3), 302-305.

- Foo, K. Y., y Hameed, B. H. (2011f). Utilization of rice husks as a feedstock for preparation of activated carbon by microwave induced KOH and K_2CO_3 activation. *Bioresource Technology*, 102(20), 9814-9817.
- Foo, K. Y., y Hameed, B. H. (2012a). Microwave-assisted regeneration of activated carbon. *Bioresource Technology*, 119, 234-240.
- Foo, K. Y., y Hameed, B. H. (2012b). Porous structure and adsorptive properties of pineapple peel based activated carbons prepared via microwave assisted KOH and K_2CO_3 activation. *Micro-porous and Mesoporous Materials*, 148 (1), 191-195.
- Foo, K. Y., y Hameed, B. H. (2012c). Preparation, characterization and evaluation of adsorptive properties of orange peel based activated carbon via microwave induced K_2CO_3 activation. *Bioresource Technology*, 104, 679-686.
- Fuente, E., Gil, R. R., Girón, R. P., Lillo-Ródenas, M. A., Montes-Morán, M. A., Martín, M. J., y Linares-Solano, A. (2010). Evidence for the presence of cyanide during carbon activation by KOH. *Carbon*, 48 (4), 1032-1037.
- Ge, X., Tian, F., Wu, Z., Yan, Y., Cravotto, G., y Wu, Z. (2015). Adsorption of naphthalene from aqueous solution on coal-based activated carbon modified by microwave induction: Microwave power effects. *Chemical Engineering and Processing: Process Intensification*, 91, 67-77.
- Gil, R. R., Ruiz, B., Lozano, M. S., Martín, M. J., y Fuente, E. (2014). VOCs removal by adsorption onto activated carbons from biocollagenic wastes of vegetable tanning. *Chemical Engineering Journal*, 245, 80-88.
- Girón, R. P., Gil, R. R., Suárez-Ruiz, I., Fuente, E., y Ruiz, B. (2015). Adsorbents/catalysts from forest biomass fly ash. Influence of alkaline activating agent. *Microporous and Mesoporous Materials*, 209, 45-53.
- Guo, J., y Lua, A. C. (2000). Preparation of activated carbons from oil-palm-stone chars by microwave-induced carbon dioxide activation. *Carbon*, 38 (14), 1985-1993.
- H. Marsh, E. A. Heintz, y F. Rodríguez-Reinoso. (1997). *Introduction to Carbon Technologies*.
- Ha, S. R., y Vinitnanharat, S. (2000). Competitive Removal of Phenol and 2,4-Dichlorophenol in Biological Activated Carbon System. *Environmental Technology*, 21 (4), 387-396.
- Hashisho, Z., Rood, M., y Botich, L. (2005). Microwave-Swing Adsorption To Capture and Recover Vapors from Air Streams with Activated Carbon Fiber Cloth. *Environmental Science y Technology*, 39 (17), 6851-6859.
- He, J., Shi, Y., Ahn, S., Kang, J. W., y Lee, C.-H. (2010). Adsorption and Desorption of CO_2 on Korean Coal under Subcritical to Supercritical Conditions. *The Journal of Physical Chemistry B*, 114 (14), 4854-4861.
- He, X., Geng, Y., Qiu, J., Zheng, M., Long, S., y Zhang, X. (2010). Effect of activation time on the properties of activated carbons prepared by microwave-assisted activation for electric double layer capacitors. *Carbon*, 48 (5), 1662-1669.
- Hernandez, J. H., Barocio, E., y Messina, A. R. (2007, 24-28 June 2007). Nonlinear Modal Identification of Power System Response Signals Using Higher Order Statistics. Paper presented at the Power Engineering Society General Meeting, 2007. IEEE.
- Ho, T. C., Lee, Y., Chu, H. W., Lin, C. J., y Hopper, J. R. (2005). Modeling of mercury desorption from activated carbon at elevated temperatures under fluidized/fixed bed operations. *Powder Technology*, 151 (1-3), 54-60.

- Hoseinzadeh Hesas, R., Wan Daud, W. M. A., Sahu, J. N., y Arami-Niya, A. (2013). The effects of a microwave heating method on the production of activated carbon from agricultural waste: A review. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 100, 1-11.
- Huang, L., Sun, Y., Wang, W., Yue, Q., y Yang, T. (2011). Comparative study on characterization of activated carbons prepared by microwave and conventional heating methods and application in removal of oxytetracycline (OTC). *Chemical Engineering Journal*, 171(3), 1446-1453.
- Illán-Gómez, M. J., García-García, A., Salinas-Martínez De Lecea, C., y Linares-Solano, A. (1996). Activated carbons from Spanish coals. 2. Chemical activation. *Energy and Fuels*, 10 (5), 1108-1114.
- Jankowska, H., Swiatkowski, A., y Chom, J. (1991). Active Carbon. Ellis Horwood, New York.
- Ji, Y., Li, T., Zhu, L., Wang, X., y Lin, Q. (2007). Preparation of activated carbons by microwave heating KOH activation. *Applied Surface Science*, 254 (2), 506-512.
- Jou, C.-J. G. (2006). An efficient technology to treat heavy metal-lead-contaminated soil by microwave radiation. *Journal of Environmental Management*, 78(1), 1-4.
- Kim, J.-H., Lee, S.-J., Kim, M.-B., Lee, J.-J., y Lee, C.-H. (2007). Sorption Equilibrium and Thermal Regeneration of Acetone and Toluene Vapors on an Activated Carbon. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 46(13), 4584-4594.
- Kubota, M., Hata, A., y Matsuda, H. (2009). Preparation of activated carbon from phenolic resin by KOH chemical activation under microwave heating. *Carbon*, 47(12), 2805-2811.
- Li, W., Peng, J., Zhang, L., Yang, K., Xia, H., Zhang, S., y Guo, S.-h. (2009). Preparation of activated carbon from coconut shell chars in pilot-scale microwave heating equipment at 60 kW. *Waste Management*, 29 (2), 756-760.
- Li, W., Zhang, L.-b., Peng, J.-h., Li, N., y Zhu, X.-y. (2008). Preparation of high surface area activated carbons from tobacco stems with K_2CO_3 activation using microwave radiation. *Industrial Crops and Products*, 27 (3), 341-347.
- Lillo-Ródenas, M. A., Cazorla-Amorós, D., y Linares-Solano, A. (2003). Understanding chemical reactions between carbons and NaOH and KOH: An insight into the chemical activation mechanism. *Carbon*, 41 (2), 267-275.
- Lillo-Ródenas, M. A., Lozano-Castelló, D., Cazorla-Amorós, D., y Linares-Solano, A. (2001). Preparation of activated carbons from Spanish anthracite: II. Activation by NaOH. *Carbon*, 39 (5), 751-759.
- Lillo-Ródenas, M. A., Ros, A., Fuente, E., Montes-Morán, M. A., Martin, M. J., y Linares-Solano, A. (2008). Further insights into the activation process of sewage sludge-based precursors by alkaline hydroxides. *Chemical Engineering Journal*, 142 (2), 168-174.
- Lim, J.-L., y Okada, M. (2005). Regeneration of granular activated carbon using ultrasound. *Ultrasound Sonochemistry*, 12 (4), 277-282.
- Lin, Q. H., Cheng, H., y Chen, G. Y. (2012). Preparation and characterization of carbonaceous adsorbents from sewage sludge using a pilot-scale microwave heating equipment. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 93, 113-119.
- Liu, Q.-S., Zheng, T., Wang, P., y Guo, L. (2010). Preparation and characterization of activated carbon from bamboo by microwave-induced phosphoric acid activation. *Industrial Crops and Products*, 31 (2), 233-238.

- Liu, X., Yu, G., y Han, W. (2007). Granular activated carbon adsorption and microwave regeneration for the treatment of 2,4,5-trichlorobiphenyl in simulated soil-washing solution. *Journal of Hazardous Materials*, 147 (3), 746-751.
- Lopez-Anton, M. A., Ferrera-Lorenzo, N., Fuente, E., Díaz-Somoano, M., Suarez-Ruiz, I., Martínez-Tarazona, M. R., y Ruiz, B. (2015a). Impact of oxy-fuel combustion gases on mercury retention in activated carbons from a macroalgae waste: Effect of water. *Chemosphere*, 125, 191-197.
- Lopez-Anton, M. A., Gil, R. R., Fuente, E., Díaz-Somoano, M., Martínez-Tarazona, M. R., y Ruiz, B. (2015b). Activated carbons from biocollagenic wastes of the leather industry for mercury capture in oxy-combustion. *Fuel*, 142, 227-234.
- Lozano-Castelló, D., Lillo-Ródenas, M. A., Cazorla-Amorós, D., y Linares-Solano, A. (2001). Preparation of activated carbons from Spanish anthracite: I. Activation by KOH. *Carbon*, 39 (5), 741-749.
- Lu, A. C., Lau, F. Y., y Guo, J. (2006). Influence of pyrolysis conditions on pore development of oil-palm-shell activated carbons. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 76 (1–2), 96-102.
- Matatovmeytal, Y. I., Sheintuch, M., Shter, G. E., y Grader, G. S. (1997). Optimal temperatures for catalytic regeneration of activated carbon. *Carbon*, 35 (10–11), 1527-1531.
- Menéndez, J. A., Arenillas, A., Fidalgo, B., Fernández, Y., Zubizarreta, L., Calvo, E. G., y Bermúdez, J. M. (2010). Microwave heating processes involving carbon materials. *Fuel Processing Technology*, 91 (1), 1-8.
- Menéndez, J. A., Juárez-Pérez, E. J., Ruisánchez, E., Bermúdez, J. M., y Arenillas, A. (2011). Ball lightning plasma and plasma arc formation during the microwave heating of carbons. *Carbon*, 49(1), 346-349.
- Montes-Morán, M. A., Suárez, D., Angel Menéndez, J., y Fuente, E. (2012). Chapter 6 - The Basicity of Carbons. In J. M. D. Tascón (Ed.), *Novel Carbon Adsorbents* (pp. 173-203). Oxford: Elsevier, Londres.
- Mui, E. L. K., Ko, D. C. K., y McKay, G. (2004). Production of active carbons from waste tyres-a review. *Carbon*, 42 (14), 2789-2805.
- Nakano, Y., Hua, L. Q., Nishijima, W., Shoto, E., y Okada, M. (2000). Biodegradation of trichloroethylene (TCE) adsorbed on granular activated carbon (GAC). *Water Research*, 34 (17), 4139-4142.
- Oliveira, L. C. A., Pereira, E., Guimaraes, I. R., Vallone, A., Pereira, M., Mesquita, J. P., y Sapag, K. (2009). Preparation of activated carbons from coffee husks utilizing FeCl_3 and ZnCl_2 as activating agents. *Journal of Hazardous Materials*, 165 (1-3), 87-94.
- Patrick, J. W. (1995). *Porosity in Carbons: Characterization and Applications*. Edward Arnold, Londres.
- Pietrzak, R., Nowicki, P., Kaźmierczak, J., Kuszyńska, I., Goscianska, J., y Przepiórski, J. (2014). Comparison of the effects of different chemical activation methods on properties of carbonaceous adsorbents obtained from cherry stones. *Chemical Engineering Research and Design*, 92 (6), 1187-1191.
- Pollard, S. J. T., Fowler, G. D., Sollars, C. J., y Perry, R. (1992). Low-cost adsorbents for waste and wastewater treatment: a review. *Science of The Total Environment*, 116 (1–2), 31-52.

- Purkait, M. K., Maiti, A., DasGupta, S., y De, S. (2007). Removal of congo red using activated carbon and its regeneration. *Journal of Hazardous Materials*, 145 (1–2), 287-295.
- Quan, X., Liu, X., Bo, L., Chen, S., Zhao, Y., y Cui, X. (2004). Regeneration of acid orange 7-exhausted granular activated carbons with microwave irradiation. *Water Research*, 38 (20), 4484-4490.
- Robers, A., Figura, M., Thiesen, P. H., y Niemeyer, B. (2005). Desorption of odor-active compounds by microwaves, ultrasound, and water. *AIChE Journal*, 51 (2), 502-510.
- Robinson, J. P., Kingman, S. W., y Onobrakpeya, O. (2008). Microwave-assisted stripping of oil contaminated drill cuttings. *Journal of Environmental Management*, 88 (2), 211-218.
- Ros, A., Lillo-Ródenas, M. A., Fuente, E., Montes-Morán, M. A., Martín, M. J., y Linares-Solano, A. (2006). High surface area materials prepared from sewage sludge-based precursors. *Chemosphere*, 65 (1), 132-140.
- Roskill. (2013). Activated Carbon: Global Industry Markets and Outlook (9th edition). Roskill Information Services Ltd., Londres
- Roskill, I. S. (2008). The Economics of Activated Carbon (8th edition). Roskill Information Services Ltd., Londres
- Rouquerol, F., Rouquerol, J., y Sing, K. (1999). Adsorption by powders and porous solids. Principles, methodology and applications. London, Academia Press.
- Ruiz, B., Parra, J. B., Pajares, J. A., y Pis, J. J. (2001). Study of porous development in pyrolysis chars obtained from a low-volatile coal. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 58–59, 873-886.
- Ruiz, B., Parra, J. B., Pajares, J. A., y Pis, J. J. (2006). Effect of coal pre-oxidation on the optical texture and porosity of pyrolysis chars. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 75 (1), 27-32.
- Ruiz, B., Parra, J., Alvarez, T., Fuertes, A. B., Pajares, J. A., y Pis, J. (1993). Active carbons from semianthracites. *Applied Catalysis A: General*, 98 (2), 115-123.
- San Miguel, G., Lambert, S. D., y Graham, N. J. D. (2001). The regeneration of field-spent granular-activated carbons. *Water Research*, 35 (11), 2740-2748.
- Serrano-Talavera, B., Muñoz-Guillena, M. J., Linares-Solano, A., y Salinas-Martínez de Lecea, C. (1997). Activated Carbons from Spanish Coals. 3. Preoxidation Effect on Anthracite Activation. *Energy y Fuels*, 11 (4), 785-791.
- Sheintuch, M., y Matatov-Meytal, Y. I. (1999). Comparison of catalytic processes with other regeneration methods of activated carbon. *Catalysis Today*, 53 (1), 73-80.
- Strack, J. T., Balbaa, I. S., y Barber, B. T. (1995). Microwave regeneration of activated carbon for gold processing applications. Conference: 97. American Ceramic Society (ACS) annual meeting and exposition, Cincinnati, OH (USA).
- Sullivan, P. D., Rood, M. J., Dombrowski, K. D., y Hay, K. J. (2004). Capture of Organic Vapors Using Adsorption and Electrothermal Regeneration. *Journal of Environmental Engineering*, 130 (3), 258-267.
- Van Wyk, E. J. (1997). Microwave regeneration of activated carbon. M. Ing. Thesis, University of Stellenbosch, South Africa.
- Vinitnantharat, S., Baral, A., Ishibashi, Y., y Ha, S. R. (2001). Quantitative Bioregeneration of Granular Activated Carbon Loaded with Phenol and 2,4-Dichlorophenol. *Environmental Technology*, 22 (3), 339-344.

- Waheed ul Hasan, S., y Ani, F. N. (2014). Review of Limiting Issues in Industrialization and Scale-up of Microwave-Assisted Activated Carbon Production. *Industrial and Engineering Chemistry Research*, 53 (31), 12185-12191.
- Wang, J., Peng, X., Luan, Z., y Zhao, C. (2010). Regeneration of carbon nanotubes exhausted with dye reactive red 3BS using microwave irradiation. *Journal of Hazardous Materials*, 178 (1–3), 1125-1127.
- Wang, T., Tan, S., y Liang, C. (2009). Preparation and characterization of activated carbon from wood via microwave-induced $ZnCl_2$ activation. *Carbon*, 47 (7), 1880-1883.
- Xiaojun He, Ting Wang, Ruchun Li, Mingdong Zheng, y Xiaoyong Zhang. (2011). Activated carbon from bituminous coal by microwave-assisted heating in different gas media for supercapacitor electrodes. *Advanced Materials Research*, 148-149, 1230-1234.
- Xin-hui, D., Srinivasakannan, C., Jin-hui, P., Li-bo, Z., y Zheng-yong, Z. (2011a). Comparison of activated carbon prepared from Jatropha hull by conventional heating and microwave heating. *Biomass and Bioenergy*, 35 (9), 3920-3926.
- Xin-hui, D., Srinivasakannan, C., Jin-hui, P., Li-bo, Z., y Zheng-yong, Z. (2011b). Preparation of activated carbon from Jatropha hull with microwave heating: Optimization using response surface methodology. *Fuel Processing Technology*, 92 (3), 394-400.
- Yadoji, P., Peelamedu, R., Agrawal, D., y Roy, R. (2003). Microwave sintering of Ni-Zn ferrites: comparison with conventional sintering. *Materials Science and Engineering: B*, 98 (3), 269-278.
- Yagmur, E., Ozmak, M., y Aktas, Z. (2008). A novel method for production of activated carbon from waste tea by chemical activation with microwave energy. *Fuel*, 87 (15–16), 3278-3285.
- Yang, K., Peng, J., Srinivasakannan, C., Zhang, L., Xia, H., y Duan, X. (2010). Preparation of high surface area activated carbon from coconut shells using microwave heating. *Bioresource Technology*, 101 (15), 6163-6169.
- Yuen, F. K., y Hameed, B. H. (2009). Recent developments in the preparation and regeneration of activated carbons by microwaves. *Advances in Colloid and Interface Science*, 149 (1–2), 19-27.
- Zaini, M. A. A., y Kamaruddin, M. J. (2013). Critical issues in microwave-assisted activated carbon preparation. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 101, 238-241.

Reacciones catalíticas mejoradas con microondas

12

Natalia Rey-Raap

Abstract

Catalytic reactions are chemical reactions, for the initiation of which, apart from the reactants, a catalyst is used. The catalysts reduce the amount of energy required for the reagents to be transformed into products, so that the reaction takes place more quickly. Because of this, nowadays most chemical processes at industrial scale are catalytic. On the other hand, from an economic and environmental point of view, the energy consumption and the time required to perform a reaction need to be minimized, without any detriment to the selectivity of the chemical reaction. A solution that overcomes both obstacles and is applicable in catalytic processes is to use microwave radiation as the heating method. This technology allows selective heating inside a chemical system and hot spots formation. In general, these two factors lead to an increase in selectivity and reaction rate and, in turn, to lower costs. Accordingly, this chapter focuses on the effects of microwave heating on catalytic processes and on how this form of heating improves the catalytic reactions employed in different fields of study.

Keywords: Catalytic reactions, microwave heating, wastewater treatment, elimination of pollutants, production of biodiesel.

Resumen

Las reacciones catalíticas son aquellas reacciones químicas en las cuales, a parte de los reactivos, se utiliza un catalizador. Los catalizadores disminuyen la energía necesaria para que los reactivos se transformen en productos, de modo que se consigue llevar a cabo la reacción a mayor velocidad. Este hecho es el motivo por el cual, hoy en día, la mayoría de procesos químicos a nivel industrial son catalíticos. Por otro lado, desde un punto de vista económico y medio ambiental, conviene conseguir minimizar la energía consumida y el tiempo necesario para llevar a cabo un proceso, sin que ello resulte en un detrimiento de la selectividad de la reacción química. Una de las posibles soluciones que aúna estas ventajas, y es aplicable en los procesos catalíticos, es la utilización de la radiación microondas como método de calentamiento. Mediante esta tecnología es posible llevar a cabo un calentamiento selectivo dentro del sistema químico, así como propiciar la aparición de puntos calientes. En general, ambos factores suponen un incremento de la selectividad y de la velocidad de la reacción y, por ende, una reducción de costes. El presente capítulo se centra en los efectos del calentamiento mediante radiación microondas en procesos catalíticos y en cómo su uso mejora las reacciones catalíticas en campos de estudio de diversa índole.

Palabras clave: Reacciones catalíticas, calentamiento con microondas, tratamiento de aguas residuales, eliminación de contaminantes, producción de biodiesel.

12.1. Introducción a la catálisis

Una reacción química es un proceso en el cual una o más sustancias (reactivos) se transforman debido a un efecto energético, cambiando su estructura molecular y sus enlaces, para dar lugar a otras sustancias (productos). Algunas reacciones químicas se producen de forma instantánea mientras que otras, o no se producen, o se producen tan lentamente que su progreso es apenas perceptible (Astruc, 2007).

En general, y de forma muy simplificada, se puede decir que la velocidad a la cual se produce una reacción depende de la concentración y estado físico de los reactivos y de la temperatura de reacción (Bartholomew y Farrauto, 1997). La concentración de los reactivos es un factor clave en las reacciones químicas, ya que cuanto mayor sea el número de moléculas de los reactivos, mayores serán las colisiones entre ellas y, por tanto, mayor la probabilidad de que reaccionen (Miklavc, 2005). Un aumento de la temperatura también puede incrementar la velocidad del movimiento de las moléculas y, por tanto, la probabilidad de colisión entre ellas (Miklavc, 2005). Para que se produzca la reacción, estas colisiones entre moléculas deben ser eficaces, es decir, se deben producir con una orientación adecuada (Figura 12.1).

No obstante, cabe destacar que la correcta colisión entre moléculas no es suficiente para que se dé una reacción química. Esto se debe a que se producen fuerzas de repulsión entre las nubes de electrones de las distintas moléculas a medida que éstas se aproximan entre sí. Por lo que las moléculas que componen los reactivos también han de poseer una cantidad mínima de energía que venza estas fuerzas de repulsión y permita la aproximación entre ellas.

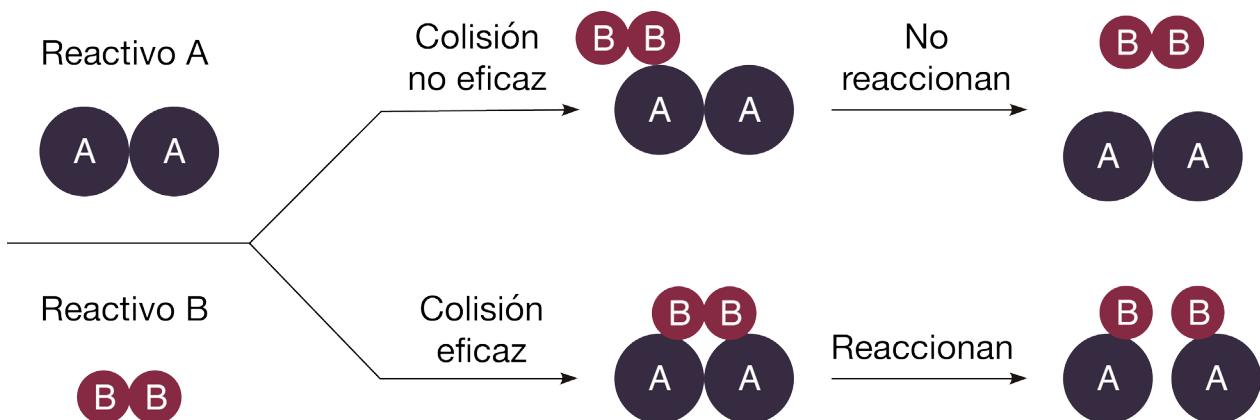


Figura 12.1. Efectos de la colisión entre moléculas en las reacciones químicas.

Una vez se encuentran a la distancia apropiada, se produce la rotura de las moléculas y la reordenación de los átomos resultantes, que son los que dan lugar a los productos. Esta energía mínima necesaria se conoce como energía de activación y puede relacionarse con la velocidad de reacción mediante la teoría de Arrhenius (Baghbanzadeh et al., 2011; Bartholomew y Farrauto, 1997). Esta teoría se define mediante la Ecuación 12.1 mostrada a continuación, en la cual también se considera el efecto de la temperatura de reacción.

$$k = A \cdot \exp(-\Delta G / R T) \quad (12.1)$$

Donde:

k = constante de velocidad a la temperatura T

A = factor de frecuencia

ΔG = energía de activación de las moléculas

R = constante universal de los gases ideales

T = temperatura de la reacción

En base a esta ecuación se puede decir que, para una misma reacción química, la velocidad de la reacción aumenta al aumentar la temperatura o disminuir la energía de activación. En el caso de modificar la temperatura, se debe considerar que un aumento de la misma no solo puede producir un aumento de la velocidad de reacción sino también una disminución de la concentración en el equilibrio de los productos, o bien dar lugar a reacciones secundarias indeseadas. Por tanto, en muchas reacciones químicas es preferible aumentar la velocidad de reacción mediante la modificación de la energía de activación. Uno de los mecanismos más utilizados para disminuir la energía de activación es el empleo de sustancias llamadas catalizadores (Chorkendorff y Niemantsverdriet, 2003). La reacción en la cual está involucrado un catalizador se denomina reacción catalizada o reacción catalítica, mientras que el proceso químico en el cual tiene lugar dicha reacción se denomina catálisis.

Los procesos catalíticos son de gran importancia en la industria, ya que una reacción lenta no suele tener ningún interés industrial. De hecho, el 70 % de los procesos químicos industriales y más del 99 % de los procesos utilizados para producir gasolina a nivel mundial, son procesos catalíticos (Chorkendorff y Niemantsverdriet, 2003).

12.2. Procesos catalíticos

La posibilidad de disminuir la energía de activación mediante la utilización de catalizadores ha sido un tema de gran importancia para la humanidad, que ha ido evolucionando para adaptarse a las necesidades actuales. Tal es así que, hoy en día, la catálisis es prácticamente imprescindible en la mayoría de procesos utilizados en un gran número de sectores industriales. Entre ellos se pueden destacar: síntesis de compuestos orgánicos, polímeros, fibras sintéticas y productos farmacéuticos y alimenticios; producción de gasolina, diésel y biodiesel; eliminación de contaminantes; etc. (Bartholomew y Farrauto, 1997). La existencia de esta gran variedad de procesos catalíticos ha hecho necesaria una clasificación general tanto de los tipos de reacciones catalíticas como de los catalizadores que se pueden utilizar.

12.2.1. Reacciones catalíticas

En función del estado físico de los reactivos y del catalizador, las reacciones catalíticas pueden dividirse en heterogéneas, homogéneas y enzimáticas (Chorkendorff y Niemantsverdriet, 2003). A continuación se describe brevemente cada una de ellas.

Reacciones catalíticas heterogéneas

En las reacciones catalíticas heterogéneas el catalizador se encuentra en una fase diferente a la de los reactivos. En estos sistemas, el catalizador es un sólido, los reactivos son líquidos o gases y la reacción se produce en la interfase entre ambos (Chorkendorff y Niemantsverdriet, 2003). Para que la reacción ocurra, al menos uno de los reactivos debe estar unido a la superficie del catalizador. Esta unión se produce por adsorción física o química (Figura 12.2.). El mecanismo de adsorción es de gran importancia, ya que si la energía de adsorción es pequeña la reacción será lenta (Bartholomew y Farrauto, 1997). Por el contrario, si la energía de adsorción es muy grande, los reactivos se mantienen firmemente anclados en los centros activos del catalizador, no se difunden sobre la superficie y, por tanto, no se produce la reacción (Chorkendorff y Niemantsverdriet, 2003).

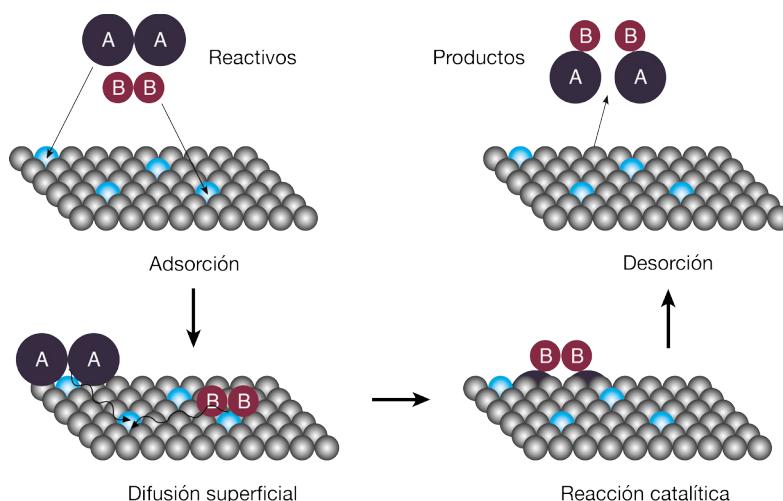


Figura 12.2. Etapas principales de las reacciones catalíticas heterogéneas.

La gran ventaja de este tipo de reacciones es la posibilidad de recuperar el catalizador y reutilizarlo. Sin embargo, presenta también un inconveniente que es la posible desactivación del catalizador. Esto puede producirse por el sinterizado de la superficie, el envenenamiento irreversible o el ensuciamiento generado por alguna sustancia (Wang et al., 2016). A pesar de estos inconvenientes, la catálisis heterogénea es la más utilizada a nivel industrial. En la Tabla 12.1 se muestran algunos ejemplos de reacciones catalíticas heterogéneas industriales.

Tabla 12.1. Reacciones catalíticas heterogéneas en procesos industriales.

Campo de estudio	Petróleo	Biocombustibles	Síntesis orgánica	Procesado de alimentos
Materias primas	Hidrocarburos	Residuos orgánicos	Reactivos químicos	Grasas
Producto	Gasolina	Biodiesel	Productos químicos	Margarina
Tipo de Reacción	Craqueo	Esterificación	Alquilación	Hidrogenación
Catalizador	Zeolitas	Bases	Ácidos	Metales

Reacciones catalíticas homogéneas

Las reacciones catalíticas homogéneas tienen lugar cuando los reactivos y el catalizador se encuentran en la misma fase, ya sea líquida, la más frecuente, o gaseosa (Bartholomew y Farrauto, 1997). En estos sistemas, el catalizador se encuentra disperso uniformemente entre los reactivos, por lo que el acceso al mecanismo de reacción es más sencillo que en el caso de las reacciones heterogéneas. Sin embargo, también presentan ciertos inconvenientes respecto a las reacciones heterogéneas. El más destacable se encuentra en la dificultad de separar el catalizador del medio reaccionante (Bartholomew y Farrauto, 1997). Este proceso incrementa los costes, haciendo a este tipo de reacción menos atractiva a nivel industrial. En la Tabla 12.2 se muestra una comparativa entre las características más destacables de cada uno de los dos tipos de catálisis.

Tabla 12.2. Comparativa entre las reacciones catalíticas homogéneas y la heterogénea.

Tipo de catálisis	HOMOGÉNEA	HETEROGÉNEA
Tipo de sistema	Monofásico	Multifásico
Centros activos	Todo el catalizador	Átomos superficiales
Selectividad	Alta	Baja
Recuperación del catalizador	Compleja	Sencilla
Temperatura de operación	Baja	Alta
Aplicabilidad industrial	10 - 15 %	85 - 90 %

Reacciones catalíticas enzimáticas

Las reacciones catalíticas enzimáticas son reacciones bioquímicas donde las enzimas (proteínas) actúan como catalizadores biológicos (Chorkendorff y Niemantsverdriet, 2003). Generalmente se podrían clasificar como reacciones catalíticas homogéneas, sin embargo, las enzimas presentan centros activos, por lo que este tipo de reacciones presentan ciertas similitudes con las reacciones catalíticas heterogéneas. Un gran ejemplo de este tipo de sistemas son algunos sistemas metabólicos de los seres vivos.

12.2.2. Catalizadores

Los catalizadores aceleran las reacciones químicas disminuyendo la energía de activación (Chorkendorff y Niemantsverdriet, 2003). Esto se consigue mediante la combinación de los catalizadores con los reactivos, que da lugar a un estado de transición de menor energía que el de la reacción no catalizada (Figura 12.3). Por ejemplo, el hidrógeno y el oxígeno gaseoso son inertes a temperatura ambiente pero reaccionan rápidamente cuando se introduce platino en el sistema. Por tanto, se puede decir que una reacción catalizada ocurre por una ruta alternativa a la de la reacción sin catalizar (Astruc, 2007).

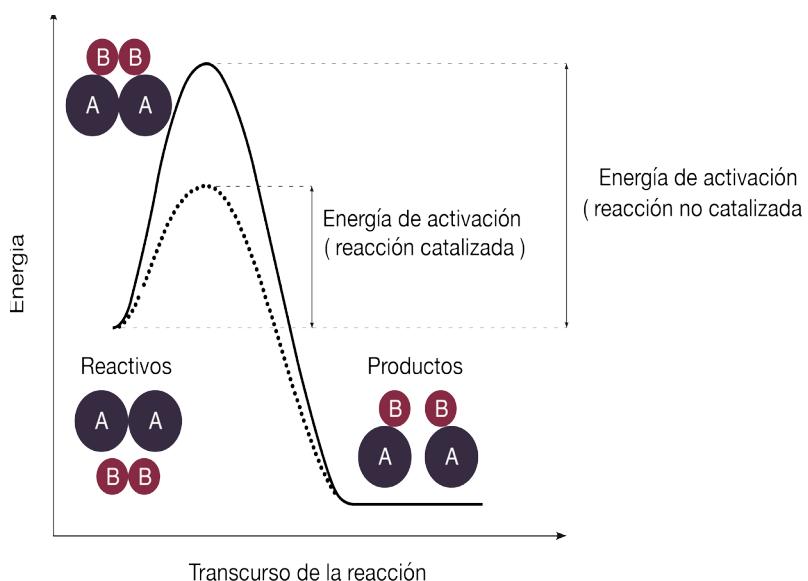


Figura 12.3. Energía de activación en reacciones catalizadas y no catalizadas.

De entre todos los tipos de catalizadores, los metales (Fe, Co, Ni, Pt, Cr, Mn, W, Ag, Cu, etc.), óxidos metálicos (Al_2O_3 , Cr_2O_3 , V_2O_5 , ZnO , NiO , Fe_2O_3 , etc.), ácidos (H_3PO_4 , H_2SO_4 , etc.) y bases (NaOH , CaO , SrO , BaO , Na_2SiO_3 , etc.) son los más utilizados (Chorkendorff y Niemantsverdriet, 2003; Fechete et al., 2012). En reacciones homogéneas, el catalizador se suele disolver antes de mezclarse con los reactivos para poder llevar a cabo la reacción en una única fase. Por otro lado, en muchas reacciones heterogéneas es conveniente que los catalizadores se encuentren embebidos dentro de un soporte poroso para evitar problemas de sinterización y/o mejorar la selectividad del proceso. A estos catalizadores se les conoce como catalizadores soportados. Los soportes más comunes son el gel de sílice (SiO_2), la alúmina (Al_2O_3) y el carbón activo (Hirano, 2015).

12.2.3. Inconvenientes de la catálisis

La catálisis presenta grandes ventajas respecto a las reacciones químicas no catalizadas. No obstante, algunas reacciones químicas, a pesar de estar catalizadas, requieren elevadas temperaturas de operación. Estas altas temperaturas, además de incrementar los costes del proceso, pueden dar lugar a reacciones secundarias indeseadas. Por lo que el rendimiento de la reacción disminuye, haciéndose necesario el consumo de mayor cantidad de reactivos. Estas desventajas se traducen en un aumento del coste del proceso que dificulta su aplicabilidad industrial. Para evitar algunos de estos inconvenientes, en los años 80 se empezó a considerar la utilización de otras fuentes de calor que fuesen más eficientes, encontrándose entre las de mayor éxito la radiación microondas.

12.3. Calentamiento con microondas

Las microondas son una forma de radiación electromagnética situada entre las frecuencias de radio e infrarrojos, es decir, entre 300 MHz y 300 GHz (Kustov y Sinev, 2010; Wang y Wang, 2016). Sin embargo, debido a la legislación vigente, tanto los microondas industriales como domésticos solo pueden utilizarse a 915 MHz, 2.45 GHz y 5.85 GHz, para evitar interferencias con las frecuencias empleadas en sistemas de telecomunicaciones (Durka et al., 2009).

El uso de la radiación microondas como método de calentamiento presenta ciertas ventajas frente a los métodos convencionales (Durka et al., 2009; Fidalgo et al., 2010; Menéndez et al., 2010). Entre ellas se pueden destacar: i) es un calentamiento indirecto, ii) la potencia se puede suministrar instantáneamente, iii) la velocidad de calentamiento es alta, iv) permite calentar los materiales de forma selectiva, v) se pueden emplear equipos más pequeños y vi) contribuye a reducir costes del proceso. Estas ventajas han hecho que el uso de la radiación microondas como método de calentamiento haya sido un tema de gran interés científico desde los años 80 (Xunli et al., 2006). De hecho, a nivel de laboratorio se utiliza en un gran número de campos de estudio como la síntesis orgánica, la bioquímica, la química analítica, el tratamiento de residuos, el procesado de materiales, etc. (Fidalgo et al., 2008; S. Horikoshi y Serpone, 2014).

12.3.1. Características generales del calentamiento con microondas

Uno de los fundamentos principales de los dispositivos microondas es que la energía eléctrica se convierte en radiación electromagnética (Hessel et al., 2013). Esta energía electromagnética es la que interacciona directamente con el material. Tal como se muestra en la Figura 12.4., cuando un material se expone a la radiación electromagnética, las ondas pueden reflejarse en su superficie si se trata de un material altamente conductor, pueden atravesar el material si éste es aislante o pueden ser absorbidas si es un material dieléctrico (Durka et al., 2009; Menéndez et al., 2010; Wang y Wang, 2016). En ese último caso, es decir, cuando el material absorbe la radiación microondas, es cuando se produce el calentamiento del mismo (Stiegman, 2015; Zhang y Hayward, 2006). Esto se debe a que, en el rango de frecuencia de la radiación microondas, se producen vibraciones de las moléculas (polarización dieléctrica). Estas vibraciones generan calor en el interior del material debido a la fricción entre las moléculas.

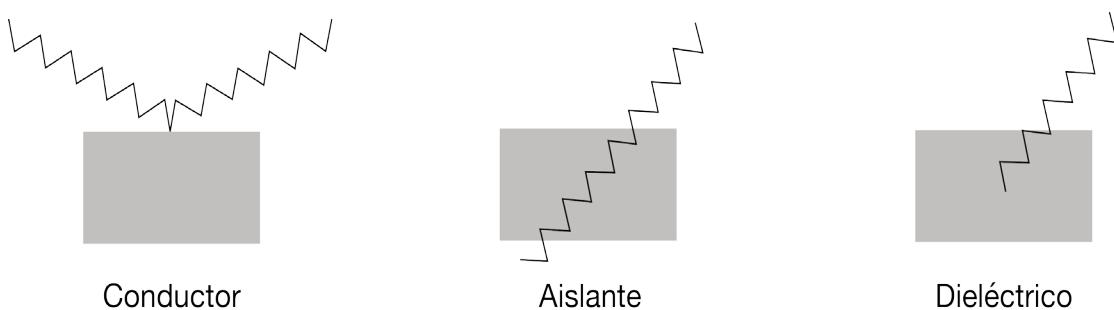


Figura 12.4. Comportamiento de los materiales frente a la radiación microondas.

El empleo de la radiación microondas en una reacción química implica que al menos uno de los compuestos del sistema absorba microondas (Durka et al., 2009). La capacidad de absorber de un material se define a través de sus propiedades dieléctricas. Las propiedades dieléctricas de los materiales dependen de su composición y de sus propiedades físico-químicas (Horikoshi y Serpone, 2014; Kustov, 2015; Zhang y Hayward, 2006). De entre ellas se puede destacar la constante dieléctrica (ϵ') y el factor de pérdida dieléctrica (ϵ'') (Durka et al., 2009; S. Horikoshi y Serpone, 2014; Kustov y Sinev, 2010; Menéndez et al., 2010; Stiegman, 2015; Zhang y Hayward, 2006).

La constante dieléctrica es la característica que determina la capacidad de un material de reflejar, transmitir o absorber la energía proporcionada por un determinado campo eléctrico (Wang y Wang, 2016), mientras que el factor de pérdida mide la cantidad de energía del campo eléctrico que se pierde (Durka et al., 2009). Esta pérdida está relacionada con la forma en que la energía del campo es absorbida por un material y convertida en calor cuando pasa a través de éste (Zhang y Hayward, 2006). Por tanto, un material con un alto factor de pérdida absorberá más energía electromagnética y, por tanto, se calentará (Stiegman, 2015). A la hora de aplicar el calentamiento con microondas también es necesario considerar que las propiedades dieléctricas de un material pueden cambiar al variar la temperatura (Zhang y Hayward, 2006).

La eficiencia del calentamiento microondas no solo depende de las propiedades del material sino también de la frecuencia de la radiación y del campo eléctrico generado (Stiegman, 2015; Zhang y Hayward, 2006), por lo que estas variables también se deberán considerar al utilizar la radiación microondas.

Otro factor a tener en cuenta es el tamaño de la muestra, ya que la radiación penetra en el interior del material únicamente hasta una distancia determinada (Zhang y Hayward, 2006). La distancia depende de la longitud de onda utilizada y de las propiedades dieléctricas del material. Por tanto, es posible que algunos materiales que reflejan la radiación, la absorban si su tamaño de partícula es suficientemente pequeño, como ocurre en el caso de los nano-materiales (Durka et al., 2009).

Por otro lado, el calentamiento microondas no es completamente uniforme, sino que se pueden formar puntos calientes en determinadas zonas del material (Fidalgo et al., 2008; Menéndez et al., 2011; Wang y Wang, 2016). Estos puntos calientes pueden producirse debido a diferencias en las propiedades dieléctricas de los materiales a calentar o por heterogeneidades en el material (Zhang et al., 1999). Este hecho es considerado en algunos procesos como un inconveniente (Horikoshi y Serpone, 2014), mientras que en otros puede resultar de gran interés si se consigue controlar su aparición (Menéndez et al., 2010).

12.3.2. Efectos positivos del calentamiento con microondas en procesos catalíticos

En general, el uso de la radiación microondas como método de calentamiento en procesos catalíticos aumenta significativamente la selectividad, la conversión y la velocidad de las reacciones químicas, y reduce considerablemente el tiempo necesario para que se produzca dicha reacción (Zhang et al., 2003). Estas ventajas reducen los costes del proceso, haciendo a la tecnología microondas muy interesante desde el punto de vista de su aplicabilidad industrial. Se puede considerar que estos efectos (mejora de la selectividad y reducción de tiempo y costes) se deben, principalmente, al calentamiento selectivo y a la formación de puntos calientes que se producen al aplicar la radiación microondas como método de calentamiento (Durka et al., 2009).

Calentamiento selectivo

En el caso de las reacciones catalíticas heterogéneas, el motivo de utilizar la radiación microondas se debe principalmente a las diferencias que existen entre las propiedades dieléctricas de los reactivos que forman parte de la reacción y del catalizador (Durka et al., 2009; Horikoshi y Serpone, 2014). Como se ha comentado anteriormente, la cantidad de energía microondas absorbida por un material depende de sus propiedades dieléctricas y del campo electromagnético aplicado. Materiales que tienen pérdidas dieléctricas elevadas, absorben mayor cantidad de radiación microondas. Por tanto, en un sistema catalítico, si el catalizador presenta mayor pérdida dieléctrica que los reactivos, será el catalizador el que absorba mayor cantidad de energía microondas.

Esta energía electromagnética se convierte directamente en calor dentro del material, aumentando rápidamente la temperatura del catalizador, mientras que los reactivos y productos no se ven afectados por la radiación microondas. Es decir, se consigue lo que se conoce como calentamiento selectivo (Stiegman, 2015; Zhang y Hayward, 2006). En comparación con los métodos de calentamiento convencionales, este tipo de calentamiento reduce el tiempo necesario para llevar a cabo la reacción, por lo que se produce un gran ahorro energético y, por ende, los costes del proceso disminuyen (Durka et al., 2009).

En el caso de la catálisis homogénea, el calentamiento selectivo se debe a las diferencias de las propiedades dieléctricas de los compuestos que forman parte de la reacción (reactivos y catalizador) (Durka et al., 2009). Dado que todos los compuestos están mezclados homogéneamente, el calentamiento selectivo permite obtener conversiones completas en menos tiempo que los métodos convencionales (Fidalgo et al., 2008; Vyas et al., 2010). Por lo que la radiación microondas se plantea como una interesante ruta para poder llevar a cabo la catálisis homogénea de un modo más rápido y económico.

Formación de puntos calientes

En las reacciones catalíticas heterogéneas, donde se utilizan catalizadores soportados, también pueden existir diferencias entre las propiedades dieléctricas del catalizador y del soporte. Si el catalizador presenta mayor factor de pérdida dieléctrica, entonces se calentará más que el soporte. Estos puntos de mayor temperatura se conocen como puntos calientes (Durka et al., 2009). Si el catalizador presenta un factor de pérdida dieléctrica bajo, como ocurre con algunos metales, entonces no absorbe las microondas sino que las refleja.

Por lo que, para que se formen los puntos calientes, es necesario utilizar un soporte que sí absorba microondas. De este modo, éste se calienta y, a su vez, calienta el catalizador debido a fenómenos de transmisión de calor (Hessel et al., 2013). Otro método para provocar la formación de puntos calientes cuando el catalizador refleja la radiación microondas es el empleo de catalizadores metálicos con tamaño de partícula nano-métrica. Recientemente se ha demostrado que la radiación microondas es capaz de penetrar en estas partículas creando puntos calientes (Bo et al., 2008). Algunos ejemplos de este tipo de catalizadores son nano-NiO₂, Cu/GAC, y CuO_x-Al₂O₃ (Fechete et al., 2012).

La formación de los puntos calientes es de gran importancia en las reacciones catalíticas heterogéneas, ya que, generalmente, cuando los reactivos alcanzan el punto caliente del catalizador, reaccionan (ver Figura 1.2). Tras la reacción, los productos se alejan del catalizador desplazándose a una zona del sistema que está a una temperatura muy inferior, evitando que se produzcan reacciones secundarias indeseadas (Mutyal et al., 2010). Esto permite aumentar el rendimiento del producto deseado en una multitud de reacciones, con el consiguiente ahorro de reactivos y costes. En las reacciones homogéneas, dado que se trata de un sistema monofásico, no se suele producir la formación de puntos calientes (Durka et al., 2009).

En base a lo mencionado anteriormente, se puede decir que conocer las propiedades dieléctricas de los materiales a calentar (combinación reactivos-catalizador) es fundamental para poder determinar si éste puede o no absorber la energía microondas y saber así, cómo se comportará durante la reacción catalítica. A modo de ejemplo, en la Tabla 12.3 se muestran las propiedades dieléctricas de algunos materiales utilizados como catalizadores o soportes de catalizadores.

Tabla 12.3. Propiedades dieléctricas de catalizadores y soportes de catalizadores medidas a 25°C.

Material	Factor de pérdida dieléctrica	Referencia
Dióxido de titanio (TiO ₂)	0.25	(Durka et al., 2009)
Óxido de Zinc (ZnO)	3	(Durka et al., 2009)
Paladio (Pd)	14	(Rakić et al., 1998)
Níquel (Ni)	13	(Rao y Smakula, 1965)
Carbón (C)	6	(Beneroso et al., 2016)

12.4. Ejemplos de reacciones catalíticas mejoradas con microondas

El calentamiento con microondas se aplica a un gran número de procesos catalíticos, ya sea a escala industrial o a escala de laboratorio. Entre ellos se puede destacar la síntesis orgánica, la eliminación de contaminantes en efluentes sólidos, líquidos y gaseosos, tratamiento de residuos, en el procesado de minerales, reacciones de oxidación, producción de combustibles, etc. (Horikoshi y Serpone, 2014; Jones et al., 2002; Kustov y Sinev, 2010; Zhang y Hayward, 2006).

En el presente capítulo se han seleccionados tres campos de estudio diversos para mostrar la versatilidad e importancia de llevar a cabo las reacciones catalíticas mediante calentamiento con microondas. Las aplicaciones seleccionadas son: tratamiento de aguas residuales, eliminación de óxidos de nitrógeno y azufre y producción de biodiesel.

12.4.1. Tratamiento de aguas residuales

Las aguas residuales se generan tanto en los procesos industriales como a nivel doméstico. Suelen estar contaminadas por grasas, surfactantes, materia orgánica, tintas, residuos industriales, herbicidas y plaguicidas, sustancias tóxicas, etc. (Horikoshi et al., 2015a; Wang y Wang, 2016). Estos compuestos son dañinos para el ser humano y el medio ambiente, por lo que, antes de ser devueltas a la naturaleza, se han de depurar. Para ello, generalmente, pasan por estaciones depuradoras donde se les aplica el tratamiento más adecuado para eliminar los contaminantes que contienen. Estos tratamientos incluyen diversos procesos como la degradación catalítica, reacciones de oxidación, proceso foto-Fenton, fotólisis, etc. (Horikoshi y Serpone, 2015b; Wang y Wang, 2016). El uso de un proceso u otro depende del tipo de contaminante a eliminar, y su eficiencia varía en función del método empleado.

En los últimos años se ha demostrado que el uso de la tecnología microondas como método de calentamiento puede mejorar algunos de estos procesos. Por este motivo, existen numerosos estudios sobre la eliminación de contaminantes en aguas residuales mediante radiación microondas (Horikoshi y Serpone, 2015a; Wang y Wang, 2016). En un gran número de ellos se utiliza un catalizador metálico soportado sobre un material carbonoso.

El carbón, debido a su gran capacidad de absorber microondas, propicia la aparición de puntos calientes (Jones et al., 2002; Menéndez et al., 2010). Estos puntos calientes aumentan la temperatura del metal, donde se inicia la reacción catalítica. El material carbonoso generalmente se puede regenerar y, además, se puede utilizar en medios alcalinos (Ma et al., 2013), por lo que el uso de la radiación microondas junto a materiales carbonosos fue un gran avance en los procesos de tratamiento de aguas, ya que todas las ventajas de este sistema hacen posible su utilización a escala industrial.

No obstante, este método es altamente eficaz solo con concentraciones de contaminantes elevadas. Los puntos calientes suelen ser de corta duración, por lo que si la concentración de contaminante es baja, éste no tiene tiempo suficiente para alcanzar los puntos calientes. Por este motivo, la eficiencia del calentamiento microondas en el tratamiento de aguas, cuando se utiliza material carbonoso como catalizador, depende de la concentración del contaminante (Wang y Wang, 2016).

Para evitar este problema, en lugar de utilizar metales, se pueden añadir óxidos metálicos a la estructura carbonosa o llevar a cabo reacciones catalíticas de oxidación (Wang y Wang, 2016). En la Tabla 12.4 se muestran algunos ejemplos de procesos de eliminación de contaminantes en aguas residuales mediante reacciones catalíticas mejoradas con microondas.

Tabla 12.4. Eliminación de contaminantes en aguas residuales mediante reacciones catalíticas mejoradas con microondas (Wang y Wang, 2016).

Contaminante en el agua residual	Catalizador	Condiciones de la reacción	Rendimiento (%)	Referencia
Naranja de metileno	Carbón activo	8 min	98	(Xu et al., 2014)
Surfactante	Carbón activo	2 min	97	(Zhang et al., 2011)
Residuos petrolíferos	Carbón activo grafitizado	30 min	91	(Sun et al., 2008)
Fenol	Nano - Ni/ZnO	5 min	98	(Ahmed et al., 2014)

Otro proceso de eliminación de contaminantes en aguas que se ha empezado a estudiar en los últimos años es la fotocatálisis inducida por microondas (Horikoshi y Serpone, 2015b). El uso de la radiación microondas elimina o minimiza algunos de los problemas que presenta la utilización de la fotocatálisis convencional: baja adsorción del contaminante en el catalizador, baja penetración de la radiación ultravioleta en aguas turbias y la necesidad de introducir oxígeno como agente degradante (Horikoshi y Serpone, 2015a). Estas ventajas que ofrece la radiación microondas se debe a que ésta mejora la fotoactividad de los fotocatalizadores debido a los efectos polarizantes que produce en él (Wang y Wang, 2016). Las microondas penetran en el fotocatalizador haciendo vibrar sus moléculas. Esto promueve la transición de electrones excitados hasta la superficie del fotocatalizador donde se produce la fotocatálisis (Wang y Wang, 2016).

12.4.2. Eliminación de óxidos de nitrógeno y azufre de efluentes gaseosos

Los óxidos de nitrógeno (NO_x) y el dióxido de azufre (SO_2) son contaminantes emitidos por efluentes gaseosos generados en diversos procesos industriales, principalmente en la etapa de combustión para la generación de energía (Ma et al., 2013). Estos compuestos afectan directamente a la salud humana y al medio ambiente (Hirano, 2015). Por tanto, el tratamiento de estos efluentes gaseosos es imprescindible para poder emitirlos a la atmósfera. De entre los distintos métodos de tratamiento que es posible utilizar, la catálisis ha demostrado ser uno de los más efectivos (Ma et al., 2013; Pantazis et al., 2007).

En el caso de la eliminación de óxidos de nitrógeno a nivel industrial, se emplea la reducción catalítica selectiva (SCR) (Kong y Cha, 1996; Wei et al., 2011). Este método se basa en la reducción de los óxidos de nitrógeno con amoniaco en presencia de un exceso de oxígeno y un catalizador que los transforma en sustancias inocuas como agua y nitrógeno. Se pueden utilizar catalizadores de distinta naturaleza, aunque a nivel industrial el más utilizado es el dióxido de titanio con trazas de óxido de vanadio y óxido de tungsteno. También se ha estudiado la posibilidad de utilizar óxidos metálicos soportados sobre zeolitas o carbón activo (Ma et al., 2013; Wei et al., 2011). El SCR es un proceso eficaz que permite eliminar los óxidos de nitrógeno de manera selectiva y económica (Ma et al., 2013).

No obstante, lo más frecuente es que la corriente gaseosa a tratar contenga también compuestos sulfurados (Pantazis et al., 2007). En este caso, el uso de amoníaco puede generar la aparición de más compuestos sulfurados contaminantes. Estos compuestos, además, pueden envenenar y contaminar el catalizador. Por lo tanto, es necesario situar una etapa de eliminación de dióxido de azufre y derivados previa a la etapa de tratamiento de los óxidos de nitrógeno. De este modo se disminuye el riesgo de envenenamiento del catalizador y se aumenta su vida útil. No obstante, este proceso es complejo y costoso (Ma et al., 2013), lo que ha provocado la necesidad de desarrollar nuevos procesos efectivos y respetuosos con el medio ambiente que permitan llevar a cabo la desulfuración y desnitrificación de forma simultánea (Ma et al., 2013).

Una de las tecnologías que más ha llamado la atención en los últimos años es la utilización de carbón activo irradiado con microondas (Ma et al., 2013), a pesar de presentar un gran inconveniente. Las reacciones de desulfuración y desnitrificación requieren temperaturas superiores a 530 °C (Ma et al., 2013), lo que genera una gran pérdida de carbón activo. No obstante, las ventajas que presenta el uso de la radiación microondas han hecho que se busquen alternativas al carbón activo que sean compatibles con el empleo de la radiación microondas como es el caso de utilizar catalizadores.

El uso de la radiación microondas cuando se emplean catalizadores permite llevar a cabo las reacciones de eliminación de SO₂ y NO_x a baja temperatura, consiguiendo eficiencias por encima del 90 % (Ma et al., 2013). Esto se debe a que los catalizadores usados se calientan rápidamente, de modo que los compuestos contaminantes se combinan con el catalizador formando complejos intermedios con menor energía de activación. Esto permite llevar a cabo la reacción a una temperatura inferior (Ma et al., 2013). Al disminuir la temperatura se reduce el consumo del carbón y, por tanto, se hace aplicable a nivel industrial.

12.4.3. Producción de biodiesel

El biodiesel es un combustible que se obtiene a partir de materias primas renovables como aceites vegetales o grasas animales (Abbaszaadeh et al., 2012; Long et al., 2014). El método de obtención más utilizado es a través de una reacción de transesterificación mediante la cual los aceites se convierten en biodiesel (Eevera et al., 2009; Leung et al., 2010; Martinez-Guerra y Gude, 2014). Para que esta reacción transcurra a una velocidad adecuada es necesaria la presencia de un catalizador (Eevera et al., 2009; Leung et al., 2010).

La transesterificación catalítica homogénea (Figura 12.5) es el proceso más utilizado ya que proporciona mejores rendimientos y da lugar a un diésel de mayor calidad (Martinez-Guerra y Gude, 2014). Sin embargo, este proceso presenta ciertos inconvenientes asociados al elevado consumo energético, a la generación de grandes cantidades de aguas residuales y a los costes de la recuperación del catalizador que, además, puede provocar reacciones de saponificación indeseadas (Long et al., 2014; Lourinho y Brito, 2015). Estos inconvenientes han dado lugar a la aparición de nuevos procesos.

Entre las nuevas técnicas se encuentra la utilización de catalizadores heterogéneos que facilitan la separación del biodiesel y la recuperación del catalizador, generan menos aguas residuales y reducen las reacciones de saponificación (Khemthong et al., 2012; Long et al., 2014; Santacesaria et al., 2012).

Por tanto, cambiar el tipo de reacción catalítica disminuye considerablemente los costes de producción (Abbaszaadeh et al., 2012). No obstante, la reacción heterogénea tiene lugar en un sistema trifásico, con una fase sólida (catalizador) y dos fases líquidas (reactivos: el aceite precursor y un alcohol) (Martinez-Guerra y Gude, 2014). Esta mezcla de reactivos es heterogénea y puede producir problemas de difusión que disminuyen la velocidad de la reacción de transesterificación (Leung et al., 2010). Este inconveniente supone un gran obstáculo para poder implementar estos procesos a escala industrial, por lo que se hace necesaria la utilización de nuevas tecnologías (Lourinho y Brito, 2015).

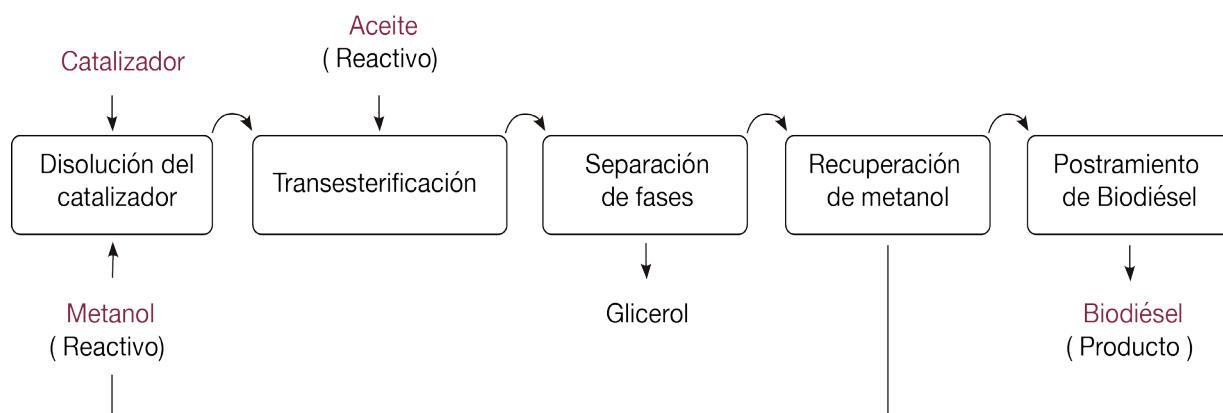


Figura 12.5. Proceso clásico de la transesterificación catalítica homogénea para la obtención de biodiesel.

Una de las tecnologías más estudiadas para poder producir biodiesel de forma más económica y respetuosa con el medio ambiente es la radiación microondas. Entre sus ventajas se puede destacar: i) incrementa la velocidad de reacción (Long et al., 2014), ii) es más eficiente que los métodos de calentamiento convencionales (Lin et al., 2013) y iii) es fácilmente escalable (Wahidin et al., 2014).

En la producción de biodiesel, la radiación microondas calienta selectivamente las moléculas polares de la mezcla de reactivos, generando puntos calientes localizados (Long et al., 2014). Estos puntos calientes proporcionan a las moléculas la energía necesaria para que se produzca la reacción de transesterificación. Por tanto, mediante este método se mejora la eficiencia de la conversión de los aceites en biodiesel.

Por otro lado, el uso de la radiación microondas permite calentar la mezcla líquida de reactivos de forma homogénea, sin necesidad de calentar el recipiente que la contiene (Wahidin et al., 2014). De este modo se consigue que el calentamiento se produzca más rápidamente, aumentando la velocidad de reacción. Por tanto, el proceso es unas 1000 veces más rápido que el método de calentamiento convencional (Martinez-Guerra y Gude, 2014).

La composición del biodiesel obtenido y el rendimiento del proceso dependen de la composición del aceite precursor, del ratio molar entre los reactivos (aceites y alcohol), de la cantidad y tipo de catalizador utilizado, de la potencia microondas, del tiempo y temperatura de operación, etc. (Leung et al., 2010). Debido al gran número de variables que juegan un papel fundamental en la producción de biodiesel y que el uso del calentamiento con microondas en este proceso es un método novedoso, en los últimos años han aparecido un gran número de estudios en este campo (Tabla 12.5).

Aunque en cada uno de los estudios se utilizan distintos tipos de aceites, tipos y concentraciones de catalizadores, potencia de microondas, temperatura, tiempos, etc., de forma general se puede decir que el uso de la radiación microondas en la reacción catalítica de transesterificación para la obtención de biodiesel permite obtener rendimientos superiores al 90 % en cuestión de pocos minutos (Lin et al., 2013; Long et al., 2014; Martinez-Guerra y Gude, 2014; Wahidin et al., 2014).

Tabla 12.5. Procesos de obtención de biodiesel mediante reacciones catalíticas mejoradas con microondas.

Aceite Precursor	Alcohol	Catalizador	Condiciones de la reacción	Rendimiento (%)	Referencia
Aceite palma	Metanol	CaO	4 min	97	(Khemthong et al., 2012)
Aceite de colza	Metanol	Na ₂ SiO ₃	5 min	96	(Long et al., 2014)
Aceite vegetal usado	Metanol	BaO	2 min	91	(Martinez et al., 2014)
Microalgas	Metanol + Hexano	NaOH	65 °C, 5 min	86	(Wahidin et al., 2014)
Soja	Metanol	(MorMeA)(Br) + NaOH	70 °C, 6 min	99	(Lin et al., 2013)

12.5. Conclusiones

La mejora en las reacciones catalíticas cuando se emplea la radiación microondas como método de calentamiento se debe, principalmente, al calentamiento selectivo y la formación de puntos calientes. Para que estos dos fenómenos se den de forma apropiada, es necesario conocer las propiedades dieléctricas de los materiales empleados en la reacción química: reactivos, catalizador y, cuando corresponda, el soporte del catalizador.

El uso del calentamiento microondas en reacciones catalíticas, ya sean homogéneas o heterogéneas, produce el calentamiento selectivo del catalizador dejando los reactivos a menor temperatura. Esta diferencia de temperatura produce una mejora en la selectividad de las reacciones químicas. Los catalizadores soportados también se pueden calentar selectivamente de modo que la temperatura del compuesto catalizador sea diferente a la del soporte. Esto implica que la temperatura en los puntos reactivos sea mayor (puntos calientes), aumentando la velocidad de reacción. En todos los casos, se consigue disminuir el tiempo de reacción y aumentar la selectividad de la reacción. Esto se traduce en un ahorro energético y en un menor consumo de reactivos. En definitiva, en un ahorro de costes.

Bibliografía Citada

- Abbaszaadeh, A., Ghobadian, B., Omidkhah, M. R., y Najafi, G. (2012). Current biodiesel production technologies: A comparative review. *Energy Conversion and Management*, 63, 138-148.
- Ahmed, A. B., Jibril, B., Danwittayakul, S., y Dutta, J. (2014). Microwave-enhanced degradation of phenol over Ni-loaded ZnO nanorods catalyst. *Applied Catalysis B: Environmental*, 156-157, 456-465.
- Astruc, D. (2007). Introduction to Catalysis Organometallic Chemistry and Catalysis pp. 351 - 355: Springer Berlin Heidelberg.
- Baghbanzadeh, M., Carbone, L., Cozzoli, P. D., y Kappe, C. O. (2011). Microwave-assisted synthesis of colloidal inorganic nanocrystals. *Angewandte Chemie - International Edition*, 50 (48), 11312-11359.
- Bartholomew, C. H., y Farrauto, R. J. (1997). Fundamentals of industrial catalytic processes (R. J. Farrauto Ed.).
- Beneroso, D., Albero-Ortiz, A., Monzó-Cabrera, J., Díaz-Morcillo, A., Arenillas, A., y Menéndez, J. A. (2016). Dielectric characterization of biodegradable wastes during pyrolysis. *Fuel*, 172, 146-152.
- Bo, L. L., Zhang, Y. B., Quan, X., y Zhao, B. (2008). Microwave assisted catalytic oxidation of p-nitrophenol in aqueous solution using carbon-supported copper catalyst. *Journal of Hazardous Materials*, 153 (3), 1201-1206.
- Chorkendorff, I., y Niemantsverdriet, J. W. (2003). Concepts of modern catalysis and kinetics.
- Durka, T., van Gerven, T., y Stankiewicz, A. (2009). Microwaves in heterogeneous gas-phase catalysis: Experimental and numerical approaches. *Chemical Engineering and Technology*, 32 (9), 1301-1312.
- Evera, T., Rajendran, K., y Saradha, S. (2009). Biodiesel production process optimization and characterization to assess the suitability of the product for varied environmental conditions. *Renewable Energy*, 34 (3), 762-765.
- Fechete, I., Wang, Y., y Védrine, J. C. (2012). The past, present and future of heterogeneous catalysis. *Catalysis Today*, 189 (1), 2-27.
- Fidalgo, B., Arenillas, A., y Menéndez, J. A. (2010). Influence of porosity and surface groups on the catalytic activity of carbon materials for the microwave-assisted CO₂ reforming of CH₄. *Fuel*, 89 (12), 4002-4007.
- Fidalgo, B., Domínguez, A., Pis, J. J., y Menéndez, J. A. (2008). Microwave-assisted dry reforming of methane. *International Journal of Hydrogen Energy*, 33 (16), 4337-4344.
- Hessel, V., Cravotto, G., Fitzpatrick, P., Patil, B. S., Lang, J., y Bonrath, W. (2013). Industrial applications of plasma, microwave and ultrasound techniques: Nitrogen-fixation and hydrogenation reactions. *Chemical Engineering and Processing: Process Intensification*, 71, 19-30.
- Hirano, T. (2015). Oxidative and Reductive Catalysts for Environmental Purification Using Microwaves. *Microwaves in Catalysis* pp. 355-368.
- Horikoshi, S., y Serpone, N. (2014). Role of microwaves in heterogeneous catalytic systems. *Catalysis Science and Technology*, 4 (5), 1197 - 1210.
- Horikoshi, S., y Serpone, N. (2015a). Microwave-/Photo-Driven Photocatalytic Treatment of Wastewaters. *Microwaves in Catalysis* pp. 369-392.

- Horikoshi, S., y Serpone, N. (2015b). Preparation of Heterogeneous Catalysts by a Microwave Selective Heating Method Microwaves in Catalysis pp. 77-108.
- Jones, D. A., Lelyveld, T. P., Mavrofidis, S. D., Kingman, S. W., y Miles, N. J. (2002). Microwave heating applications in environmental engineering - A review. Resources, Conservation and Recycling, 34 (2), 75-90.
- Khemthong, P., Luadthong, C., Nualpaeng, W., Changsuwan, P., Tongprem, P., Viriya-Empikul, N., y Faungnawakij, K. (2012). Industrial eggshell wastes as the heterogeneous catalysts for microwave-assisted biodiesel production. Catalysis Today, 190 (1), 112-116.
- Kong, Y., y Cha, C. Y. (1996). NO_x adsorption on char in presence of oxygen and moisture. Carbon, 34 (8), 1027-1033.
- Kustov, L. M. (2015). Microwave-Stimulated Oil and Gas Processing Microwaves in Catalysis (283-300).
- Kustov, L. M., y Sinev, I. M. (2010). Microwave activation of catalysts and catalytic processes. Russian Journal of Physical Chemistry A, 84 (10), 1676-1694.
- Leung, D. Y. C., Wu, X., y Leung, M. K. H. (2010). A review on biodiesel production using catalyzed transesterification. Applied Energy, 87 (4), 1083-1095.
- Lin, Y.-C., Yang, P.-M., Chen, S.-C., Tu, Y.-T., y Lin, J.-F. (2013). Biodiesel production assisted by 4-allyl-4-methylmorpholin-4-ium bromine ionic liquid and a microwave heating system. Applied Thermal Engineering, 61 (2), 570-576.
- Long, Y.-D., Fang, Z., Su, T.-C., y Yang, Q. (2014). Co-production of biodiesel and hydrogen from rapeseed and Jatropha oils with sodium silicate and Ni catalysts. Applied Energy, 113, 1819-1825.
- Lourinho, G., y Brito, P. (2015). Advanced biodiesel production technologies: novel developments. Reviews in Environmental Science and Biotechnology, 14 (2), 287-316.
- Ma, S. C., Ma, J. X., Jin, X., y Yao, J. J. (2013). Experimental study on simultaneous removal of SO₂ and NO_x using activated carbon under microwave irradiation. Kung Cheng Je Wu Li Hsueh Pao/Journal of Engineering Thermophysics, 34 (1), 26 - 30.
- Ma, S. C., Yao, J., Ma, X., Gao, L., y Guo, M. (2013). Removal of SO₂ and NO_x Using Microwave Swing Adsorption over Activated Carbon Carried Catalyst. Chemical Engineering and Technology, 36 (7), 1217-1224.
- Martinez-Guerra, E., y Gude, V. G. (2014). Transesterification of used vegetable oil catalyzed by barium oxide under simultaneous microwave and ultrasound irradiations. Energy Conversion and Management, 88, 633-640.
- Menéndez, J. A., Arenillas, A., Fidalgo, B., Fernández, Y., Zubizarreta, L., Calvo, E. G., y Bermúdez, J. M. (2010). Microwave heating processes involving carbon materials. Fuel Processing Technology, 91 (1), 1-8.
- Menéndez, J. A., Juárez-Pérez, E. J., Ruisánchez, E., Bermúdez, J. M., y Arenillas, A. (2011). Ball lightning plasma and plasma arc formation during the microwave heating of carbons. Carbon, 49 (1), 346-349.
- Miklavc, A. (2005). Strong Acceleration of Chemical Reactions Arising Through the Effects of Rotational Excitation of Reagents on Collision Geometry. In A. Lagana y G. Lendvay (Eds.), Theory of Chemical Reaction Dynamics Vol. 145, 305-328.

- Mutyala, S., Fairbridge, C., Paré, J. R. J., Bélanger, J. M. R., Ng, S., y Hawkins, R. (2010). Microwave applications to oil sands and petroleum: A review. *Fuel Processing Technology*, 91 (2), 127-135.
- Pantazis, C. C., Petrakis, D. E., y Pomonis, P. J. (2007). Simultaneous and/or separate SO₂/NO reduction by CO over high surface area Cu/Ce containing mesoporous silica. *Applied Catalysis B: Environmental*, 77 (1-2), 66-72.
- Rakić, A. D., Djurišić, A. B., Elazar, J. M., y Majewski, M. L. (1998). Optical properties of metallic films for vertical-cavity optoelectronic devices. *Applied Optics*, 37 (22), 5271-5283.
- Rao, K. V., y Smakula, A. (1965). Dielectric properties of cobalt oxide, nickel oxide, and their mixed crystals. *Journal of Applied Physics*, 36 (6), 2031-2038.
- Santacesaria, E., Vicente, G. M., Di Serio, M., y Tesser, R. (2012). Main technologies in biodiesel production: State of the art and future challenges. *Catalysis Today*, 195 (1), 2-13.
- Stiegman, A. E. (2015). Loss Mechanisms and Microwave-Specific Effects in Heterogeneous Catalysis. *Microwaves in Catalysis*. 29-48.
- Sun, Y., Zhang, Y., y Quan, X. (2008). Treatment of petroleum refinery wastewater by microwave-assisted catalytic wet air oxidation under low temperature and low pressure. *Separation and Purification Technology*, 62 (3), 565-570.
- Vyas, A. P., Verma, J. L., y Subrahmanyam, N. (2010). A review on FAME production processes. *Fuel*, 89 (1), 1-9.
- Wahidin, S., Idris, A., y Shaleh, S. R. M. (2014). Rapid biodiesel production using wet microalgae via microwave irradiation. *Energy Conversion and Management*, 84, 227-233.
- Wang, N., y Wang, P. (2016). Study and application status of microwave in organic wastewater treatment – A review. *Chemical Engineering Journal*, 283, 193-214.
- Wang, S., Wang, J., Zhu, X., Wang, J., Terasaki, O., y Wan, Y. (2016). Size-control growth of thermally stable Au nanoparticles encapsulated within ordered mesoporous carbon framework. *Chinese Journal of Catalysis*, 37 (1), 61-72.
- Wei, Z. S., Zeng, G. H., Xie, Z. R., Ma, C. Y., Liu, X. H., Sun, J. L., y Liu, L. H. (2011). Microwave catalytic NO_x and SO₂ removal using FeCu/zeolite as catalyst. *Fuel*, 90 (4), 1599-1603.
- Xu, D., Cheng, F., Zhang, Y., y Song, Z. (2014). Degradation of Methyl Orange in Aqueous Solution by Microwave Irradiation in the Presence of Granular-Activated Carbon. *Water, Air, y Soil Pollution*, 225 (6), 1-7.
- Zhang, X., y Hayward, D. O. (2006). Applications of microwave dielectric heating in environment-related heterogeneous gas-phase catalytic systems. *Inorganica Chimica Acta*, 359 (11), 3421 - 3433.
- Zhang, X., Hayward, D. O., y Mingos, D. M. P. (2003). Effects of microwave dielectric heating on heterogeneous catalysis. *Catalysis Letters*, 88 (1-2), 33-38.
- Zhang, X., O. Hayward, D., y Michael P. Mingos, D. (1999). Apparent equilibrium shifts and hot-spot formation for catalytic reactions induced by microwave dielectric heating. *Chemical Communications*, (11), 975-976.
- Zhang, Z., Xu, D., Shen, M., Wu, D., Chen, Z., Ji, X., Xu, Y. (2011). Degradation of surfactant wastewater under microwave irradiation in the presence of activated carbon assisted with nano-sized TiO₂ or nano-sized ZnO. *Water Sci Technol*, 63 (3), 424-431.

Extracción asistida con microondas

13

José Miguel Bermúdez Menéndez

Abstract

Extraction is one of the most important unit operations in Chemical Engineering. At lab-scale there are also several applications for extraction too. Since the process requires heating, the use of microwave radiation is an option that has been widely studied, showing interesting advantages. This chapter reviews the basic concepts of extraction and the potential application of microwave heating for this kind of operations. In addition, the advantages and drawbacks of the use of microwave heating in extraction processes, the different operation systems and the main fields of application, both at lab and industrial scale, are also addressed. Finally, the main challenges for the technique are discussed, highlighting the importance of the scaling-up of the process.

Keywords: Microwave, extraction, analytical chemistry, biomass.

Resumen

La extracción es una de las operaciones unitarias de separación más importantes en Ingeniería Química. Además, a nivel de laboratorio, también tiene multitud de aplicaciones. La necesidad de transferir calor al sistema para llevar a cabo dicha operación abre la posibilidad de aplicar calentamiento con microondas. En los últimos años esta posibilidad se ha explorado ampliamente, encontrándose muchas ventajas. En este capítulo se describen los conceptos básicos de la extracción para a continuación detallar el potencial de la aplicación del calentamiento microondas a este tipo de operaciones. Además, las ventajas e inconveniente derivados del empleo de esta técnica, los distintos tipos de extracción asistida con microondas así como los principales campos de aplicación, tanto a escala de laboratorio como a escala industrial, también se encuentran detallados. Finalmente, se recogen los principales retos a superar por la extracción asistida con microondas, entre los que destaca sobre manera el escalado.

Palabras clave: Microondas, extracción, química analítica, biomasa.

13. 1. Introducción: ¿Qué es la extracción?

La extracción es una de las operaciones básicas de ingeniería química más extendidas en la industria. Su campo de aplicación abarca sectores tan dispares como el alimentario, el farmacéutico o el petroquímico, lo que da una idea de su amplio espectro de utilización. Básicamente, el proceso consiste en la separación de una sustancia (sólida o líquida), que se encuentra en el interior de una matriz (también sólida o líquida), mediante la utilización de un disolvente no miscible con dicha matriz. A nivel industrial, algunos ejemplos concretos de la utilización de este técnica, son la separación de aromáticos y parafinas, la separación de metales pesados de efluentes acuosos o la recuperación de uranio (Treybal, 1988; Geankolis, 1998; Perry y Green, 1999).

El proceso comienza poniendo en contacto dicha matriz con el disolvente. En ese momento, la sustancia a separar empieza a ser transportada desde la matriz hacia el disolvente a través de una interfase. Dicha interfase puede ser líquido-líquido o sólido-líquido (Figura 13.1), lo que da lugar a los dos tipos de extracción que se pueden encontrar a nivel industrial: extracción líquido-líquido y extracción sólido-líquido. Ejemplos de estos tipos de extracciones son la separación de compuestos aromáticos en la producción de lubricantes, en el caso de la extracción líquido-líquidos o la extracción de aceites esenciales a partir de vegetales, en el caso de la extracción sólido líquido (Perry y Green, 1999).

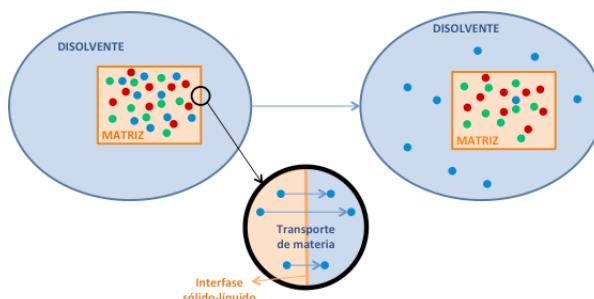


Figura 13.1. Esquema de un proceso de extracción sólido-líquido.

El éxito del proceso depende en gran medida del disolvente elegido. De hecho, suele ser necesario utilizar una mezcla de más de un disolvente para optimizar los resultados obtenidos en una operación de extracción. Este disolvente (o mezcla de disolventes) debe de cumplir una serie de características, como son (Treybal, 1988; Perry y Green, 1999).

1. Que no sea miscible con la matriz. Si, por ejemplo, la matriz es acuosa se utiliza un disolvente orgánico no polar y viceversa.
2. Que el producto deseado sea mucho más soluble en el disolvente de extracción que en su matriz original.
3. Que sea muy selectivo para que otros posibles componentes presentes en la matriz no sean solubles en el disolvente de extracción.
4. Que sea suficientemente volátil, para facilitar su eliminación mediante operaciones sencillas como destilación o evaporación.
5. Que no tenga riesgos asociados, como toxicidad o inflamabilidad, aunque generalmente es difícil encontrar disolventes que cumplan esta característica.
6. Que tras su uso pueda ser reutilizado, para minimizar los costes de sustitución.
7. Que sea estable e inerte químicamente, para así evitar posibles interacciones con la matriz que puedan dificultar la extracción o con el producto a extraer, que podría resultar dañado.
8. Y quizás la más importante para su utilización industrial: que sea barato, ya que su coste puede marcar la economía global del proceso.

13.1.1 Extracción líquido-líquido

En la extracción líquido-líquido, el producto que se desea obtener se encuentra disuelto en una matriz líquida. Para su separación se utiliza un disolvente que no es miscible con la matriz líquida y el cual tenga la capacidad de disolver más producto que la matriz original. Esto generará dos fases fácilmente separables por métodos físicos como la decantación.

Cuando el disolvente se pone en contacto con la matriz líquida, el producto comenzará a transportarse hacia la fase del disolvente, distribuyéndose en ambas fases hasta alcanzar un equilibrio. Este equilibrio, que depende de la temperatura a la que tiene lugar el proceso de extracción y del disolvente utilizado, viene determinado por una constante denominada coeficiente de reparto (K_A , siendo A el compuesto a extraer), la cual relaciona la concentración del compuesto objeto de extracción en el disolvente con su concentración en la matriz (Ecuación 13.1) (Treybal, 1988; Perry y Green, 1999). Hay que tratar de utilizar disolventes que maximicen ese coeficiente de reparto, para que la extracción sea lo más eficaz posible.

$$K_A = \frac{[A]_{\text{disolvente}}}{[A]_{\text{matriz}}} \quad (13.1)$$

Donde $[A]_{disolvente}$ y $[A]_{matriz}$ representan las composiciones del compuesto a extraer en el disolvente y en la matriz respectivamente. Por otro lado, la velocidad de transporte de producto y, por tanto la velocidad a la que el proceso se acercará a ese equilibrio definido por el coeficiente de reparto, dependerá de la temperatura de operación y de la superficie de la interfase (Treybal, 1988). Por este motivo, el proceso se realiza bajo agitación, de forma que se forme una emulsión con gotas lo más pequeñas posibles. Esto permite maximizar la superficie de contacto, pero hay que tener en cuenta que esa agitación introduce un coste energético y que si la velocidad de agitación es muy alta, algunos productos pueden dañarse debido al esfuerzo cortante generado.

Una vez se ha producido la transferencia de materia, el sistema se deja reposar para que se separen las fases y finalmente el disolvente con el producto extraído se separa de la matriz (normalmente por decantación). En ocasiones este proceso debe repetirse para lograr altas recuperaciones del producto. Por último, el disolvente se elimina por evaporación o destilación, para obtener el producto. Además de la agitación, otros factores que afectan a la velocidad a la que se realiza el proceso de extracción dependen de factores como la interfase, la temperatura, la concentración del producto objetivo a extraer o la matriz en la que se encuentre (Perry y Green, 1999; Cravotto, et al., 2008).

13.1.2. Extracción sólido-líquido

La diferente solubilidad de los componentes presentes en una matriz sólida también puede permitir la separación de los mismos mediante el uso de disolventes. Si el componente deseado es soluble en el disolvente, el proceso es básicamente el mismo que en el caso de la extracción líquido-líquido, con la particularidad de que la separación se hace por filtración o sedimentación. También puede darse el caso de que el producto deseado no sea soluble en el disolvente, pero si lo sean otras impurezas que lo acompañan en la matriz sólida. En ese caso, el proceso es el mismo, aunque generalmente se denomina lavado.

13.2. Extracción asistida con microondas: ¿Por qué microondas?

Como en cualquier otro proceso que requiera calentamiento (en este caso para acelerar la transferencia de materia), la utilización de las microondas como fuente de energía para la extracción es una posibilidad interesante, siempre y cuando uno o varios de los componentes del sistema sean capaces de absorber la radiación microondas y transformarla en calor (Sparr y Björklund, 2000).

La extracción con microondas empezó a desarrollarse en los años 80 del pasado siglo y, tras una lenta puesta en marcha inicial, la comercialización de equipos específicos para esta aplicación, permitió un fuerte desarrollo desde mediados de los 90, en especial para su utilización en la extracción de contaminantes orgánicos de suelos y sedimentos para su análisis y cuantificación. Aunque puede utilizarse tanto para la extracción líquido-líquido como para la extracción sólido-líquido, la mayoría de los procesos para los cuales se ha utilizado son extracciones sólido-líquido (Sparr y Björklund, 2000; Carmel, 2000; Carmel, 2001).

Ventajas como la velocidad de calentamiento, el alto grado de automatización o la rápida puesta en marcha y parada de la operación, ya hacen interesante de por sí la utilización del calentamiento con microondas para su aplicación en procesos extracción.

Pero otras como el calentamiento selectivo o la generación de calor desde el interior del material calentado, hacen especialmente llamativa la aplicación de la tecnología microondas en extracción (Spar y Björklund, 2000; Wang y Weller, 2006). Para entender la importancia de estas ventajas sobre el proceso de extracción, es interesante comprender la interacción de las microondas con los componentes de un sistema de extracción. La presencia de un campo electromagnético durante un proceso de extracción da lugar a dos fenómenos responsables del calentamiento: el movimiento de iones y la rotación de dipolos. La resistencia del medio a ese movimiento de iones causa fricciones que dan lugar al calentamiento. Por su parte, los dipolos presentes en el medio (ya sean permanentes o provocados por el campo) tratan de alinearse con el campo eléctrico, el cuál cambia de sentido 2450 millones de veces por segundo (cuando se trabaja con una frecuencia de 2450 MHz, que es la más común). Ese movimiento de rotación también da lugar a fricciones y, por lo tanto, a calentamiento (Sparr y Björklund, 2000; Camel, 2000).

De esta manera existen dos posibilidades: o bien la radiación microondas interacciona con el disolvente utilizado para la extracción o bien lo hace con la matriz (o algunos componentes de la misma) de la cual se pretende extraer un determinado producto. En la mayoría de los casos, se da la primera posibilidad, lo que permite alcanzar elevadas eficiencias en el proceso. En caso de que sea la matriz la que absorba la radiación (no en concreto el producto a extraer, que tendrá características similares al disolvente y, por lo tanto no será capaz de calentarse preferentemente con las microondas), tendremos una situación curiosa en la que el producto se solubilizará en un disolvente “frío”, a menos temperatura que la promedio del proceso, lo que es particularmente interesante en el caso de que el producto se pueda estropear por efecto de la temperatura (Eskilsson y Björklund, 2000; Camel, 2001; Ganzler et al., 1986; Kaufmann y Christen, 2002).

Otra situación curiosa que se ha observado que tiene lugar, es que cuando la matriz contiene un cierto grado de humedad. Esta puede calentarse en gran medida, llegando a alcanzar la temperatura de ebullición (Camel, 2000). De esta manera se producen importantes incrementos de volumen que se transforman en sobrepresiones, las cuales permiten que la matriz se fracture y el disolvente sea capaz de llegar al producto con mayor facilidad y así extraerlo más eficazmente. Esta situación tiene lugar en un gran número de procesos, muchos de ellos tan importantes como la extracción de productos desde materiales de procedencia biológica (como plantas, algas o tejidos animales) en los cuales estas sobrepresiones pueden romper la pared celular que contiene el producto y así liberarlo, dejándolo mucho más accesible para el disolvente (Eskilsson y Björklund, 2000; Camel, 2001; Wang y Weller, 2006).

Otro ejemplo son las muestras de suelos arcillosos o con contenidos en óxidos metálicos hidratados, en los cuales el calentamiento y evaporación de la humedad presente en la muestra puede dar lugar a la fracturación de la macroestructura de los sólidos, aumentando el grado de penetración del disolvente (Camel, 2000; Wand y Weller, 2006; Kaufman y Christen, 2002; Huie, 2002). Este fenómeno, denominado *supercalentamiento*, no puede tener lugar cuando se utiliza un calentamiento convencional, ya que la transferencia de energía desde la fuente de calor, se produce mediante transmisión de calor y la ebullición del disolvente (ya sea orgánico o agua) tendrá lugar antes o, como mucho, a la vez que la del agua, por lo que no se puede alcanzar o el disolvente necesario para realizar la extracción desaparecerá en el momento en el que esta se inicia, impidiendo el proceso (Sparr y Björklund, 2000).

Continuando con el ejemplo de la extracción de productos de alto valor añadido a partir de muestras biológicas, se puede entender la enorme flexibilidad de la extracción asistida con microondas, gracias a la posibilidad de modificar variables del proceso como el tipo de disolventes o la composición de la mezcla de los mismos, con el objetivo de recuperar un tipo u otro de productos, y la respuesta que dan estos ante la radiación microondas (Sparr y Björklund, 2000; Wang y Weller, 2006). De esta forma, si se utiliza un disolvente completamente apolar, que no absorberá microondas, se tratará de maximizar la relación matriz vegetal/disolvente (Sparr y Björklund, 2000, Cravotto et al., 2008; Huie, 2002).

Esto hará que la radiación microondas sea mayoritariamente absorbida por el agua de la materia vegetal, mejorando muchísimo la ruptura del tejido celular (Huie, 2002). Sin embargo, si se utilizan disolvente más polares que podrían incluso absorber la radiación microondas en mayor medida que el agua contenida en la matriz vegetal, la situación cambia. En este caso sería más interesante utilizar una relación matriz vegetal/disolvente no tan elevada, pero si maximizar la potencia microondas emitida. De esta manera se lograría un calentamiento más eficiente, ya que la mayor parte de la radiación sería absorbida por el disolvente y además se mejoraría el valor del coeficiente de reparto, logrando disolver una mayor cantidad del producto objetivo en el disolvente (Huie, 2002).

Otros puntos fuertes que presenta la utilización de microondas como fuente de calentamiento para la extracción, y que redundan en la gran atención captada por esta tecnología, son menores tiempos de operación (con calentamiento convencional el proceso puede tardar hasta 48 horas mientras que con microondas se puede realizar en pocos minutos), menores volúmenes de disolvente (se puede realizar con volúmenes 10 veces menores que en calentamiento convencional) o una mayor reproducibilidad en los resultados (Sparr y Björklund, 2000; Camel, 2000; Ganzler et al., 1986; Huie, 2002; Bermúdez et al, 2014).

Además de todo esto, la extracción asistida con microondas ha ganado muchísimo interés ya que se puede considerar una tecnología de “extracción verde”, es decir, respetuosa con el medio ambiente. Esto se debe a que cumple con la mayoría de los principios de la *Química Verde*, como por ejemplo la reducción en el consumo energético, la minimización y/o eliminación en el uso de disolventes orgánicos o el uso de procesos con una automatización y control robustos (Chemat et al, 2012).

Finalmente, la extracción con microondas no sólo se ha mostrado más eficaz que las tecnologías de extracción convencionales, sino que también ha sido capaz de mostrar ventajas como mayores rendimientos y eficacias que otras tecnologías más avanzadas y recientes como la extracción con fluidos supercríticos (que utiliza fluidos supercríticos para aprovechar la modificación en sus propiedades como disolventes) o la extracción acelerada (que trabaja a elevadas presiones y temperaturas para aumentar la velocidad de extracción) (Camel, 2000).

13.2.1. Tipos de extracción asistida con microondas.

Aunque el fundamento por el que se utiliza el calentamiento dieléctrico para la extracción es el mismo, realmente existen dos variantes básicas dentro de la extracción asistida con microondas: en recipiente abierto y en recipiente cerrado (Sparr y Björklund, 2000; Camel, 2000; Wang y Weller, 2006; Kaufman y Christen, 2002).

La extracción en recipiente abierto, se realiza a presión atmosférica y a una temperatura bastante inferior a la de ebullición del disolvente, para evitar pérdidas del mismo, que provocarían un incremento de la concentración del producto a extraer y conllevaría una disminución de la cantidad extraída. Esta opción se utiliza cuando no es necesario alcanzar condiciones muy extremas para llevar a cabo la extracción o cuando el material a extraer puede sufrir degradación por efecto de la temperatura. Normalmente es necesario la utilización de un condensador que permita trabajar con reflujo para evitar la pérdida de vapores que puedan resultar de interés (Camel, 2000). Se ha utilizado acoplado a sistemas Soxhlet y normalmente utilizando radiación microondas localizada (unimodo), logrando combinar las ventajas de ambos sistemas (García-Ayuso et al., 1998). Así, se consigue realizar varias extracciones con disolvente fresco, logrando además ciertos efectos positivos provocados por el calentamiento microondas (rotura de la matriz o mayor conductividad iónica).

Sin embargo, este sistema presenta el problema de que se necesita una segunda fuente de calor para evaporar el disolvente y así reutilizarlo en múltiples ocasiones (Figura 13.2). Por otro lado, la extracción en recipiente cerrado, se realiza controlando la temperatura y la presión, la cuál dependerá no sólo de la temperatura, si no también del volumen del recipiente y del volumen de disolvente empleado. Este caso es el más utilizado, ya que permite maximizar la velocidad de extracción y la eficiencia del proceso. Normalmente se utilizan cavidades resonantes que dan lugar a una radiación microondas más dispersa que en el caso de la técnica de recipiente abierto (multimodo) (Sparr y Björklund, 2000; Camel, 2000).

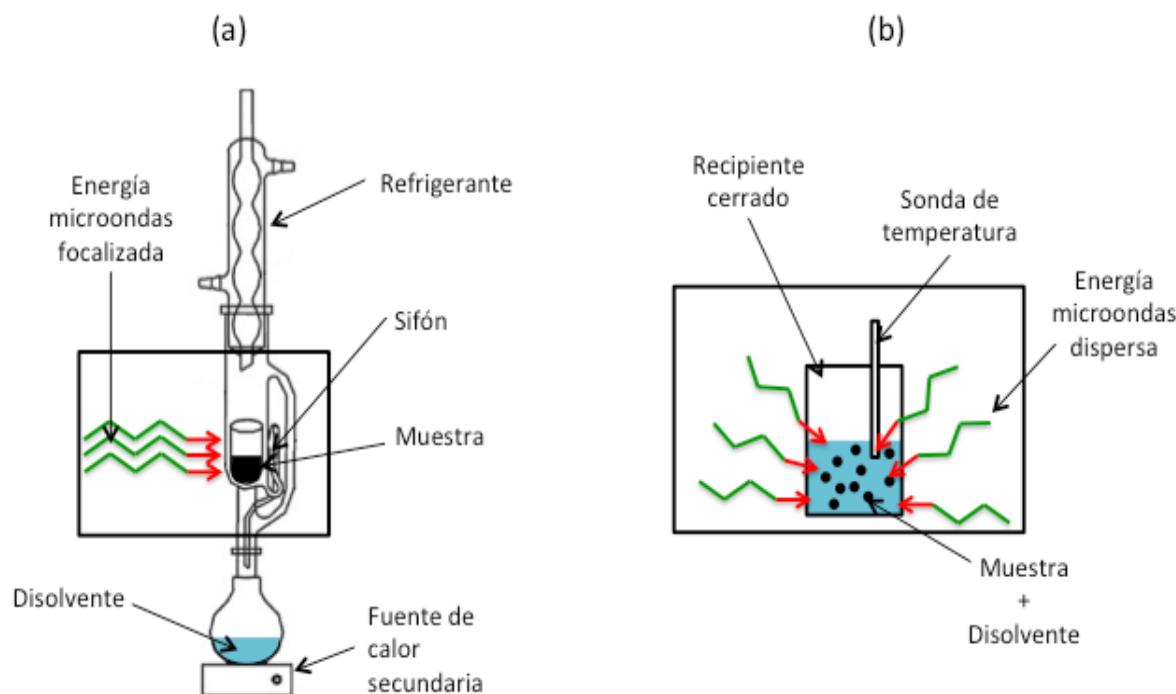


Figura 13.2. Esquema de los tipos de extracciones asistidas con microondas: (a) recipiente abierto; y (b) recipiente cerrado.

13.2.2. Desventajas de la extracción asistida con microondas

Obviamente, al igual que cualquier tecnología, la extracción con microondas presenta algunas desventajas las cuales pueden llegar a limitar su grado de aplicabilidad (Wang y Weller, 2006).

Por supuesto, el primer gran problema que aparece es que ninguno de los componentes presentes en el sistema sean buenos captadores de microondas, y por lo tanto no sean capaces de transformar la energía en calor, lo que hace imposible calentar el sistema y por lo tanto llevar a cabo el proceso (Wang y Weller, 2006).

Por otro lado, esta tecnología no sirve para todos los productos, ya que hay sustancias que pueden resultar dañadas por efecto de la radiación microondas. Un ejemplo clásico, son las sustancias con enlaces muy polares sobre los que se pueda focalizar gran parte de la radiación, lo cual puede llevar a su ruptura (Caliskan et al., 20012). Todas las ventajas expuestas hasta ahora, dejan de tener sentido si el calentamiento con microondas puede dañar el producto objetivo a extraer (Wang y Weller, 2006).

Además, en comparación con métodos de extracción convencionales como la extracción Soxhlet, es necesario un proceso de filtrado posterior a la extracción para separar el disolvente con el producto disuelto de la matriz. En este proceso puede perderse parte del producto, que queda retenido en la torta de filtración, y es necesario el uso de disolvente fresco para recuperarlo, lo que aumenta el consumo del mismo, aunque aun manteniéndolo alejado de la cantidad de disolvente necesaria para técnicas convencionales (Sparr y Björklund, 2000).

13.2.3. Aplicaciones de la extracción asistida con microondas

La tecnología microondas lleva aplicándose a la extracción desde hace varios años, en dos campos principalmente: el análisis químico y la obtención de productos de alto valor añadido a partir de biomasa (Sparr y Björklund, 2000).

Sin embargo, la extracción con microondas es un proceso que continúa desarrollándose y mejorando, de forma que cada vez son más las industrias que están buscando aplicarlo a sus procesos extractivos. Así, son constantes las aplicaciones para esta tecnología que van apareciendo, como puede ser la extracción de bioaceites a partir de algas para la industria de los biocombustibles (Bermúdez et al., 2014).

Sin duda, la principal aplicación de la extracción con microondas hoy en día es el análisis químico. En este caso, se pretende extraer productos que requieren un posterior análisis, bien para su identificación y la caracterización de una muestra o bien para evaluar la calidad de un producto (Sparr y Björklund, 2000; Huie, 2002). Entre las ventajas que se obtienen al aplicar la tecnología microondas a la extracción en química analítica, destacan sobremanera la enorme reducción del tiempo de trabajo y la disminución en el consumo de disolventes. La comparación no ofrece lugar a dudas. Cuando se utilizan procesos de extracción convencionales, los tiempos de operación varían entre las 3 y las 48 horas y se suelen necesitar entre 100 y 500 mL de disolvente. Por su parte, la extracción asistida con microondas suele llevarse a cabo con tiempos de operación inferiores a la media hora y volúmenes de disolvente típicamente inferiores a los 40 mL (Huie, 2002).

Además, como ya se ha comentado anteriormente, la reproducibilidad de los resultados cuando el proceso se realiza con calentamiento microondas es mejor que en el caso de la extracción convencional. Los mejores resultados y menores costes del proceso, aumentan considerablemente la competitividad de cualquier laboratorio analítico, por lo que esta tecnología ha alcanzado un elevado grado de implantación en este campo. Casos como el del análisis de contaminantes en muestras de suelos y sedimentos o en muestras de agua para consumo, de fármacos en muestras biológicas o de aromas y saborizantes en muestras alimentarias son ejemplos de la utilización de esta tecnología en la química analítica (Sparr y Björklund, 2000; Camel, 2000; Wang y Weller, 2006).

Otra aplicación bastante extendida es la extracción de productos naturales de alto valor añadido a partir de plantas. Normalmente, los productos que se busca obtener se utilizan en la industria farmacéutica, cosmética o alimentaria. Multitud de alcaloides, terpenos, carotenoides o aceites esenciales se pueden extraer hoy en día mediante la extracción asistida con microondas. Incluso, se ha propuesto la posibilidad de utilizar esta técnica para la extracción de compuestos dañinos para el ser humano presentes en alimentos, como es el caso de la vicina y la convicina, que pueden estar presentes en las habas y pueden dar lugar al favismo (Wang y Weller, 2006; Kaufmann y Christen, 2002). Una vez más, al igual que en el caso del análisis químico, mejores rendimientos y menores tiempos de operación y volúmenes de disolvente son los principales motivos por los cuales esta técnica ha alcanzado gran interés. Otro campo de aplicación que está ganando atención a pasos agigantados es la extracción de bioaceites para la producción de biodiesel.

La necesidad de encontrar fuentes de combustibles alternativas a los fósiles ha impulsado el desarrollo de tecnologías alternativas, entre las que destacan los biocombustibles. Dentro de las diferentes clases de biocombustibles, los llamados de “*tercera generación*” se han hecho un hueco en el mundo de la extracción con microondas. Entre las fuentes para la obtención de los bioacetites necesarios en la producción de biocombustibles se encuentran las microalgas, las cuales presentan una gran cantidad de ventajas sobre otros tipos de biomasa. En este caso, los aceites se encuentran en el interior de las células de las microalgas, y tras ser extraídos se someten a un proceso de transesterificación para dar lugar al biodiesel. Incluso, se está empezando a estudiar la posibilidad de llevar a cabo ambos procesos conjuntamente para ahorrar tiempo y costes.

Entre las ventajas que podemos encontrar cuando la etapa de extracción se realiza utilizando calentamiento microondas están la capacidad de estas para romper la pared celular, facilitando así la extracción de los productos de interés, la simplicidad del proceso o la mayor eficiencia energética comparada con otras tecnologías, tanto clásicas como novedosas. De hecho, la mayoría de los estudios realizados en este campo hasta la fecha apuntan a que la extracción asistida con microondas es la mejor opción para esta aplicación. La Tabla 13.1 muestra algunos de los datos publicados en un estudio reciente donde se comparan la extracción con microondas, con ultrasonidos y convencional (Bermúdez et al., 2014; Lee et al., 2010).

Tabla 13.1. Consumo energético de tecnologías de extracción no convencionales aplicadas a la obtención de ácidos grasos a partir de microalgas.

Técnica	Temperatura (°C)	Tiempo de extracción (min)	Consumo		
			W(h/g) ⁽¹⁾	W(h/g) ⁽²⁾	W(h/g) ⁽³⁾
			Ex	AG	MT
Ultrasonidos (vástago)	50-60	10	10.1	26.6	3.3
Ultrasonidos (vástago)	50-60	20	18.4	47.2	6.7
Ultrasonidos (caidad)	50-60	10	10.2	27.0	3.3
Ultrasonidos (caidad)	50-60	20	17.5	45.2	6.7
Microondas	60	10	2.9	6.9	0.9
Microondas	60	20	4.3	11.8	1.7
Microondas (a presión)	90	10	4.1	10.9	1.6

⁽¹⁾ Consumo energético por gramo de extracto obtenido

⁽²⁾ Consumo energético por gramo de ácido graso obtenido

⁽³⁾ Consumo energético por gramo de microalga seca tratada

Al contrario de los casos del análisis químico, donde se trabaja con muestras minúsculas, y de la extracción de productos de alto valor añadido, donde las cantidades extraídas son pequeñas debido al alto valor aportado por los productos, en la extracción de bioacéites para la producción de combustibles la economía de escala juega un papel fundamental en la competitividad del proceso. Costes como el energético pueden marcar la diferencia para que un proceso sea viable económicamente o no. Por eso hoy en día los esfuerzos deben dirigirse al escalado de la tecnología, manteniendo los buenos resultados, desde el punto de vista energético que se han alcanzado a pequeña escala (Bermúdez, 2014). Sin embargo, otros costes del proceso (como puede ser la necesidad de un secado previo), están poniendo en duda la viabilidad de la producción de biodiesel a partir de microalgas mediante el clásico proceso de secado, extracción y transesterificación. Por este motivo se está buscando posibles salidas alternativas a los productos obtenidos a partir de las microalgas, como pueden ser otros productos de gran interés para industrias farmacéuticas y alimentarias.

12.2.4. Próximos retos

Apesar del gran desarrollo de la extracción asistida con microondas en los últimos años, su aplicación a gran escala aún no se ha alcanzado. Evidentemente, de cara a su aplicación en química analítica, este desarrollo no sería necesario, pero en el caso de la obtención de productos de alto valor añadido a partir de biomasa y en la producción de biocombustibles, es un paso indispensable para que estos procesos se implanten a nivel industrial dando lugar a importantes beneficios económicos. Para lograr este paso de escala es necesario continuar optimizando el proceso desde el punto de vista energético y, por encima de todo, el desarrollo y posterior comercialización de equipamiento a gran escala, compacto y que presente un coste competitivo para que su utilización resulte realmente interesante. Es aquí, en el diseño y desarrollo de equipamiento, donde se encuentra el gran desafío para la ingeniería de procesos con el objetivo de lograr la implantación industrial de esta tecnología.

12.3. Conclusiones

La extracción asistida con microondas es una técnica con enorme potencial, presentando notables mejoras sobre las técnicas de extracción convencional. Entre estas mejoras cabe destacar la reducción en el tiempo de operación y en los volúmenes de disolvente empleados o la rotura de la matriz debido a los procesos de supercalentamiento localizado. Hasta el momento, su aplicación se ha centrado en procesos y tratamientos a nivel de laboratorio, con especial énfasis en el análisis químico, siendo a día de hoy una técnica extendida y ampliamente utilizada. Sin embargo, su aplicación a nivel industrial aún está por desarrollar. Las numerosas ventajas observadas a pequeña escala, han despertado un enorme interés en el desarrollo de la extracción con microondas a nivel industrial o semi-industrial, especialmente en el campo de los productos naturales de alto valor añadido o de los bioaceites a partir de biomasa. Sin embargo, para que su implementación sea una realidad aún tiene que superar su principal escollo: el escalado del proceso. En los próximos años, los esfuerzos en el desarrollo de esta técnica deberían centrarse en esa dirección.

Bibliografía citada

- Bermúdez, J.M., Arenillas, A., Menéndez, J.A., Boffa, L., Mantegna, S., Binello, A., Cravotto, G., (2014). Optimization of microalgae oil extraction under ultrasound and microwave irradiation. *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*. 89 (11): 1779-1784.
- Camel, V., (2000). Microwave-assisted solvent extraction of environmental samples. *TRAC - Trends in Analytical Chemistry*. 19 (4) : 229-248.
- Camel, V., (2001). Recent extraction techniques for solid matrices—supercritical fluid extraction, pressurized fluid extraction and microwave-assisted extraction: their potential and pitfalls. *Analyst*, . 126 (7) : 1182-1193.

- Çalışkan, E, Bermúdez, J.M., Parra, J.B., Menéndez, J.A., Mahramanlioğlu, M., Ania, C.O., (2012). Low temperature regeneration of activated carbons using microwaves: Revising conventional wisdom. *Journal of Environmental Management*. 102 : 134-140.
- Chemat, F., M.A. Vian, y G. Cravotto, (2012). Green extraction of natural products: Concept and principles. *International Journal of Molecular Sciences*. 13 (7) : 8615-8627.
- Cravotto, G., Boffa, L., Mantegna, S., Perego, P., Avogadro, M., Cintas, P., (2008). Improved extraction of vegetable oils under high-intensity ultrasound and/or microwaves. *Ultrasonics Sonochemistry*. 15 (5) : 898-902.
- Ganzler, K., A. Salgó, y K., (1986). Valkó, Microwave extraction. A novel sample preparation method for chromatography. *Journal of Chromatography A*. 371 (C) : 299-306.
- García-Ayuso, L.E., Sánchez, M., Fernández de Alba, A., Luque de Castro, M.D., (1998). Focused Microwave-Assisted Soxhlet: An Advantageous Tool for Sample Extraction. *Analytical Chemistry*. 70 (11) : 2426-2431.
- Geankolis, C.J., (1998). Procesos de transporte y operaciones unitarias, México.
- Huie, C.W., (2002). A review of modern sample-preparation techniques for the extraction and analysis of medicinal plants. *Analytical and Bioanalytical Chemistry*. 373 (1-2) : 23-30.
- Kaufmann, B. y P. Christen, (2002). Recent extraction techniques for natural products: microwave-assisted extraction and pressurised solvent extraction. *Phytochemical analysis*. 13 (2) : 105-113.
- Lee, J.Y., Yoo, C., So-Young, J., Ahn, C.Y., Oh, H.M., (2010). Comparison of several methods for effective lipid extraction from microalgae. *Bioresource Technology*. 101 (1 SUPPL.) : S75-S77.
- Perry, R.H. y D.W. Green, (1999). Chemical engineers' handbook. 7^a ed.
- Sparr Eskilsson, C. y E. Björklund, (2000). Analytical-scale microwave-assisted extraction. *Journal of Chromatography A*. 902 (1) : 227-250.
- Treybal, 1988, R.E., Operaciones de transferencia de masa. 2^a ed.
- Wang, L. y C.L. Weller, (2006). Recent advances in extraction of nutraceuticals from plants. *Trends in Food Science and Technology*. 17 (6) : 300-312.

Reacciones orgánicas asistida por microondas: fundamentos 14 y aplicaciones

Ana Franco, Alina M. Balu, Antonio A. Romero y Rafael Luque

Abstract

Microwave-assisted Chemical processes have significantly advanced in the development and design of novel methodologies both in Organic Synthesis as well as in Catalysis (homogeneous and heterogeneous). In this regard, advances in microwave-assisted organic reactions have paved the way to a number of remarkable achievements in recent years essentially related to the benefits of microwave-assisted processes which include short times of reaction and often improved selectivities to target products as well as more efficient reactions as compared to those conducted under conventional heating. In this chapter, we aimed to provide an overview of recent progress in microwave-assisted organic reactions, with a particular focus in coupling chemistries.

Keywords: Organic Chemistry, Microwaves, Green Chemistry, Coupling reactions.

Resumen

Los procesos químicos asistidos por microondas constituyen un avance significativo en el desarrollo de nuevas metodologías tanto en Síntesis Orgánica como en Catálisis (homogénea y heterogénea). En este sentido, el desarrollo de reacciones orgánicas asistidas por microondas ha experimentado un auge importante en años recientes debido a las numerosas ventajas que presentan los procesos asistidos por microondas, entre las que se incluyen unos tiempos cortos de reacción, mejora de selectividades a productos y reacciones más eficientes en comparación con reacciones llevadas a cabo mediante calentamiento convencional. En este capítulo, se pretende proporcionar una visión general de los progresos recientes de reacciones orgánicas asistidas por microondas, con un especial énfasis en reacciones de acoplamiento.

Palabras clave: Química orgánica, microondas, química verde, reacciones de acoplamiento

14.1. Introducción

La química de microondas es un campo emergente de la ciencia que se encarga principalmente de las diversas aplicaciones de la energía de las microondas en los procesos químicos. Publicaciones recientes en este campo han revelado que la energía de las microondas puede aumentar significativamente la formación de un producto en una reacción química bajo condiciones específicas. El mejor calentamiento de las reacciones asistidas por microondas se traduce en una mayor conversión, un *turn-over* mayor, condiciones de trabajo más suaves y tiempos de reacción más cortos. Los comportamiento de las diferentes especies químicas bajo las condiciones de microondas no pueden ser explicadas únicamente por un rápido calentamiento en el sistema, sino que se cree que el “efecto microondas” es un efecto sinérgico que combina el efecto térmico y no térmico (de la Hoz et al., 2005).

Los reactores de los microondas, al igual que los hornos de los microondas convencionales, operan a ~ 2.4 GHz. A esta frecuencia, las especies presentes en una muestra son capaces de absorber parte de la energía del microondas que después es disipada en forma de calor (pérdidas dieléctricas, Figura 14.1), produciendo de esta manera la transmisión de energía entre las moléculas. En oposición al fenómeno de convención observado en el calentamiento convencional, esta forma de transmisión de energía es, por lo tanto, dependiente de factores como la polarizabilidad y la conductividad eléctrica. Debido a esto, las reacciones asistidas por microondas se llevan a cabo principalmente en presencia de disolventes iónicos/polares para facilitar así la transferencia de energía (Larhed et al., 2002). Puesto que la efectividad de la energía de microondas para provocar un rápido calentamiento depende de las propiedades de un compuesto específico, las reacciones pueden por lo tanto realizarse de forma selectiva y llevarse a cabo a altas presiones sin causar daño en recipiente transparentes a las microondas. En la Tabla 14.1 se muestran las diferencias entre el calentamiento por microondas y el calentamiento convencional.

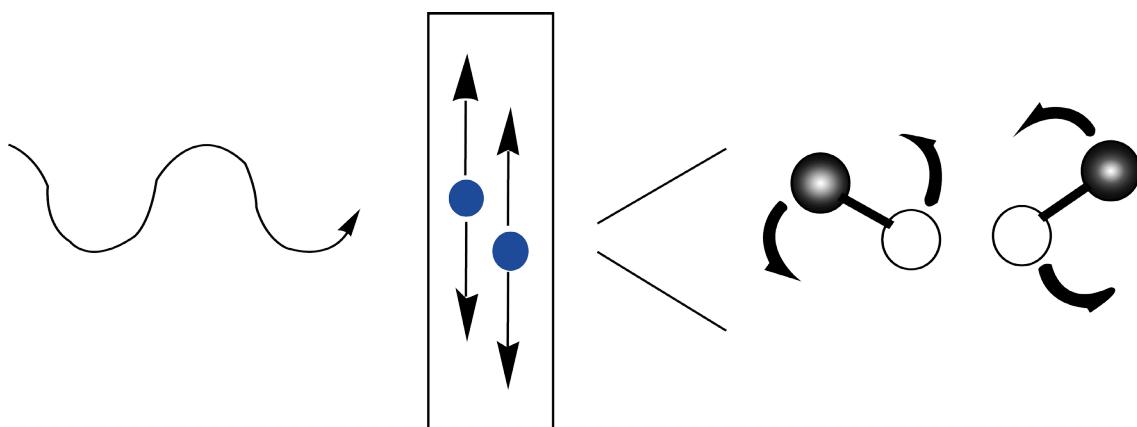


Figura 14.1. Al introducir una muestra en el microondas se produce un aumento en las vibraciones entre las moléculas, lo que conduce a una mejor transferencia del calor. Imagen de la Referencia 3.

Tabla 14.1. Diferencias entre las propiedades del calentamiento por microondas y el calentamiento convencional. Reproducido de la Referencia 1 con permiso.

Calentamiento por Microondas	Calentamiento Convencional
Acoplamiento energético	Conducción/Convención
Acoplamiento a nivel molecular	Calentamiento superficial
Rápido	Lento
Volumétrico	Superficial
Selectivo	No-Selectivo
Depende de las propiedades del material	Menos dependiente

Muchos investigadores argumentan que el aumento del rendimiento y del *turnover* obtenidos en las reacciones asistidas por microondas se debe a una combinación de efectos térmico y no térmico. Estudios recientes, sin embargo, han demostrado que no podría haber ningún efecto no termal producido por el microondas que desemboque en los resultados deseados. Estudios conducidos por Stadler y Kappe (2001) encontraron que las mejoras significativas en las reacciones asistidas por microondas tan solo son atribuidas a el calentamiento selectivo del disolvente y no al específico efecto no termal (Figura 14.2). Para llegar a esta conclusión, se estudió la carboxilación de numerosas resinas poliméricas clorometiladas asistida por microondas y mediante calentamiento convencional usando en ambos casos la misma temperatura (80 °C) y los mismos parámetros de reacción. Obteniendo un perfil cinético similar en ambos casos con apenas diferencias, es evidente que la mejora de la velocidad en la reacción se debe solamente a un rápido calentamiento del sistema. El principal factor crítico que afecta a esto es la pérdida dieléctrica del disolvente, la cual es la capacidad de convertir la energía de las microondas en calor.

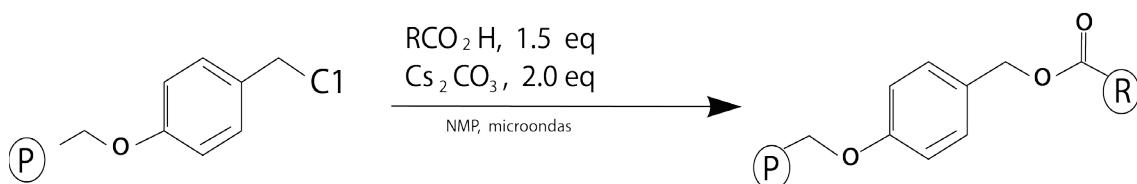


Figura 14.2. Esquema de reacción utilizado para comparar el calentamiento por microondas del calentamiento convencional (reacción de Biginelli).

A pesar del debate actual sobre la existencia de efectos no-térmicos en las reacciones asistidas por microondas, la técnica se ha convertido en un método ampliamente utilizado en la síntesis y transformación de diferentes compuestos orgánicos. En este capítulo, nuestro objetivo es proporcionar un visión general sobre reacciones orgánicas asistidas por microondas llevadas a cabo tanto en disolventes orgánicos con en disolventes acuosos.

14.2. Catálisis Homogénea

Tradicionalmente, la mayoría de las reacciones orgánicas se llevan a cabo usando un catalizador homogéneo/heterogéneo durante unas pocas horas. Las ventajas de la irradiación por microondas han permitido que este tipo de síntesis se puedan realizar en tan solo unos minutos. Como ya se ha mencionado anteriormente, debido a que el calentamiento por microondas depende fuertemente de la polaridad, las reacciones orgánicas pueden ser controladas seleccionando cuidadosamente las propiedades dieléctricas de los disolventes y otros parámetros de la reacción. A parte de esto, la capacidad de los microondas de incrementar la solubilidad de los reactivos orgánicos en medio acuoso ha proporcionado a los químicos la oportunidad de diseñar métodos basados exclusivamente en el agua como disolvente.

Tabla 14.2. Lista de disolventes usados comúnmente en microondas y su correspondiente constante dieléctrica (Dallinger y Kappe, 2007; Hayes, 2002).

Disolvente	tan δ	Disolvente	tan δ
Etilenglicol	1,350	Agua	0,123
Etanol	0,941	Cloroformo	0,091
DMSO	0,825	Acetonitrilo	0,062
Metanol	0,659	Acetona	0,054
1,2-diclorobenzeno	0,280	Tetrahidrofurano	0,047
Ácido acético	0,174	Diclorometano	0,042
DMF	0,161	Tolueno	0,040
1,2-dicloroetano	0,127	Hexano	0,020

El agua en sí misma es un excelente disolvente en reacciones orgánicas debido a que puede ser fácilmente separada de los productos orgánicos, purificada y reutilizada. Aunque la constante dieléctrica del agua no es tan alta (Tabla 14.2), es esencial usar un disolvente más benigno, como lo es este, para evitar otros disolventes orgánicos más peligrosos.

14.3. Reacciones asistidas por microondas en disolventes orgánicos

Una de las razones más prácticas para el uso de la irradiación de microondas en una reacción orgánica es que acelera enormemente el proceso de horas a tan solo unos minutos (Tabla 14.3). Esta ventaja de los procesos asistidos por microondas ha proporcionado a los químicos más eficacia a la hora de estudiar reacciones desfavorecidas cinéticamente. Un ejemplo es la reacción de hidroaminación intramolecular catalizada por Oro (I) publicada por (Lui et al., 2006). En este trabajo, la reacción se llevó a cabo bajo calentamiento convencional y por microondas. Las condiciones utilizadas en ambos procedimientos incluían el uso del complejo (PR_3) AuOTf y el tolueno como disolvente (Figura 14.3). Comparando la reacción asistida por microondas con la reacción por calentamiento convencional es muy notable la mejora de la reacción respecto al tiempo y al rendimiento. Cuando se utilizó el calentamiento convencional, un rendimiento casi cuantitativo fue obtenido después de 12 h de reacción (a 100 °C); sin embargo, este tiempo se redujo a tan solo 10 min (a 140 °C) con el empleo de microondas (Condiciones C y D).

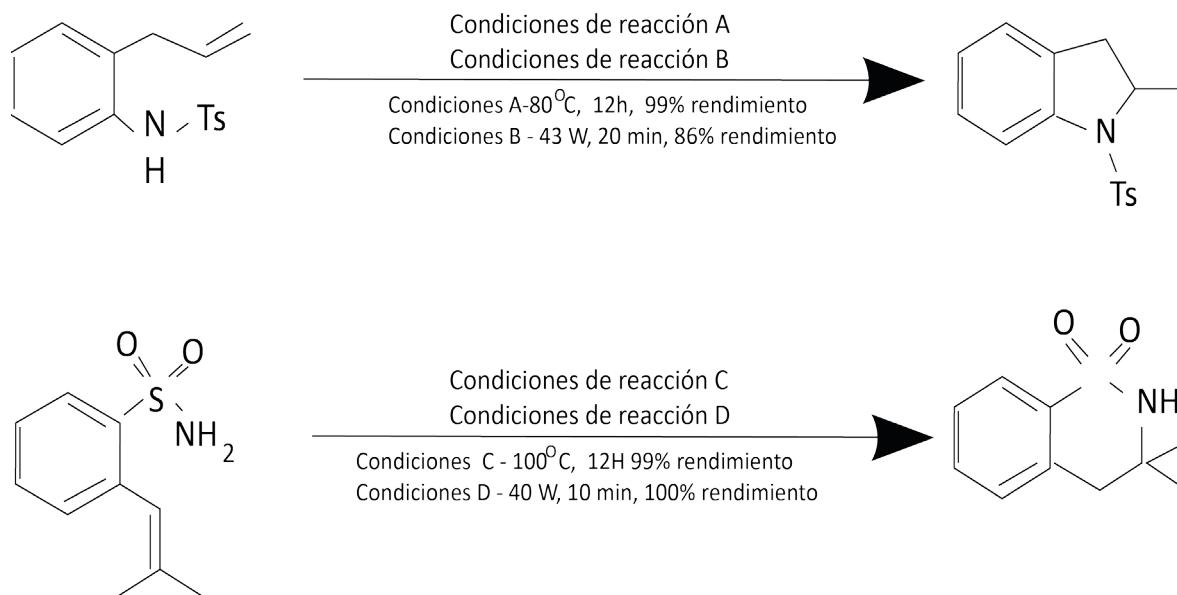


Figura 14.3. Comparación de la ciclación de varios compuestos aromáticos catalizados por oro mediante calentamiento directo o por microondas.

Como se ha mencionado anteriormente, el uso de las microondas en una reacción orgánica puede incluso mejorar la selectividad de la reacción hacia un producto específico. Esta capacidad de la radiación de las microondas está excelentemente ilustrada en el trabajo de (Jiao et al., 2003) en el cual ellos fueron capaces de sintetizar un regioisómero específico de la bromorodamina utilizando esta técnica.

Como se puede observar en la Figura 14.4, cambiando el sustrato de partida, bromobenzeno, se obtuvo un regioisómero específico, y mediante el uso del microondas, el tiempo de reacción y el rendimiento hacia el producto se mejoró drásticamente, Figura 14.4b.

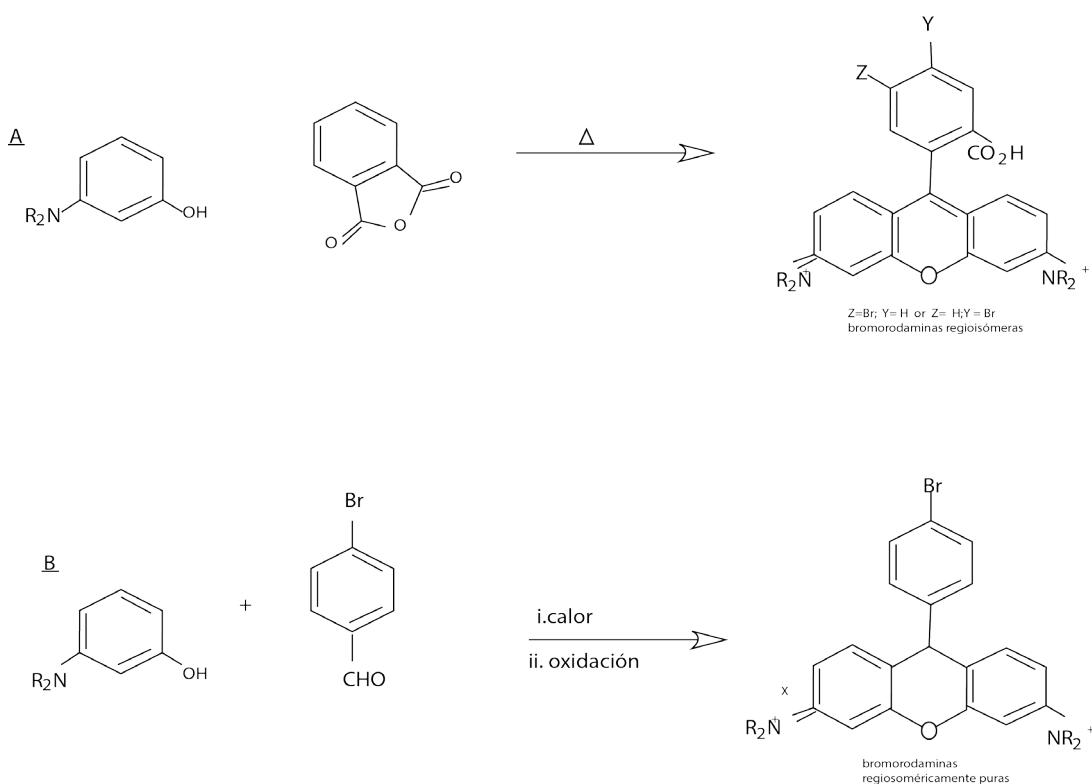


Figura 14.4. Síntesis regioespecífica de la bromorodamina utilizando la radiación producida por el microondas.

Tabla 14.3. Rendimientos de los colorantes obtenidos por microondas y calentamiento convencional. (Colorantes dibujados en la Figura 14.5).

Colorante	Microondas			Termal		
	Temp. (°C)	Tiempo (min)	Rendimiento (%)	Temp. (°C)	Tiempo (min)	Rendimiento (%)
1	150	20	27	160	24	8
2	90	30	41	160	22	12
3	90	30	38	90	18	35
	150	10	73			
4	150	10	53	160	24	5

Las condiciones termales se llevaron a cabo con un 60 % H_2SO_4 . Después del microondas, 2 eq de cloroanil fueron añadidos a la mezcla para asegurar la completa oxidación y luego los productos (Figura 14.5) fueron aislados mediante cromatografía flash.

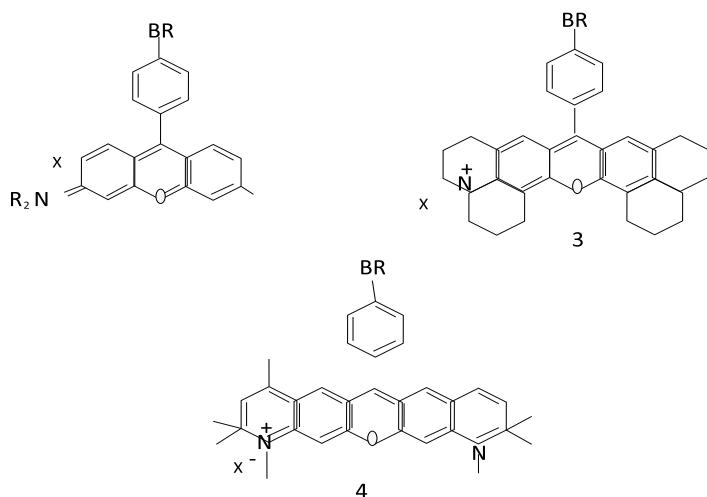


Figura 14.5. Estructura de los diferentes colorantes obtenidos por microondas y calentamiento convencional.

La alta producción y *turn-over* de la síntesis asistida por microondas (MAOS) ha contribuido al avance en la búsqueda de nuevos fármacos de varias maneras (Wathey et al., 2002). Por un lado, los cortos tiempos de reacción de las reacciones asistidas por microondas han permitido la síntesis de muchos fármacos en potencia y de tratamientos con una vida media muy pequeña, tales como compuestos marcados con isotopos. Además, la alta tasa y selectividad de las reacciones asistidas por microondas han abierto una puerta para la rápida síntesis de posibles fármacos, acortando de esta manera el tiempo de síntesis en más de un 50 %. Un ejemplo de ello es el trabajo de Besson et al., (2000) alacerca de la síntesis de tiazolo (5,4-f) quinazolinas. Como se puede ver en la Figura 14.6, las reacciones se llevaron a cabo usando los mismos pasos, sin embargo los tiempos de reacción para producir un buen rendimiento se redujeron desde horas a tan solo unos pocos minutos (Besson et al., 2000).

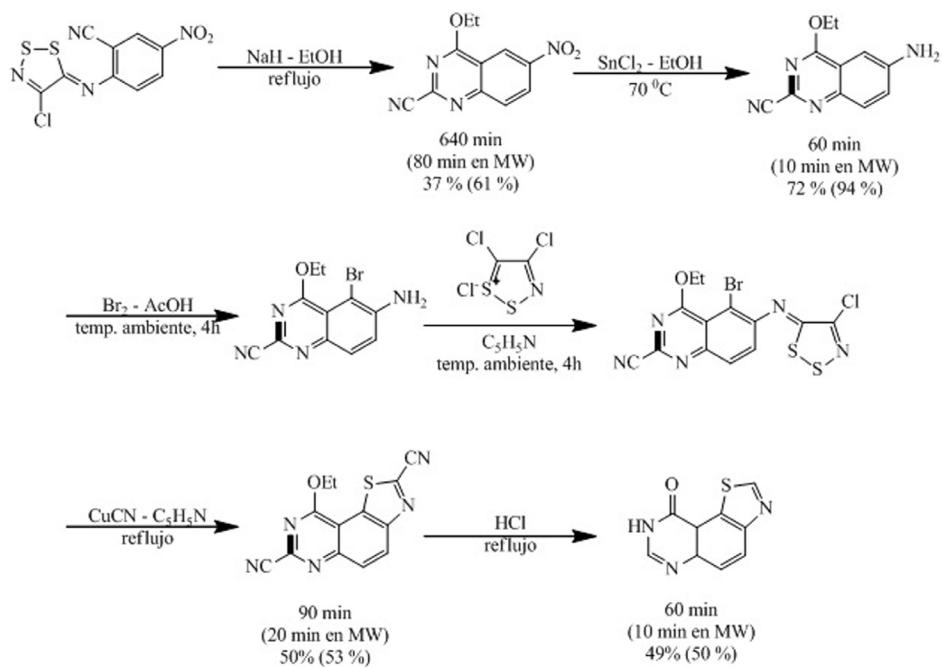


Figura 14.6. Síntesis del tiazol (5,4-f) quinazolina. (Los números entre paréntesis indican el tiempo y el rendimiento para las reacciones asistidas por microondas).

De la misma manera, precursores de fármacos como flavonas y cromonas han sido sintetizadas usando el microondas. En el trabajo de Kabalka y Mereddy (2005), estos polipéptidos naturales se produjeron con rendimientos muy altos con tan solo 5 min, cuando se ha reportado que se necesitan entre 2-6 h al utilizar el calentamiento directo (Valenti et al., 2000) (Figura 14.7).

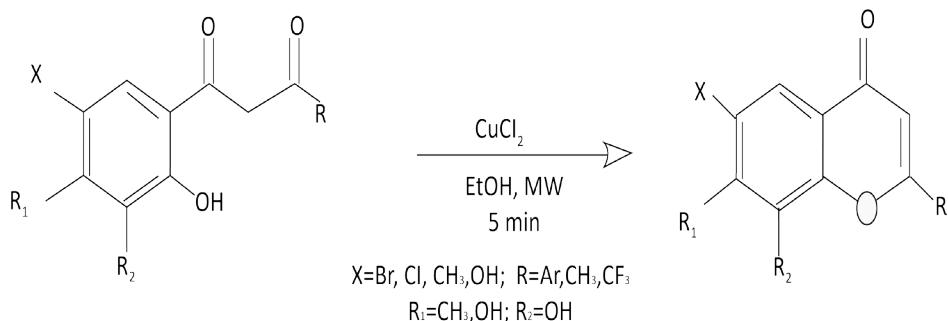


Figura 14.7. Síntesis de flavonas y cromonas.

Además del destacable efecto del microondas en la síntesis de productos naturales y el descubrimiento de fármacos, esta técnica ha sido también usada para la síntesis de complejos heterociclos en un solo paso (Chebanov et al., 2006). Un ejemplo de esto es la síntesis en tres componentes de las dihidroazolopiridinas, las cuales son conocidas por ser vasodilatadores cardiovasculares y actuar como inhibidores de los canales de calcio y potasio. En el trabajo de Chebanov et al., (2006), 7-aryl-2-alquitio-4,7-dihidro-1,2,4-triazolo(1,5-a)pirimidina-6-carboxamidas fueron sintetizadas mediante la condensación de derivados de 3-amino-1,2,4-triazol-5-tiona con aldehídos aromáticos y acetoacetaminas bajo condiciones de microondas. Estos compuestos están muy de cerca relacionados con mencionados fármacos que poseen actividad biológica y tienen grupos funcionales que pueden ser modificados fácilmente para aumentar su diversidad (Figura 14.8). En este trabajo, la selectividad de la radiación de microondas está incluso ejemplarizada cuando las reacciones por microondas se comparan con las reacciones que se llevan a cabo por calentamiento convencional. El tiempo necesario por la irradiación del microondas fue de 5 min, mientras que el reflujo mediante calentamiento convencional duró 10 min. Esto puede que no produzca grandes diferencias en el rendimiento, pero respecto a la pureza de los cristales obtenidos, ésta fue mayor mediante el uso del microondas que cuando se empleo el calentamiento convencional.

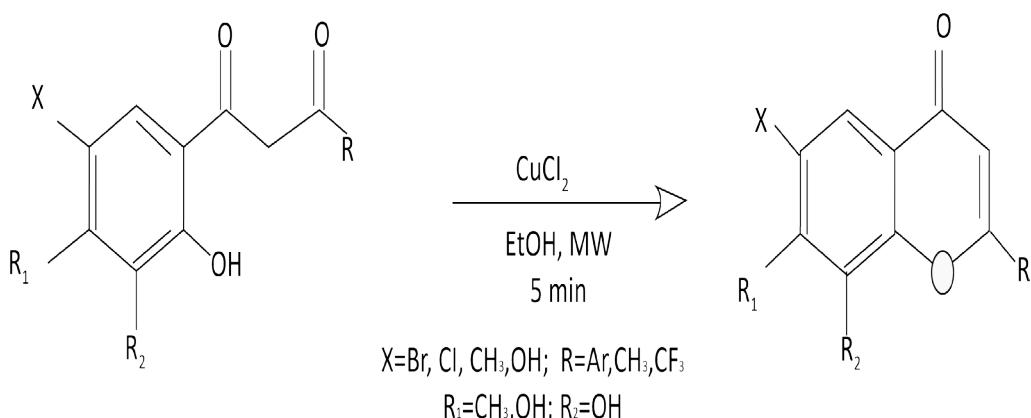


Figura 14.8. Síntesis de 7-aryl-2-alquitio-4,7-dihidro-1,2,4-triazolo (1,5-a) pirimidina-6-carboxamida usando radiación por microondas.

14.4. Reacciones asistidas por microondas en agua- Reacciones de Acoplamiento

Hasta el momento, tan solo se han mencionado las reacciones orgánicas llevadas a cabo en disolventes orgánicos. Sin embargo, es ampliamente conocido por la comunidad científica que la tecnología de las microondas han abierto nuevas vías para llevar a cabo reacciones en fase acuosa. Entre las muchas reacciones estudiadas, de las que resultados más destacables se han obtenido han sido las reacciones de acoplamiento. Las aplicaciones del microondas para llevar a cabo reacciones de acoplamiento han sido tan diversas que no solo este grupo de reacciones se han transferido desde el medio orgánico al acuoso, sino que incluso se está buscando el conseguirlas sin la utilización de metales. Como se tratará en esta sección, el desarrollo de reacciones orgánicas homogéneas (respecto al acoplamiento) radica en la habilidad de la energía de microondas para incrementar la solubilidad de los compuestos orgánicos en agua (Polshettiwar y Varma, 2008; Arancon et al., 2014). Incluso, el rápido calentamiento proporcionado por el microondas podría ser el responsable de algunos informes sobre reacciones de acoplamiento que no han utilizado metales de transición.

14.4.1. Reacciones de Heck

La reacción de Heck es actualmente uno de los sistemas de acoplamiento más estudiados en química orgánica. Esta versátil transformación se publicó por primera vez por los científicos Mizoroki et al., (1971) y Heck et al., (1972), en la década de los 70. La reacción implica el acoplamiento directo de 2 carbonos sp^2 involucrando a haluros de arilo y/o vinilo (Figura 14.9) (Whitcombe et al., 2001). Tradicionalmente, este acoplamiento tiene lugar con Pd (0), normalmente generado a partir de un complejo de paladio, y una base, los cuales se dejan en reacción entre 4-24 horas dependiendo del substrato de partida utilizado.

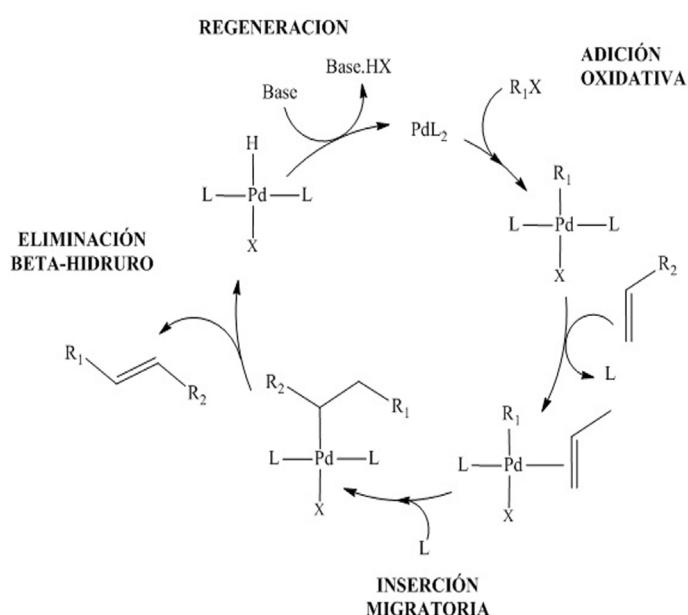
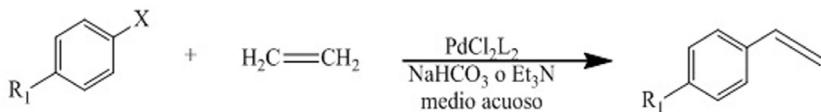


Figura 14.9. Esquema y ciclo catalítico de la reacción de Heck.

El alcance de esta reacción ha sido ampliamente estudiado. Generalmente, la reacción favorece el uso de haluros de arilo más activados debido a una mayor capacidad de los reactantes para añadirse oxidativamente al metal. Además, la velocidad de la primera etapa catalítica también podría depender de la capacidad de salida que posea el haluro. La reactividad del haluro de arilo para la adición oxidativa del complejo de Pd sigue el siguiente orden: Ar-Cl < Ar-Br << Ar-I. Debido a esto muchos estudios clásicos sobre las reacciones de acoplamiento de Heck están centrados en el uso del iodobenceno. Aunque éste es más favorable cinéticamente, Ar-Cl y Ar-Br son más abundantes y más baratos que Ar-I, haciendo de esta manera sus métodos más valiosos. Por lo tanto, uno de los objetivos en este campo hoy en día es el desarrollo de nuevos protocolos para las reacciones de Heck que no dependan sólo del yodo (Biffis et al., 2001).

El desarrollo de las reacciones de Heck en medio acuoso comenzó ya a principios de 1991 en las publicaciones de Kiji y Okano (1994). En este trabajo, se probaron las posibles condiciones que podrían permitir el desarrollo de las reacciones de acoplamiento en medio acuoso. Para este propósito, se exploraron tres posibles condiciones: 1) usar un haluro de arilo y un catalizador solubles en agua, 2) un haluro de arilo soluble y un catalizador insoluble en agua y 3) un catalizador soluble en agua y un haluro de arilo insoluble. Para todas estas condiciones se utilizó ácido bromobenzoico y etileno gaseoso. Para las primeras condiciones se observó que el catalizador se desactivaba por coordinación y precipitaba. Además, la escasa solubilidad del etileno en el medio acuoso no favorecía la reacción, mientras que el aumento de la presión en el sistema permitía la formación del complejo etileno-Pd (II), el cual formaba un precipitado negro. La misma baja solubilidad fue observada para las condiciones 2. En la tercera condición, sin embargo, sustituyendo el ácido bromobenzoico por iodofenol y usando el sistema trietilamina-agua y NaHCO₃, el 50.1 % de los productos de acoplamiento fueron obtenidos.

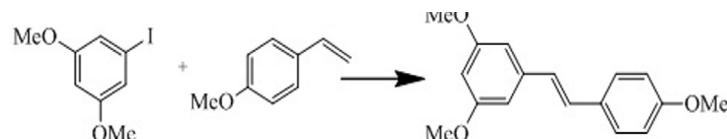


Haloareno	Catalizador	Fase	Base	Rendimiento
	Pd(OAc) ₂	H ₂ O	Et ₃ N	7.6 %
	Pd(OAc) ₂	H ₂ O/THF	Et ₃ N	34 %
	PdCl ₂	H ₂ O/THF	Et ₃ N	82.0 %

Figura 14.10. Esquema de las primeras publicaciones de la reacción llevada a cabo en medio acuoso.

En este primer trabajo se destaca la posibilidad de remplazar el disolvente orgánico por agua para el acoplamiento. En 1994 se publicó la obtención de un rendimiento para una reacción de acoplamiento en medio acuoso de hasta un 98 % usando el sistema agua-acetonitrilo junto con la adición de una sal orgánica (Jeffery, 1994). Al año siguiente, la reacción de Heck fue publicada habiéndose llevado a cabo usando agua sobrecalentada (Diminnie et al., 1995; Reardon et al., 1995). En la Figura 14.10 se muestran un ejemplo reacciones que fueron llevadas a cabo sobre medio acuoso.

Para subrayar la necesidad de desarrollar protocolos para microondas en fase acuosa que permitan llevar a cabo síntesis orgánicas, Botella y Nájera, (2004) publicaron la síntesis de análogos del resveratrol metilado usando tanto disolventes orgánicos como el agua en microondas. Los análogos del resveratrol metilado son importantes moléculas en la industria farmacéutica ya que se usan normalmente como precursores de agentes quimioterapéuticos de uso común. En este trabajo, moléculas biológicamente activas fueron sintetizadas a partir de haloareenos disustituidos y estirenos aromáticos en presencia tanto de (diciclohexil) amina, triethylamina o carbonato potásico como bases en agua. Como se aprecia en la Figura 14.11, un 99 % de rendimiento fue obtenido para la ruta B usando el microondas, mientras que un 96 % se obtuvo cuando el Pd fue reducido (C). Curiosamente, solo un 2 % de rendimiento se produjo para el compuesto cuando se trabajó con calentamiento convencional en la reacción. Comparativamente, se obtuvieron también excelentes rendimientos cuando catalizadores homegéneos de Pd fueron inmovilizados en un soporte sólido (Dawood, 2007). Al conectar un recientemente desarrollado pre-catalizador de benzotiol-oxima Pd a un polímero composite, se llegó hasta un 98 % de rendimiento (Figura 14.12).



Ruta A (2 % rendimiento)

Ruta B (99% rendimiento)

Ruta C (96% rendimiento)

Ruta A - $\text{Pd}(\text{OAc})_2$ (0.5% mol Pd); 14 h reacción
4:1 DMA/H₂O, Cy₂NMe, TBAB, 120 °C, cal. conv.

Ruta B - Cat. Pd (0.5% mol Pd); 10 min reacción
4:1 DMA/H₂O, Cy₂NMe, TBAB, 120 °C MW.

Ruta C - Cat. Pd (0.011% mol Pd); 13 h reacción
4:1 DMA/H₂O, Cy₂NMe, TBAB, 120 °C cal. conv.

Figura 14.11. Síntesis del resveratrol asistida por microondas mediante la reacción de Heck.

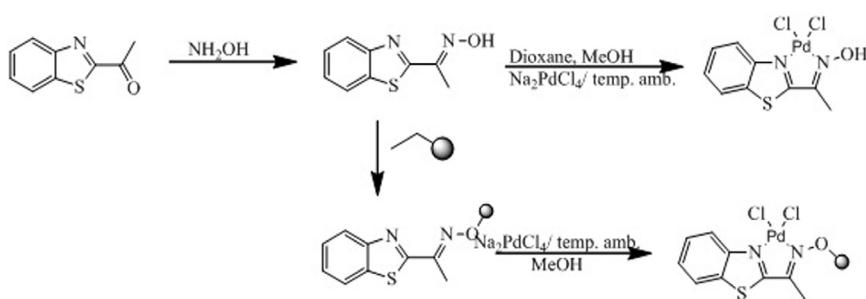


Figura 14.12. Ilustración de la inmovilización del catalizador benzotiazolato-oxima Pd para la reacción de acoplamiento de Heck asistida por microondas.

El uso del agua en reacciones de acoplamiento ha progresado significativamente a lo largo de los años, paralelamente al desarrollo de la química de microondas. Actualmente, las reacciones de Heck han evolucionado hacia el empleo de protocolos que no utilizan metales. Arvela y Leadbeater (2005) publicaron en el 2004 la reacción de acoplamiento de Heck entre el 4-bromoanisol y estireno en presencia de una concentración muy baja de Pd (500 ppb), agua, TBAB como agente de transferencia y K₂CO₃ (Figura 14.13). Curiosamente en este protocolo, se observaron unos buenos rendimientos cuando la mezcla de reacción no se mezclaba durante la exposición al microondas. Se cree que en ausencia de agitación mecánica, el agua disuelve a la base y la reacción de acoplamiento ocurre dentro de la interfase orgánica-acuosa. El mismo grupo de Leadbeater también describió la posibilidad de usar un proceso automatizado para las reacciones asistidas por microondas (Kappe y Dallinger, 2005). Usando un microondas modelo CEM voyager automatizado, las reacciones de Heck fueron escaladas con éxito desde 1 mmol hasta 10 mmol (con el estireno y el p-bromoanisol como substratos) por lo que se proporciona una prueba del concepto para su ampliación al sector industrial (Figura 14.13).

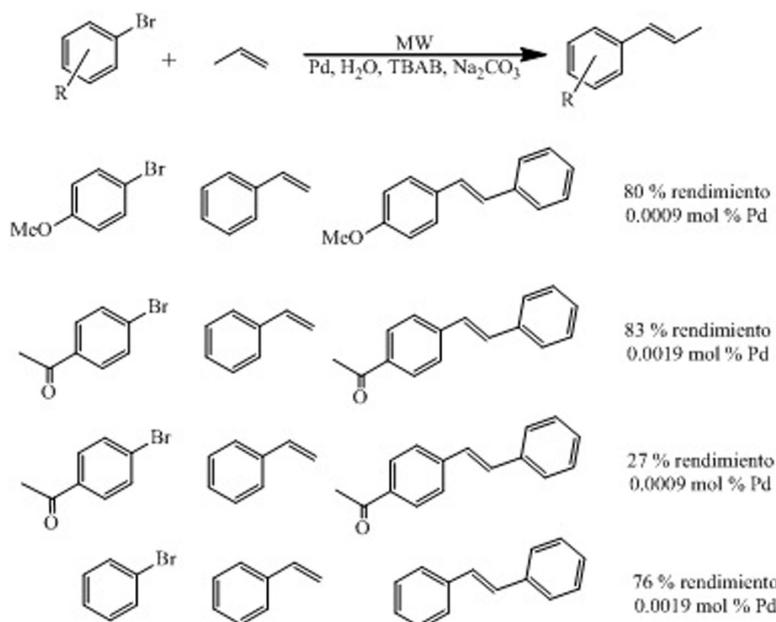


Figura 14.13. Reacción de acoplamiento de Heck con una concentración de Pd muy baja, tal y como se publicó en el trabajo de Leadbeater et al. (Arvela y Leadbeater, 2005).

El desarrollo de las reacciones de acoplamiento de Heck ha ido extendiendo el uso de ácidos arilborónicos en vez de haloareenos (Lindh et al., 2007). Los ácidos arilborónicos son comúnmente utilizados en acoplamientos tipo Suzuki, sin embargo las reacciones de Heck pueden llevarse a cabo usando este substrato de manera oxidativa (Figuras 14.14 y 14.15). Llevándolas a cabo bajo aire y a temperatura ambiente, las reacciones de acoplamiento transcurren de manera tranquila y eficientemente, reduciendo de esta manera las horas de reacción a tan solo minutos mediante el uso del microondas.

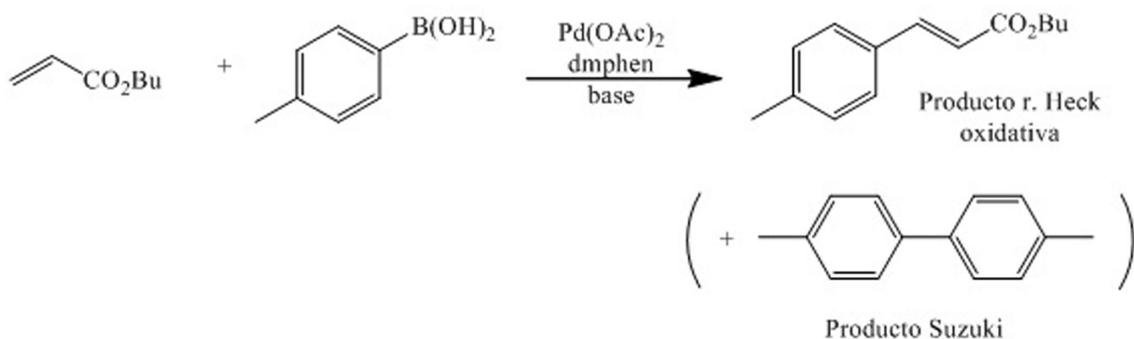


Figura 14.14. Acoplamiento de Heck del ácido arilborónico y una olefina pobre en electrones.

Reacción	Ácido Borónico	Producto	T (°C)	t	Rend. (%)
1			rt 100	24 h 10 min	84 86
2			rt 100	18 h 10 min	49 68
3			rt 100	18 h 10 min	97 94

Figura 14.15. Comparación de reacciones de acoplamiento de Suzuki llevadas a cabo a temperatura ambiente con aquellas que han utilizado el microondas.

A parte del desarrollo del acoplamiento de Heck en medio acuoso, otros posibles disolventes verdes se han estudiado con el fin de expandir el alcance de la síntesis. Los líquidos iónicos son compuestos orgánicos que tienen una muy baja presión de vapor a temperatura ambiente. Debido a esta propiedad como compuestos orgánicos con un alto punto de ebullición, se han convertido en disolventes atractivos para muchos protocolos de síntesis (Welton, 1999; Wasserscheid y Keim, 2000).

Aunque son relativamente más caros que el agua, los ILs proporcionan facilidad de separación y un aumento en la eficiencia de la catálisis, por lo que algunos científicos creen que la parte orgánica de estas moléculas actúan también como ligandos catalíticos (Fukuyama et al., 2002). En el trabajo de Vallin et al. (2002) el líquido iónico 1butil3metilimidazolium hexafluorofosfato (bmimPF_6) fue usado para llevar a cabo el acoplamiento de Heck entre el p-bromoanisol y la olefina butil acetato en presencia de Pd y Et_3N como base. Se uso la destilación para purificar el líquido iónico después de la reacción, lo cual condujo a 5 ciclos de reciclabilidad (reacciones de 20 minutos) a 180 °C (Figura 14.16).

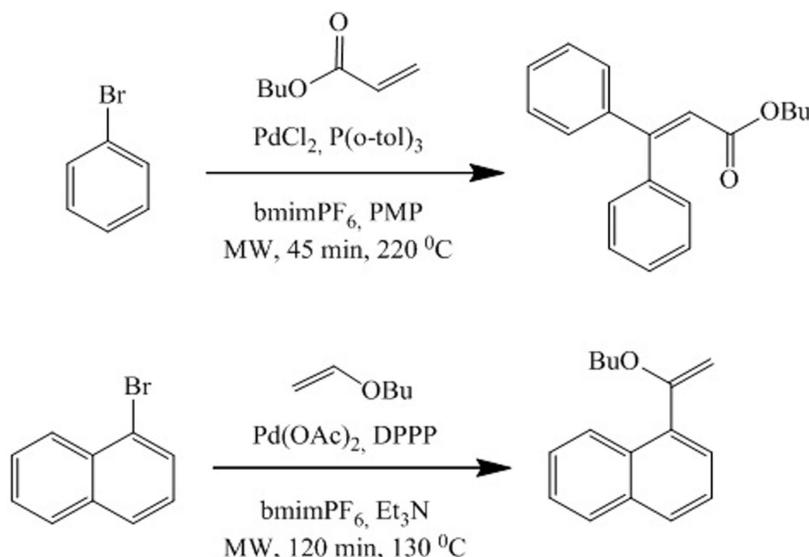


Figura 14.16. IL y compuestos aril funcionalizados en presencia de Pd y como base Et_3N asistidos por microondas.

Estudios similares para IL fueron publicados por (Xie et al., 2004) usando como líquido iónico el 1-octanil-3-metilimidazolio tetrafluoroborato ($[\text{OMIm}] \text{BF}_4$) también en ausencia de ligandos de fosfina, obteniéndose rendimientos superiores al 86 % en tan solo 2 minutos (Figura 14.17).

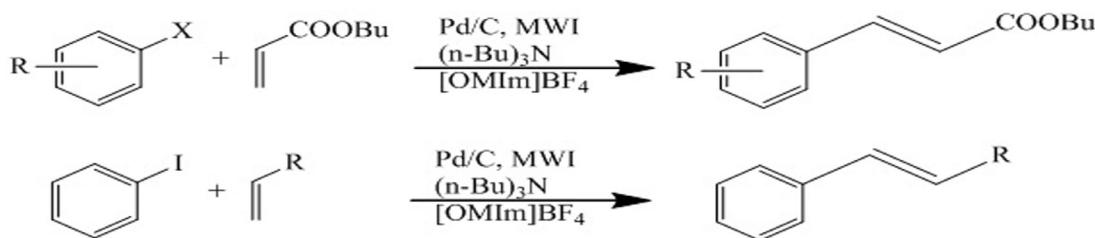


Figura 14.17. Reacciones de acoplamiento asistidas por microondas entre el halobenzeno y un alqueno.

En los hechos mencionados en este trabajo para las reacciones de Heck cabe destacar el valor de esta transformación orgánica en la industria. Debido a que esta reacción se puede aplicar fácilmente en la síntesis de numerosos precursores de fármacos, es muy importante el desarrollo de detalladas metodologías para la reacción de Heck. De modo similar, otras reacciones de acoplamiento, como la extensamente conocida reacción de acoplamiento de Suzuki, se han estado probando de manera similar en medio acuoso utilizando la irradiación asistida por microondas.

14.4.2. Reacción de Suzuki

Las condiciones para la reacción de Suzuki asistida por microondas son casi siempre similares a las utilizadas para la reacción de Heck, con la excepción de los sustratos. En una reacción de acoplamiento Suzuki convencional, los haloareos y los ácidos arilborónicos son usados en presencia de Pd homogéneo. La reacción de acoplamiento de Suzuki está considerada como una de las reacciones de formación de enlaces C-C más importante en química orgánica actualmente, especialmente para la síntesis de compuestos biarilos (Figura 14.18).

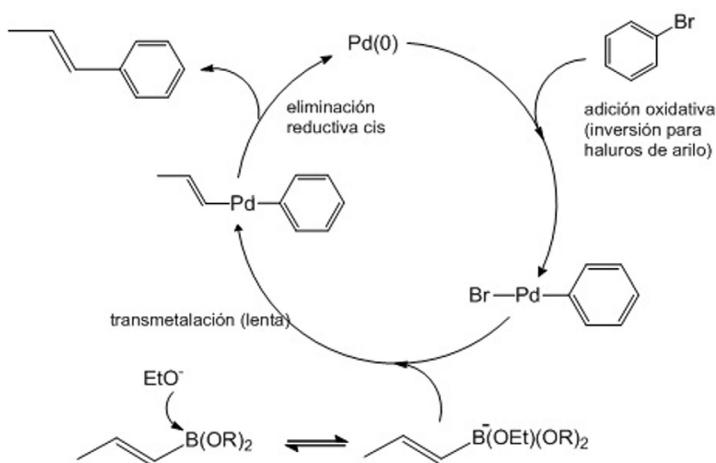


Figura 14.18. Ciclo catalítico propuesto para la reacción de acoplamiento de Suzuki entre el bromobenceno y un ácido alqueneborónico.

A finales de la década de los 90, después de las publicaciones sobre las reacciones de acoplamiento en medio acuoso asistidas por microondas, muchos otros protocolos empezaron a aparecer. Una de las primeras investigaciones en este campo fue la que llevaron a cabo Blettner et al. (1999), los cuales realizaron reacciones de acoplamiento de Suzuki, sin utilizar ligandos, entre los ésteres de polietilen glicol (PEG) de bromo-, iodo- y triflato en benzoatos para-sustituidos y ácidos arilborónicos tanto bajo calentamiento convencional como con calentamiento por microondas. Las muestras fueron calentadas por calentamiento convencional sin un co-disolvente orgánico hasta los 70 °C durante 2 horas, mientras que las reacciones que tuvieron lugar utilizando la irradiación del microondas se llevaron a cabo a 75 W durante 2-4 horas. Curiosamente, como queda reflejado en este estudio, las estructuras de los polímeros pueden preservarse en microondas, mientras que esto no ocurre cuando se utiliza en calentamiento convencional. Se observó la escisión de los polímeros de hasta un 45 % cuando la muestra era calentada de manera convencional (Figura 14.19).

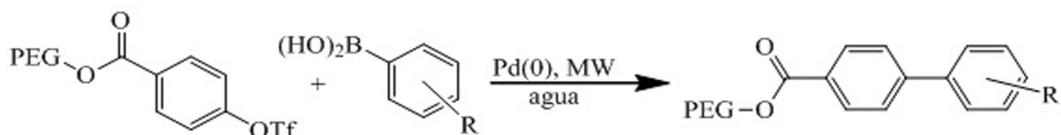


Figura 14.19. Acoplamiento directo entre el ácido bórano y el triflato benceno PEG-funcionadoizado en presencia de un catalizador de Pd.

Se ha demostrado que la reacción de acoplamiento de Suzuki asistida por microondas es efectiva para la síntesis de oligomeros de tiofenos (Melucci et al., 2002). Los tiofenos son moléculas atractivas porque tienen propiedades multifuncionales, entre ellas propiedades semiconductoras, que hacen que se apliquen en campos como la electrónica. En la optimización de las propiedades del tiofeno, la polimerización (comúnmente se utiliza el acoplamiento de Stille o de Suzuki) debe ser regioselectiva. Cada monómero de tiofeno debe ser también funcionalizado en otras partes para producir un oligomero más específico (Figura 14.20).

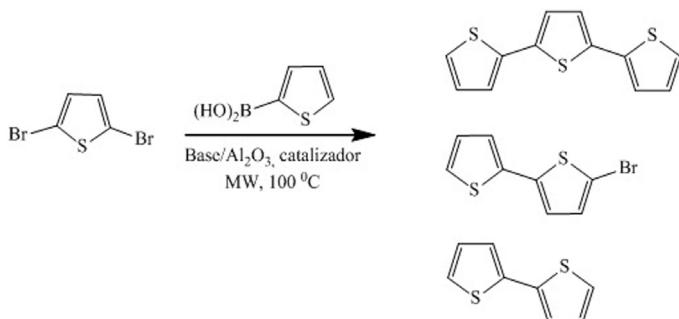


Figura 14.20. Síntesis del 2,5':2',5"-Tertiofeno 3 asistida por microondas sin utilizar disolvente.

Se encontró que con el fin de favorecer al oligomero 3 (Figura 14.20), el complejo $\text{PdCl}_2(\text{dpdpf})$ con la base KF deben ser utilizados. En este caso, aparte del polímero 3, 4 y 5 se obtienen también aunque en menor proporción (3:4:5 es 73:1:22). Aplicando esto a la síntesis de oligómeros de tiofeno más largos como el tertiofeno (3), cuartiofeno (7) y quintutiofeno (12), se encontró que el tiempo de purificación de los productos puede ser mucho mejor si la síntesis de estas cadenas largas se lleva a cabo paso a paso, de manera opuesta a la construcción de las moléculas grandes que se hacen a la vez. El oligómero 7 se obtuvo en este estudio después de estar expuesto a la irradiación del microondas durante 4 min a 80 °C (con halido 6 y derivados borónicos 2 a 5 mol % del catalizador y 5-10 equivalentes de KF y 0.2 mL de KOH) (Figura 14.21).

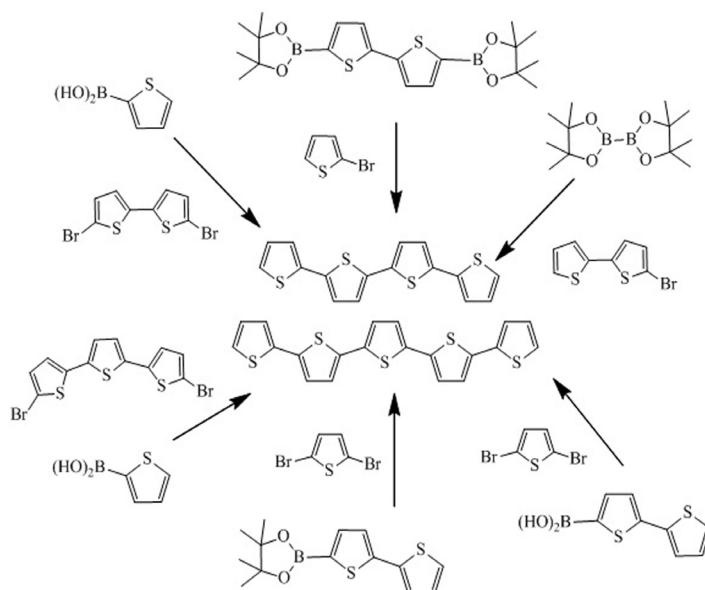


Figura 14.21. El uso del microondas para la síntesis de politiofenos puede llevar a una infinidad de posibles productos con diferentes propiedades electrónicas.

Los primeros estudios sobre reacciones de acoplamiento de Suzuki sin metales fueron publicados por Leadbeater, afirmando que sus reacciones estaban libres de estos. Después de una reevaluación, se encontró que estas reacciones de acoplamiento asistidas por microondas presentaban pequeñas concentraciones de Pd, de hasta 50 ppb, presentes entre las trazas del carbonato sódico que se había utilizado (Leadbeater, 2010). El acoplamiento de la 4-bromoacetofenona con fenilacetileno se estudió bajo diferentes condiciones en presencia de un agente de transferencia, una base y el microondas. Este estudio ha demostrado también que las reacciones de acoplamiento tipo Heck entre haluros de arilo y alquenos son posibles (Leadbeater et al., 2003) (Figura 14.22).

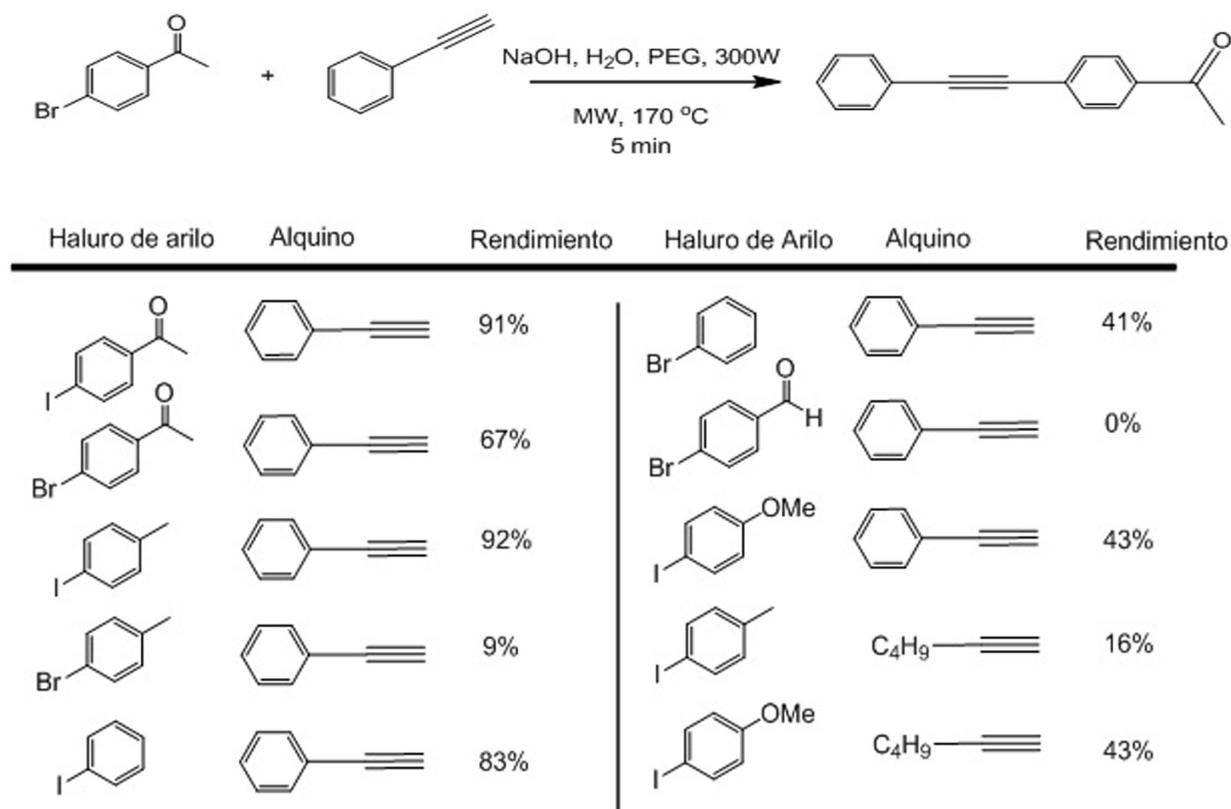
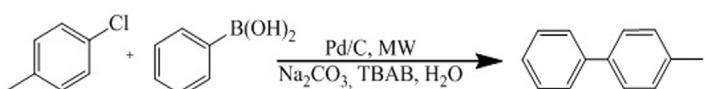


Figura 14.22. Esquema sintético sobre el acoplamiento entre el bromobenceno y un alqueno aromático usando el microondas y el agua sin ningún metal.

Al igual que en las reacciones de Heck, bases orgánicas han sido también probadas para usarlas en la reacción de acoplamiento de Suzuki para varios substratos (Chanthavong y Leadbeater, 2006). Se ha encontrado que usando el 1,8-diazabiciclo[5.4.0]undec-7ene (DBU) o el 1,1,3,3-tetrametilguanidina se puede incrementar los productos de acoplamiento hasta conseguir un rendimiento del 99 %. Aunque siempre hay un problema relacionado con la solubilidad en el medio acuoso, el rendimiento se aumentó principalmente debido al calentamiento selectivo del microondas. Además, cuando se usaron aminas como base para el acoplamiento, éste se pudo extender a mayor escala, obteniéndose rendimientos similares. Una forma de incrementar el rendimiento en medio acuoso utilizando el microondas es realizar un enfriamiento “cooling” simultáneo (Arvela y Leadbeater, 2005). Cuando se llevó a cabo el cooling de manera simultánea, como se puede observar en la Figura 14.23, el ratio entre el producto y el reactante fue mayor, lo cual se atribuye, principalmente, al incremento de la vida útil del haluro de arilo en la mezcla de reacción.



Reac.	Temp (°C)	Enfriamiento simultáneo	Producto (mmoles)	Material recuperado (mmoles)	
				4-clorotolueno	total
1	120	no	0.40	0.23	0.63
2	100	no	0.19	0.19	0.38
3	135	no	0.56	0.08	0.64
4	150	no	0.61	0.10	0.71
5	120	yes	0.75	0.07	0.82
6	100	yes	0.40	0.12	0.52
7	135	yes	0.71	0.10	0.81
8	150	yes	0.56	0.19	0.75

Figura 14.23. Cooling simultáneo de los productos de reacciones de acoplamiento directamente desde el microondas, lo que podría conducir a la obtención de mejores ratios en los productos.

Una forma interesante de abordar la necesidad de la separación downstream de los productos de reacción esta en el uso de perfluoroocilsulfonatos en vez de los haluros de arilo (Zhang et al., 2004). En el trabajo de Zhang et al. (2004) el perfluorooctilsulfonato fue sintetizado a partir del fenol vía hidrólisis básica y se unió a la superficie del perfluorooctano de extracción en fase sólida fluorada (F-SPE). De esta manera, cuando la superficie fue expuesta al ácido arilborónico y al microondas para la reacción de acoplamiento (y con un eluyente apropiado), el producto simplemente se separa de la columna. Otra posibilidad es unir el catalizador homogéneo a un soporte sólido. En el trabajo de Yi et al. (2007) Pd(0) soportado en quitosano fue preparado mediante la absorción de Pd(II) y su consecuente proceso de reducción. En presencia de TBAB como agente de transferencia, el catalizador fue usado en la reacción de acoplamiento de Suzuki de haluros de arilo y ácido borónico (Figura 14.24).

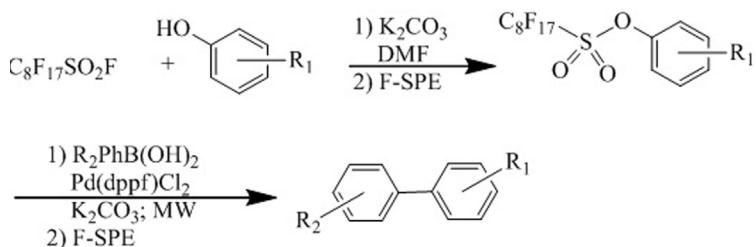


Figura 14.24. Síntesis de biarilos en fase sólida usando la irradiación por microondas.

El desarrollo de las reacciones de acoplamiento asistidas por microondas ha progresado tanto en los últimos años que numerosas publicaciones sobre acoplamientos libres de metales han aparecido en la literatura científica (Leadbeater y Marco, 2005; Singh et al., 2008). Aunque los experimentos aquí descritos son novedosos, no se puede estar seguro de que la reacción asistida por microondas esté completamente libre de metales, ya que como se ha demostrado anteriormente, incluso pequeñas concentraciones de un metal puede catalizar todo el proceso.

14.5. Conclusiones

El presente trabajo pretende proporcionar una visión general de varios ejemplos diferentes de reacciones homogéneas catalizadas bajo la irradiación por microondas. El efecto del microondas para llevar a cabo las reacciones es atribuible a su habilidad para inducir más vibraciones moleculares y por lo tanto, un calentamiento más rápido, siendo de esta forma capaz de reducir los tiempos de reacción desde horas hasta tan sólo unos minutos. Debido a esto, las reacciones asistidas por microondas son tan selectivas y pueden calentar tan sólo a un componente específico dentro de la mezcla de reacción, dejando el resto sin afectar. La mayoría de los sistemas homogéneos catalizados que se han publicado son procesos de acoplamiento. También hemos discutido aquí sobre dos de las reacciones de acoplamiento más conocidas y de numerosos protocolos de síntesis asistidas por microondas, incluyendo aquellos que se realizan en agua. En todos estos trabajos, las principales motivaciones para usar el agua como disolvente y el microondas radican en el incremento del *turn-over* de la reacción y que de esta forma es mucho más fácil la separación de los productos (lo cual se considera como sostenible). El incremento de la solubilidad de los reactivos orgánicos en agua mediante el uso del microondas es muy ventajosa, ya que estos pueden separarse fácilmente en condiciones normales. Otras formas de incrementar la separación han sido también publicadas. Como hemos señalado anteriormente, de muchas maneras, las reacciones orgánicas asistidas por microondas han proporcionado una dimensión diferente en el ámbito de la síntesis orgánica, proporcionando nuevas vías para conseguir reacciones más rápidas y con mejores rendimientos. En el ámbito del desarrollo de fármacos, esta tecnología es muy importante ya que nos permite incrementar la eficiencia de la síntesis y nos da la posibilidad de realizar ensayos biológicos, reduciendo de esta manera los años necesarios para la puesta a punto del fármaco.

Agradecimientos

Rafael Luque agradece el apoyo de la Consejería de Ciencia e Innovación, Junta de Andalucía por financiar el Proyecto de Excelencia P10-FQM-6711.

Bibliografía citada

- Arancon, R. A., Lin, C. S. K., Vargas, C., Luque, R. (2014). To be or not to be metal-free: trends and advances in coupling chemistries. *Org. Biomol. Chem.* 12, 10.
- Arvela, R. K., Leadbeater, N. E. (2005). Microwave-promoted Heck coupling using ultralow metal catalyst concentrations. *J. Org. Chem.* 70, 1786.
- Arvela, R. K., Leadbeater, N. E. (2005). Suzuki coupling of aryl chlorides with phenylboronic acid in water, using microwave heating with simultaneous cooling. *Organic Lett.* 7, 2101.
- Besson, T., Guillard, J., Rees, C.W. (2000). Multistep synthesis of thiazoloquinazolines under microwave irradiation in solution. *Tetrahedron Lett.* 41, 1027.

- Biffis, A., Zecca, M., Basato, M. (2001). Palladium metal catalysts in Heck C-C coupling reactions. *J. Mol. Catal. A-Chem.* 173, 249-274.
- Blettner, C. G., König, W. A., Stenzel, W., Schotten, T. (1999). Microwave-assisted aqueous Suzuki cross-coupling reactions. *J. Org. Chem.* 64, 3885.
- Botella, L., Nájera, C. (2004). Synthesis of methylated resveratrol and analogues by Heck reactions in organic and aqueous solvents. *Tetrahedron Lett.* 60, 5563.
- Chanthavong, F., Leadbeater, N. E. (2006). The application of organic bases in microwave-promoted Suzuki coupling reactions in water. *Tetrahedron Lett.* 47, 1909.
- Chebanov, V. A., Muravyova, E. A., Desenko, S. M., Musatov, V. I., Knyazeva, I. V., Shishkina, S. V., Shishkin, O. V., Kappe, C. O. (2006). Microwave-assisted three-component synthesis of 7-aryl-2-alkylthio-4, 7-dihydro-1,2,4-triazolo [1,5-a]- pyrimidine-6-carboxamides and their selective reduction. *J. Comb. Chem.* 8, 427.
- Dallinger, D., Kappe, C.O. (2007). Microwave-assisted synthesis in water as solvent. *Chem. Rev.* 107, 2563.
- Dawood, K. M. (2007). Microwave-assisted Suzuki-Miyaura and Heck-Mizoroki cross-coupling reactions of aryl chlorides and bromides in water using stable benzothiazole-based palladium precatalysts. *Tetrahedron Lett.* 63, 9642.
- de la Hoz, A., Diaz-Ortiz, A., Moreno, A. (2005). Microwaves in organic synthesis. Thermal and non-thermal microwave effects. *Chem. Soc. Rev.* 34, 164.
- Diminnie, J., Metts, S., Parsons, E. J. (1995). In situ generation and Heck coupling of alkenes in superheated water. *Organometallics.* 14, 4023.
- Fukuyama, M., Shinmen, M., Nishitani, S., Sato, M., Ryu, I. (2002). A copper-free Sonogashira coupling reaction in ionic liquids and its application to a microflow system for efficient catalyst recycling. *Org. Lett.*, 4, 1691.
- Hayes, B.L. (2002). *Microwave Synthesis: Chemistry at the Speed of Light*; CEM Publishing: Matthews, NC.
- Heck, R. F., Nolley, J. P. (1972). Palladium-catalyzed vinylic hydrogen substitution reactions with aryl, benzyl, and styryl halides. *J. Org. Chem.* 37, 2320.
- Jeffery, T. (1994). Heck-type reactions in water. *Tetrahedron Lett.* 35, 3051.
- Jiao, G.S., Castro, J.C., Thoresen, L.H., Burgess, K. (2003). Microwave-assisted syntheses of regiosomERICALLY pure bromorhodamine derivatives. *Org. Lett.* 5, 3675.
- Kabalka, G.W., Mereddy, A. R. (2005). Microwave-assisted synthesis of functionalized flavones and chromones. *Tetrahedron Lett.* 46, 6315.
- Kappe, C. O., Dallinger, D. (2005). The impact of microwave synthesis on drug discovery. *Nat. Rev. Drug Discov.* 5, 51.
- Kiji, J., Okano T. (1994). Two-phase catalysis by water-soluble phosphine complexes of Palladium. *J. Synth. Org. Chem. Jpn.* 52, 276.

- Kuhnert, N. (2002). Microwave-assisted reactions in organic synthesis-Are there any nonthermal microwave effects?. *Angew. Chem. Int. Ed.* 41, 1863.
- Larhed, M., Moberg, C., Hallberg, A. (2002). Microwave-Accelerated Homogeneous Catalysis in Organic Chemistry. *Acc. Chem. Res.* 35, 717.
- Leadbeater, N. E. (2010). Cross coupling: Where is free really free?. *Nature Chem.* 2, 1007.
- Leadbeater, N. E. (2005). Fast, easy, clean chemistry by using water as a solvent and microwave heating: the Suzuki coupling as an illustration. *Chem. Comm.* 23, 2881.
- Leadbeater, N. E., Marco, M., Tominack, B. J. (2003). First examples of transition-metal free Sonogashira-type couplings. *Org. Lett.* 21, 3919.
- Leadbeater, N. E., Marco, M. (2003). Transition-Metal-Free Suzuki-Type coupling reactions. *Angew. Chem. Int. Ed.* 115, 1445.
- Lidström, P., Tierney, J., Wathey, B., Westman, J. (2001). Microwave assisted organic synthesis. *Tetrahedron Lett.* 57, 9225.
- Lindh, J., Enquist, P. A., Pilotti, Å., Nilsson, P. (2007). Mats L.Efficient palladium (II) catalysis under air. Base-free oxidative heck reactions at room temperature or with microwave heating. *J. Org. Chem.* 72, 7957.
- Liu, X.Y., Li, C.H., Che, C.M. (2006). Phosphine gold (I)-catalyzed hydroamination of alkenes under thermal and microwave-assisted conditions. *Org. Lett.* 8, 2707.
- Mehta, V.P., Van der Eycken, E. V. (2011). Microwave-assisted C-C bond forming cross-coupling reactions: an overview. *Chem. Soc. Rev.* 40, 4925.
- Melucci, M., Barbarella, G., Sotgiu, G. (2002). Solvent-free, microwave-assisted synthesis of thiophene oligomers via Suzuki coupling. *J. Org. Chem.* 67, 8877.
- Mizoroki, T., Mori, K., Ozaki, A. (1971). Arylation of olefin with aryl iodide catalyzed by palladium. *Bull. Chem. Soc. Jpn.* 44, 581.
- Polshettiwar, V., Varma, R. S. (2008). Microwave-assisted organic synthesis and transformations using benign reaction media. *Acc. Chem. Res.* 41, 629-639.
- Reardon, P., Metts, S., Crittendon, C., Daugherty, P., Parsons, E. J. (1995). Palladium-catalyzed coupling reactions in superheated water. *Organometallics.* 14, 3810.
- Sheldon, R. (2001). Catalytic reactions in ionic liquids. *Chem. Comm.* 23, 2399.
- Singh, B. K., Kaval, N., Tomar, S., Van der Eycken, E., Parmar, V. S. (2008). Transition metal-catalyzed carbon-carbon bond formation Suzuki, Heck and Sonogashira reactions using microwave and microtechnology. *Org. Process Res. Dev.* 12, 468-474.
- Stadler, A., Kappe, C.O. (2001). High-Speed Couplings and cleavages in microwave-heated, solid-phase reactions at high temperatures. *Eur. J. Org. Chem.* 919.
- Valenti, P., Bisi, A., Rampa, A., Belluti, F., Gobbi, S., Zampiron, A., Carrara, M. (2000). Synthesis and biological activity of some rigid analogues of flavone-8-acetic acid. *Bioorg. Med. Chem.* 8, 239-246.

- Vallin, K. S. A., Emilsson, P., Larhed, M., Hallberg, A. (2002). High-speed Heck reactions in ionic liquid with controlled microwave heating. *J. Org. Chem.* 67, 6243.
- Wasserscheid, P., Keim, W. (2000). Ionic liquids-new "solutions" for transition metal catalysis. *Angew. Chem. Int. Ed.* 39, 3772.
- Wathey, B., Tierney, J., Lidström, P., Westman, J. (2002). The impact of microwave-assisted organic chemistry on drug discovery. *Drug Discov. Today.* 7, 373.
- Welton, T. (1999). Room-temperature ionic liquids. Solvents for synthesis and catalysts. *Chem. Rev.* 99, 2071.
- Whitcombe, N. J., Hii, K. K. M., Gibson, S. E. (2001). Advances in the Heck chemistry of aryl bromides and chlorides. *Tetrahedron Lett.* 57, 7449.
- Xie, X., Lu, J., Chen, B., Han, J., She, X., Pan X. (2004). Pd/C-catalyzed Heck reaction in ionic liquid accelerated by microwave heating. *Tetrahedron Lett.* 45, 809.
- Yi, S. S., Lee, D. H., Sin, E., Lee, Y. S. (2007). Chitosan-supported palladium (0) catalyst for microwave-promoted Suzuki cross-coupling reaction in water. *Tetrahedron Lett.* 48, 6771.
- Zhang, W., Chen, C. H. T., Lu, Y., Nagashima, T. (2004). A high efficient microwave-assisted Suzuki coupling reaction of aryl perfluorooctylsulfonates with boronic acids. *Organic Lett.* 6, 1473.

Digestión de muestras para análisis en microondas 15

M. Rosa Martínez Tarazona y M. Antonia López Antón

Abstract

This chapter focuses on the use of microwave ovens for the digestion of solid samples. It describes how these ovens have contributed to improving the methods of sample preparation to perform elemental analysis. First, it will briefly review the best-known and used classical methods to dissolve a solid and its limitations. Then, it will be described how microwave digestion has contributed to improving classical methods. It will be mentioned the limitations of microwave and possible drawbacks for sample digestions but also highlights its enormous advantages. Moreover, it will be reviewed the developments on instrumental laboratory microwave ovens and finally give some examples of applications for the digestion of different types of samples.

Keywords: Microwave digestion, Analytical methods, Sample preparation, Laboratory equipment for analysis.

Resumen

En este capítulo nos centraremos en la utilización de los hornos microondas para la digestión de muestras sólidas. Describiremos como estos equipos han contribuido a la mejora de los métodos de preparación de muestras para llevar a cabo su análisis elemental. Para ello, en una primera fase, revisaremos brevemente cuales son los métodos clásicos más conocidos y utilizados para disolver un sólido y cuáles son sus limitaciones. Analizaremos, a continuación, lo que los hornos microondas han aportado a estos procesos clásicos de digestión y como los han ido reemplazando. Haremos, además, un estudio crítico de las limitaciones de los microondas y sus posibles inconvenientes, pero también, destacaremos sus enormes ventajas. Repasaremos la evolución instrumental que han tenido los hornos microondas de laboratorio y finalmente daremos algunos ejemplos de sus aplicaciones para la digestión de distintos tipos de muestras.

Palabras clave: Digestión en microondas, Métodos analíticos, Preparación de muestras, Equipos de laboratorio para análisis.

15.1. Introducción

La mayor parte de los métodos de análisis elemental, que permiten la identificación y determinación de la composición de una sustancia, requieren que la muestra se encuentre en disolución. La correcta disolución de una muestra es un paso crítico en análisis y su adecuada ejecución es un objetivo del método analítico. La disolución es clave en muchos procedimientos analíticos pero sobre todo lo es en los métodos de análisis elemental, que permiten conocer los elementos presentes en la muestra y las concentraciones en las que se encuentran. Los métodos de análisis más utilizados son la adsorción atómica (AA) y la emisión atómica (EA), fundamentalmente la emisión atómica con plasma de acoplamiento inductivo (ICP), que se lleva a cabo en el instrumento denominado ICP-OES. La espectrometría de masas, utilizando asimismo un ICP para atomizar/ionizar la muestra (ICP-MS), es también una técnica ampliamente empleada. En cualquiera de estos equipos se requiere que la muestra se encuentre disuelta para su análisis.

Disolver un sólido no siempre es un problema complicado. Algunas muestras son fácilmente solubles en agua o en disoluciones de ácidos y bases. Sin embargo, muchos sólidos necesitan para su disolución reactivos fuertes y tratamientos intensos. Estos tratamientos en unos casos conllevan calentamientos a altas temperaturas, en otros la destrucción de la materia orgánica e incluso, para algunos sólidos, requieren de un paso previo de fusión. Todos ellos son lentos e implican diversas fuentes de error. En un procedimiento analítico, el paso de digestión es pues crítico, no sólo porque debe ser capaz de conseguir que todas las especies a analizar (analitos), queden en la disolución, sino también, porque si no se controla escrupulosamente su ejecución, se pueden producir importantes errores. Idealmente el método de digestión deberá ser capaz de disolver completamente la muestra y no solo el analito, lo cual en algunos casos no es una tarea sencilla.

Un importante avance en los procedimientos analíticos en relación con el paso de disolución de muestra, surgió a raíz de la incorporación a los laboratorios de los hornos microondas, a mediados de 1970. Un horno microondas de laboratorio, en lo fundamental, no es un equipo muy distinto de un horno microondas para uso doméstico.

De hecho en algunos laboratorios se han utilizado hornos domésticos para disolver muestras, aunque en algunas ocasiones, con consecuencias desafortunadas. La digestión con ácidos produce reacciones que pueden ser muy exotérmicas, originan gases corrosivos e incluso explosivos y cuando se realizan en vasos cerrados pueden alcanzar elevadas presiones. Estos hechos son incontrolables en un horno doméstico por lo que los microondas de laboratorio son equipos altamente blindados para su seguridad. Aunque existen una gran documentación sobre métodos de digestión de muestras en microondas y los equipos de laboratorio han alcanzado un elevado grado de desarrollo, no cesan de aparecer en la bibliografía científica nuevos procedimientos, y se están haciendo continuas mejoras en el equipamiento, tanto en los hornos como en los recipientes de digestión.

15.2. Los métodos clásicos de digestión

La elección de un procedimiento para disolver una muestra va a depender básicamente de la naturaleza de la misma. De manera simplificada podemos decir que los métodos de disolución varían según se trate de una muestra inorgánica o una muestra orgánica. Las muestras inorgánicas más sencillas se disuelven por lo general en ácidos o mezclas de los mismos, mientras que cuando se trata de materiales refractarios, cuarzo, silicatos y muchos minerales, es necesario en primer lugar someter al sólido a un proceso de fusión, que debe finalmente completarse disolviendo la muestra fundida. Las muestras orgánicas, requieren de un paso inicial de oxidación que puede ser llevado a cabo por vía húmeda con ácidos oxidantes, o por vía seca por combustión.

Independientemente de la necesidad de fundir u oxidar la muestra, en todos los procedimientos se hace necesario el paso de disolución por vía húmeda. Para ello los ácidos más utilizados son: HCl, H_2SO_4 , HNO_3 , HClO_4 y HF. Tanto cuando se utiliza un método clásico de digestión como cuando se lleva a cabo una digestión en microondas, el conocimiento de las propiedades de cada uno de estos ácidos y su utilidad para una determinada aplicación es la base imprescindible para poner a punto un método de digestión. En la Tabla 15.1 se muestran los ácidos más adecuados para cada tipo de digestión (Vandecasteele y Block, 1993).

Los métodos de disolución por vía húmeda pueden llevarse a cabo bien en vasos abiertos, bien en vasos cerrados. Los primeros han sido históricamente los más empleados y por ello los mejor conocidos, pero también los más desaconsejables porque conllevan los mayores problemas y fuentes de error. Se trata, por lo general, de métodos muy lentos que duran horas e incluso en algunos casos días. Durante este tiempo, no solo los ácidos se pierden por evaporación, sino que se pueden evaporar los analitos más volátiles. Se pueden producir, además, contaminaciones, tanto por los propios reactivos que deben utilizarse en cantidades relativamente altas, como por el ambiente del laboratorio. Estos tratamientos a su vez pueden ser origen de contaminación si no se controlan muy escrupulosamente. Por otra parte, independientemente de cual sea el medio de calentamiento, placas, baños etc., el control de la temperatura es poco preciso. Para evitar la mayoría de estos problemas se fueron desarrollando sistemas de digestión en vasos cerrados. Cuando la digestión se lleva a cabo en sistemas cerrados, los errores por pérdidas de muestra y de reactivo, así como los problemas de contaminación se reducen considerablemente.

Además, dependiendo del diseño y del material con el que se fabrican, que son fundamentalmente de PTFE (politetrafluoroetileno) o PFA (perfluoroalcoxido), materiales conocidos como teflón, estos vasos pueden trabajar a distintas temperaturas y presiones (Vandecasteele y Block 1993).

Tabla 15.1. Ácidos utilizados para la digestión de muestras.

Ácido	Recomendaciones de uso
HCl	Buen disolvente para muestras inorgánicas; sales, óxidos metálicos, metales, sulfuros etc.
H_2SO_4	Se utiliza cuando se necesitan puntos de ebullición por encima de los 300°C. Buen oxidante y deshidratante.
HNO_3	Oxidante fuerte capaz de disolver todos los metales menos Al y Cr. Se utiliza para muestras orgánicas.
HClO_4	Potente agente oxidante. Ataca las aleaciones de Fe y los aceros. Concentrado y caliente puede producir explosiones.
HF	Se utiliza para descomponer la sílice y los silicatos. Posteriormente debe utilizarse H_2SO_4 o HClO_4 para eliminar el exceso de ácido.
Mezclas de ácidos	Se utilizan distintas mezclas de ácidos para favorecer y acelerar la digestión. De ellas la más popular es el agua regia, que es una mezcla de HCl y HNO_3 en proporción (3:1).

La Figura 15.1, muestra, como ejemplo, algunos modelos de bombas clásicas de digestión. Son bombas de acero, con un revestimiento interno de PTFE, para reducir la contaminación e impedir la corrosión por los ácidos y muy especialmente por el HF o el agua regia. Estos recipientes ofrecen un procedimiento rápido para la disolución de la muestra que tiene varias ventajas importantes, proporcionando un medio para mantener ácidos o álcalis minerales fuertes a temperaturas por encima de los puntos normales de ebullición. Todo ello permite que se consiga una digestión completa de aquellas muestras que reaccionan lenta o incompletamente por otros métodos.



Figura 15.1. Distintos modelos de bombas de digestión (tomada de Parr Instrument Company www.parrinst.com/).

La mayoría de las bombas de digestión disponen de discos de seguridad de ruptura para proteger a la bomba y al operador de los riesgos de presiones altas o inesperadas. Los sistemas de digestión cerrados se pueden calentar en placas calefactoras, o en hornos convencionales y pueden llegar a utilizarse a temperaturas próximas a los 250 °C, alcanzándose en algunos de ellos presiones del orden de 300 atm (www.parrinst.com/).

Sin embargo, y como veremos a continuación, si las bomba de digestión se utilizan en hornos microondas es cuando se alcanzan los máximos rendimientos en su operación.

15.3. Descripción de un horno microondas y sus componentes para la digestión de muestras.

Básicamente un horno microondas de laboratorio es igual que un horno doméstico en lo que se refiere a sus componentes esenciales. El horno de laboratorio está formado, al igual que el electrodoméstico, por i) una cavidad que dispone de un plato giratorio donde se meten las muestras ii) un magnetrón que produce las microondas en torno a los 2450 MHz y iii) los controladores de tiempo y potencia. La cavidad de los hornos de laboratorio suele estar recubierta de un material inerte a los ácidos y tienen mayor volumen que la mayor parte de los microondas domésticos. Como ejemplo en la Figura 15.2 se muestra uno de los modelos clásicos de microondas de laboratorio.



Figura 15.2. Horno microondas de laboratorio para digestión de muestras Master 40 (tomado de www.bucksci.com/microwave-digestion).

Las diferencias fundamentales entre los hornos domésticos y los de laboratorio están en los materiales de los que se ha construido, los sistemas de protección del propio equipo y del trabajador, y los controles por software. Muchos de ellos tienen dos magnetrones. Además, como ya hemos adelantado, un microondas de laboratorio tiene su apoyo fundamental en los vasos de digestión o bombas en las que se lleva a cabo la disolución. Los vasos de digestión se diseñan con una amplia variedad de opciones para las diferentes aplicaciones.

Este diseño es similar en lo básico a las bombas de digestión clásicas que acabamos de describir, aunque no contienen ningún componente metálico, y ha ido evolucionando desde que los hornos microondas comenzaron a utilizarse en los laboratorios. En los últimos años las bombas de digestión no solo han sido perfeccionadas considerablemente sino que además se dispone en el mercado de una amplia variedad de modelos para diferentes aplicaciones y requerimientos.

Para entender la importancia de los recipientes en la digestión de muestras debemos revisar algunos de los problemas y necesidades a los que nos vamos a enfrentar. En primer lugar, estos recipientes deben fabricarse de materiales transparentes a las microondas, térmicamente estables e inertes a los ácidos. De manera simplificada podemos decir que hay dos tipos de bombas para su utilización en microondas, según trabajen a presión moderada o a alta presión. Las últimas, en algún caso, llegan a alcanzar presiones similares a las obtenidas en autoclaves. Estas características dependen del material del que están hechas (PFA, PTFE, etc.), de los volúmenes, discos y sistemas de ruptura etc. En función de estas características las utilizaremos para muestras fáciles de digerir o para muestras complicadas como son los materiales refractarios o las muestras orgánicas. Además, el tipo de muestra a digerir va a condicionar el volumen mínimo de la bomba o vaso de digestión. Para ello, se fabrican rotores que permiten distribuir las bombas de forma segura y uniforme y que tienen distintas características y tamaños. Algunos admiten hasta más de 40 vasos. Debemos señalar además, la importancia que tienen el control de la temperatura y de la presión en los vasos durante la digestión para conseguir que el método sea rápido, reproducible y seguro.

Los vasos de digestión de los primeros microondas de laboratorio no tenían posibilidad de controlar la presión y la temperatura, por lo que el control de estos parámetros se aproximaba regulando la potencia, de igual manera a como se hace en los hornos domésticos. Sin embargo, la tecnología actual permite de manera cada vez más precisa llevar a cabo un control de presión y temperatura en algunos rotores y vasos de digestión. Cada fabricante dispone de su propio sistema, generalmente bajo patente, y no vamos a describirlos aquí, pero sí destacaremos que hoy en día, por diferentes sistemas, el reto de medir estos parámetros ha sido alcanzado. En la Figura 15.3 se muestra un ejemplo de este tipo de sensores.

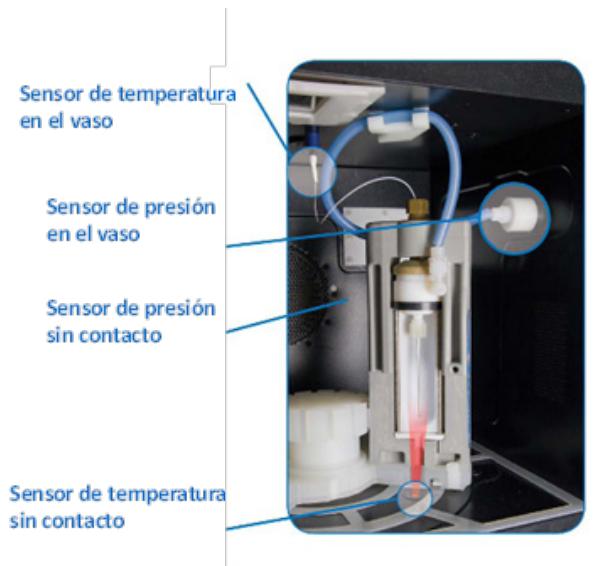


Figura 15.3. Sensores de presión y temperatura en bombas para equipo Mars 6 (CEM) (tomado de www.vertex.es/portal/docs/cem/).

Cada fabricante de microondas dispone de sus propios modelos y vasos de digestión para sus equipos y existe una amplia variedad en el mercado. Como ejemplo describiremos brevemente las características de algunos rotores y sus vasos de una marca determinada (www.milestonesrl.com) (Figura 15.4).

Los rotores, que se denominan en la Figura 15.4 de alta presión, están fabricados con PTFE de alta calidad, y permiten la digestión completa de cualquier muestra, incluyendo material refractario orgánico e inorgánico relativamente difícil. El denominado rotor de alta temperatura, y que como el anterior es un ejemplo de una de las variedades que existen en el mercado, contienen vasos en PTFE y permite la digestión de materiales cerámicos y refractarios. Estas muestras suelen ser muy difíciles de digerir, ya que las altas temperaturas y presiones requeridas pueden ocasionar daños en los vasos a presión convencionales y una reducción de su vida útil. Sin embargo, se fabrican modelos, como el que mostramos, diseñados para trabajar a una temperatura de hasta 300 °C, permitiendo una digestión segura y completa de las matrices más difíciles.



Disposición de bombas



Alta presión



Alta temperatura



Alto rendimiento



Alta versatilidad



Alta pureza

Figura 15.4. Ejemplos de distintos modelos de rotores y vasos para el horno ETHOS one de Milestone (www.milestonesrl.com/).

Los rotores denominados en la Figura 15.4 de alta pureza, contienen vasos de cuarzo y ofrecen rendimientos superiores, para análisis de ultratrazas. En ellos pueden emplearse cantidades mínimas de ácido, con lo que se reduce el blanco analítico. Permiten la digestión completa de muestras orgánicas tales como alimentos, plantas, polímeros, productos farmacéuticos, clínicos, biológicos y aceites.

Los tipos de rotores como el denominado en la Figura 15.4 versátil, ofrecen un manejo simple y capacidad de enfriamiento rápida y contienen vasos adecuados para muestras orgánicas fáciles y muestras ambientales. Existen además rotores en los que pueden colocarse un número muy elevado de bombas de digestión de distintos materiales, para realizar digestiones o lixiviaciones simples en una variedad de muestras, como tierras, sedimentos o aguas residuales. En la Figura 15.4 se han denominado a estos rotores como de alto rendimiento. Una de las limitaciones de las digestiones en bomba está en la cantidad de muestra que puede digerirse, condicionada por el equilibrio entre volumen del recipiente y la presión. Por lo general la cantidad de muestra a digerir en una bomba no debe exceder de 1 g. En los casos en que sea necesario digerir mayores cantidades, siempre podremos elegir llevar a cabo la digestión a presión atmosférica en vaso abierto, en lugar de a presión en una bomba.

Esto podría llegar a hacerse en un horno convencional pero se necesita para ello un módulo de adsorción de gases para evitar contaminaciones del laboratorio y de los operadores, por lo que se han diseñado sistemas especiales para resolver este problema. La Figura 15.5 muestra un digestor comercial de microondas de vaso abierto (www.cem.com/star.html). En este tipo de dispositivos se pueden digerir cantidades de hasta 10 g. Hoy día existen equipos de microondas para digestiones en vaso abierto, altamente automatizados.



Figura 15.5. Sistema para digestión por microondas en vaso abierto Start System 2 (CEM) ([tomado de www.cem.com/star.html](http://www.cem.com/star.html)).

15.4. Ventajas de la digestión con microondas

Los microondas han venido a reducir la mayor parte de los problemas que se producen en los métodos convencionales de digestión, ello es debido fundamentalmente al aumento de la temperatura. En una reacción química un incremento de la temperatura conlleva un menor tiempo de reacción.

En un microondas el aumento de la temperatura es consecuencia de un doble efecto, por un lado del propio sistema de digestión en vaso cerrado cuyas ventajas ya hemos descrito, y por otro porque el sistema de calentamiento es más rápido.

El tiempo de digestión de la muestra disminuye mucho debido a la acción de los microondas sobre los ácidos en los que está inmersa la muestra. Este ácido es dieléctricamente conductor, es decir, está formado por dipolos, que al aplicar un intenso campo magnético, giran muy rápidamente generándose unos 5 billones de colisiones moleculares por segundo. Consiguientemente, se alcanza una temperatura muy grande por encima del punto de ebullición del ácido a presión atmosférica.

El calentamiento se produce de forma uniforme en toda la masa de ácido pues las microondas actúan sobre todas sus moléculas, a diferencia del calentamiento tradicional que se realiza usando corrientes convectivas de calor, donde el reparto no es uniforme. Al aplicar microondas, no solo se experimenta un aumento de la temperatura sino también una fuerte agitación como consecuencia de la excitación molecular, lo cual contribuye a la desintegración de la matriz de la muestra. Todo ello confiere enormes ventajas para la digestión:

1. El tiempo de digestión de una muestra se reduce de horas a minutos
2. No se pierden elementos volátiles durante la digestión puesto que se lleva a cabo en vasos cerrados. Esto resulta de especial importancia en el análisis de elementos muy volátiles, de especial interés medioambiental, como mercurio, arsénico o cadmio.
3. No se producen humos ácidos lo cual mejora considerablemente las condiciones de trabajo en los laboratorios. Los hornos microondas de laboratorio, ya desde su inicio, se han diseñado como sistemas que pueden trabajar prácticamente sellados.
4. No se pierde ninguna cantidad de muestra durante la digestión por la misma razón anterior.
5. El riesgo de contaminación de la muestra por las condiciones ambientales se reduce considerablemente. Esta ventaja es especialmente importante cuando se analizan elementos en concentraciones del orden de las trazas o ultra-trazas,
6. Los blancos son más bajos porque se reducen los volúmenes de reactivos necesarios para la operación.
7. La operación en un horno microondas es totalmente automática ya que todos los modelos de laboratorio en el mercado disponen de un microprocesador que gobierna el funcionamiento del microondas y el procedimiento de digestión. De esta manera una vez puesto a punto un método puede memorizarse para su futura aplicación.
8. Para muestras difíciles de digerir como pueden ser materiales refractarios, óxidos cerámicos, minerales, aceites, carbonos etc, los sistemas de microondas permiten el uso de vasos especiales que trabajan a presiones elevadas.
9. Los hornos microondas tienen poderosos sistemas de seguridad y protección. El propio equipo está fuertemente blindado para eventuales explosiones, y protegido con materiales resistentes a los ácidos. Asimismo, las bombas de digestión disponen de grandes sistemas de seguridad.

A pesar de lo mencionado anteriormente, la disolución de muestras en hornos microondas está todavía en continua evolución, como puede comprobarse si se revisa la bibliografía científica, en la que se confirma que no dejan de ponerse a punto métodos de digestión por microondas para muestras de distintas características. En el siguiente apartado mencionaremos alguno de los últimos trabajos escogidos de entre los publicados en los últimos años.

15.5. Aplicaciones

Los hornos microondas de laboratorio, son útiles para un elevado número de aplicaciones e incluso existen distintos métodos normalizados (Agazzia y Pirolab, 2000), basados en su empleo. En cualquier caso, para desarrollar un nuevo método de digestión en microondas es necesario optimizar una serie de variables como son, la cantidad de muestra, los ácidos que van a utilizarse y el número de pasos para lograr la digestión completa. En cada paso debe definirse el tiempo, la temperatura y la potencia que se aplica. En algunos procedimientos y equipos es posible además controlar la presión. Como ejemplo de un método de digestión típico mostramos una aplicación (www.milestonesrl.com/es/biblioteca/applicaciones-para-digestion.html), para la digestión de pescado seco (Tabla 15.2).

Puesto que los conocimientos sobre digestiones clásicas son amplios y también lo están siendo los de digestión en microondas, cuando se trata de poner a punto un nuevo método podemos considerar unas pautas que pueden ser de general aplicación. En cualquier caso es conveniente que cada método sea optimizado en cada equipo, para cada tipo de muestra.

Tabla 15.2. Ejemplo de un método de digestión en microondas para el equipo Milestone ETHOS UP, MAXI-44, con rotor de alto rendimiento (<http://www.milestonesrl.com/es/biblioteca/applicaciones-para-digestion.html>)

Peso de muestra	Hasta 200 mg		
Reactivos	7 ml HNO ₃ 1 ml H ₂ O ₂		
Paso	Tiempo min	Temperatura °C	Potencia W
1	20	200	1800
2	15	200	1800

Cuando se trata de digerir muestras orgánicas como comida, carne, tejidos animales y vegetales, se producen reacciones exotérmicas, con gran cantidad de gases de descomposición. Para su digestión debe utilizarse poca cantidad de muestra y ácidos oxidantes como HNO₃ que puede ser ayudado con H₂O₂ para completar la oxidación. La temperatura máxima de digestión será de 200°C y el tiempo oscilará entre 20 y 30 minutos. En cualquier caso estas pautas son meramente orientativas, y a día de hoy todavía se evalúan y mejoran los procedimientos.

Mencionaremos algunos de los últimos trabajos, como los de Chevallier et al. (2015), Picoloto et al. (2015), Villa et al. (2015) y Barbosa et al. (2015), en los que desarrollan métodos para alimentos., los estudios de Chen et al. (2015), Muller et al. (2015), Passos et al. (2015) y Mesko et al. (2015) para plantas y vegetales y cuando se trata de tejidos humanos y animales, los de Taverna et al. (2015), Maher et al. (2016), Li et al. (2015) y Stanciu-Burileranu et al. (2015). Los materiales de carbono y combustibles requieren tratamientos similares y algunos ejemplos de métodos para estos materiales se encuentran en Grinberg et al. (2015), Gifford et al. (2015), Penha et al. (2015), Mketo et al. (2016) y Oliveira et al. (2015).

Las muestras medioambientales; tales como suelos, lodos, sedimentos o filtros de toma de partículas en aire, se pueden disolver por ejemplo con agua regia: (1HNO₃: 3HCl), y en algunos casos con HNO₃ y H₂O₂, pero además para que la digestión sea completa debe utilizarse HF. Algunos ejemplos recientes para distintos tipos de estas muestras pueden encontrarse en los trabajos de Ramanathan y Ting (2015), Illuminati et al. (2015) y Zhang et al. (2016).

Metales, aleaciones, óxidos, rocas, cerámicas, menas y escorias, se disuelven mediante reacciones no exotérmicas y no generan muchos gases. Para ello se utilizan ácidos, y muy habitualmente mezclas como la de HNO₃ y HCl o que lleven HF para los silicatos. Dependiendo del modelo de bomba pueden alcanzarse temperaturas de hasta 260°C. Las digestiones se llevan a cabo en aproximadamente 30 minutos. Algunos ejemplos de trabajos publicados recientemente sobre digestión de minerales pueden encontrarse en los estudios de Ni et al. (2015), Nian et al. (2015) y Shaverina et al. (2015).

A pesar de todas las ventajas que proporcionan los hornos microondas para la disolución de muestras, no podemos dejar de mencionar que algunos sólidos todavía resultan difíciles de disolver mediante microondas. Por ejemplo, el caso del análisis de impurezas en una muestra de grafeno, material muy difícil de digerir. Para casos como este, algunos hornos microondas permiten llevar a cabo un primer paso de fusión, después del cual ya puede llevarse a cabo la disolución de la muestra fundida. Un ejemplo de esta aplicación es la descrita por Patole et al. (2016).

15.6. Conclusiones

Los hornos microondas son una herramienta imprescindible en un laboratorio en el que se lleva a cabo análisis elemental de muestras sólidas. La mejora de la tecnología desde que estos hornos se diseñaron a mediados de los años 1970, en lo que se refiere a la calidad de los equipos y los materiales y sistemas de seguridad con que se fabrican, permite que se pueda trabajar con ellos de forma segura aún en los casos de las muestras más difíciles de disolver. Los microondas están altamente automatizados y controlados con programas fáciles de utilizar con lo que el método de digestión es rápido y sencillo. Además, en la actualidad existe una enorme cantidad de procedimientos documentados, a los que no dejan de añadirse nuevos métodos. Por otra parte, ha habido un enorme avance en el diseño de muy distintos vasos de digestión cuya utilización ha sido altamente optimizada y en los que se puede medir la presión y la temperatura durante el proceso.

Bibliografía citada

- Agazzia, A., Pirolab, U.C. (2000). Fundamentals, methods and future trends of environmental microwave sample preparation. *Microchemical Journal*, 67, 337-341.
- Barbosa, J.T.P., Santos, C.M.M., Peralva, V.N., Flores, E.M.M., Korn, M., Nóbrega, J.A., Korn, M.G.A. (2015). Microwave-assisted diluted acid digestion for trace elements analysis of edible soybean products. *Food Chemistry*, 175, 212–217.
- Chen, C., Shao, Y., Li, Y., Chen, T. (2015). Trace Elements in *Lycium barbarum* L. Leaves by Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry after Microwave Assisted Digestion and Multivariate Analysis. *Spectroscopy Letters*, 48, 775-780.
- Chevallier, E., Chekri, R., Zinck, J., Guérin, T., Noël, L. (2015). Simultaneous determination of 31 elements in foodstuffs by ICP-MS after closed-vessel microwave digestion: Method validation based on the accuracy profile. *Journal of Food Composition and Analysis*, 41, 35–41.
- Gifford, Mc., Liu, J., Rittmann, B.E., Vannella, R., Westerhoff, P. (2015). Phosphorus recovery from microbial biofuel residual using microwave peroxide digestion and anion exchange. *Water Research*, 70, 130-137.
- Grinberg, P., Sturgeon, R.E., Diehl, L., de O. Bizzi, C.A., Flores, E.M.M. (2015). Comparison of sample digestion techniques for the determination of trace and residual catalyst metal content in single-wall carbon nanotubes by inductively coupled plasma mass spectrometry. *Spectrochimica Acta Part B*, 105, 89–94.
- Illuminati, S., Annibaldi, A., Truzzi, C., Libani, G., Mantini, C., Scarponi, G. (2015). Determination of water-soluble, acid-extractable and inert fractions of Cd, Pb and Cu in Antarctic aerosol by square wave anodic stripping voltammetry after sequential extraction and microwave digestion. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 755, 182–196.
- Li, Y., Zhang, D., Huang, Y. Yuan S., Xu, Z. (2015). Speciation and optimization of multi-elements analysis of river sediment in Shanghai by ICP-MS with microwave-assisted digestion method. *Asian Journal of Chemistry*, 27, 808-812.
- Maher, W., Krikowa, F., Foster, S. (2016). Decomposition of three common selenium species found in animal tissues using microwave digestion with nitric acid and ICP-MS. *Microchemical Journal*, 126, 92–95.
- Mesko, M.F., Picoloto, R.S., Ferreira, L.R., Costa, V.C., Pereira, C.M.P., Colepicolo, P., Muller, E.I., Flores, E.M.M. (2015). Ultraviolet radiation combined with microwave assisted wet digestion of Antarctic seaweeds for further determination of toxic elements by ICP-MS. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 30, 260-266.
- Mketo, N., Nomngongo, Ph.N., Ngila, J.C. (2016). An innovative microwave-assisted digestion method with diluted hydrogen peroxide for rapid extraction of trace elements in coal samples followed by inductively coupled plasma-mass spectrometry *Microchemical Journal* 124, 201–208.

- Muller, A.L.H., Muller, E.I., Barin, J.S., Flores, E.M.M. (2015). Microwave-assisted digestion using diluted acids for toxic element determination in medicinal plants by ICP-MS in compliance with United States pharmacopeia requirements. *Analytical Methods*, 7, 5218-5225.
- Ni, W.-S., Zhang, H.-L., Mao, X.-J. (2015). Determination of zirconium and hafnium in iron concentrate ore by inductively coupled plasma atomic emission spectrometry with microwave digestion. *Yejin Fenxi/Metallurgical Analysis*, 35, 71-75.
- Nian, J.-Q., Gu, F., Zhu, C.-Y., Lu, N.-P. (2015). Determination of silicon, ferric, magnesium, potassium, sodium, phosphorus and sulphur in fluorite by microwave digestion-inductively coupled plasma atomic emission spectrometry. *Yejin Fenxi, Metallurgical Analysis*, 35, 39-43.
- Oliveira, J.S.S., Picoloto, R.S., Buzzi, C.A., Mello, P.A., Barin, J.S., Flores, E.M.M. (2015). Microwave-assisted ultraviolet digestion of petroleum coke for the simultaneous determination of nickel, vanadium and sulfur by ICP-OES. *Talanta* 144, 1052–1058.
- Passos, F., Carretero, J., Ferrer, I. (2015). Comparing pretreatment methods for improving microalgae anaerobic digestion: Thermal, hydrothermal, microwave and ultrasound. *Chemical Engineering Journal*, 279, 667–672.
- Patole, S.P., Simões, F., Yenicib, T.F., Warsama, B.H., Anjum, D.H., Costa, P.M.F.J. (2016). An evaluation of microwave-assisted fusion and microwave-assisted acid digestion methods for determining elemental impurities in carbon nanostructures using inductively coupled plasma optical emission spectrometry. *Talanta* 148, 94–100.
- Penha, T.R., Almeida, J.R., Sousa, R.M., Ribeiro de Castro, E.V., Weitzel Dias Carneiro, M.T., Pedrini Brandão, G. (2015). Multielement analysis of crude oil produced water by ICP OES after acid digestion assisted by microwave. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 30, 1154-1160.
- Picoloto, R.S., Doneda, M., Flores, E.L.M., Mesko, M.F., Flores, E.M.M., Mello, P.A. (2015). Simultaneous determination of bromine and iodine in milk powder for adult and infant nutrition by plasma based techniques after digestion using microwave-induced combustion. *Spectrochimica Acta Part B* 107, 86–92.
- Ramanathan, Th., Ting, Y-P. (2015). Selection of wet digestion methods for metal quantification in hazardous solid wastes, *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 3, 1459–1467.
- Shaverina, A.V., Tsygankova, A.R., Saprykin, A.I. (2015). A Procedure of ICP-AES Analysis of Silicon Using Microwave Digestion and Preconcentration. *Journal of Analytical Chemistry*, 70, 28–31.
- Stanciu-Burileranu, M.M., Stroe, V.M., Rizea, N., Musat, M. (2015). Comparison of digestion methods for total content of microelements in soil samples by HG-AAS. *Romanian Biotechnological Letters*, 20, 10107-10113
- Taverna, D., Norris, J.L., Caprioli, R.M. (2015). Histology-Directed Microwave Assisted Enzymatic Protein Digestion for MALDI MS Analysis of Mammalian Tissue. *Analytical Chemistry*, 87, 670–676.
- Vandecasteele, C., Block, C.B., (1993). *Modern Methods for Trace Element Determination*. John Wiley y Sons. England, West Sussex

Villa, J.E.L., Pereira, C.D., Cadore, S. (2015). A novel, rapid and simple acid extraction for multielemental determination in chocolate bars. *Microchemical Journal*, 121, 199–204.

Zhang, J., Lv, Ch., Tong, J., Liu, J., Yu, D., Wang, Y., Chen, M., Wei, Y. (2016). Optimization and microbial community analysis of anaerobic co-digestion of food waste and sewage sludge based on microwave pretreatment. *Bioresource Technology*, 200, 253–261.

Referencias bibliográficas de interés

Kingston, H.M., Haswell, S.J. (1977). *Microwave-enhanced chemistry: fundamentals, sample preparation, and applications*. American Chemical Society. Washington, DC

Kingston, H., Kingston, H.M., Jassie, L.B. (1988). *Introduction to Microwave Sample Preparation: Theory and Practice*. American Chemical Society. Washington, DC.

Moraes Flores, E.M. *Microwave-Assisted Sample Preparation for Trace Element Analysis*. Elsevier. Amsterdam, The Netherlands.



J. Ángel Menéndez Díaz nació en Lugones, Asturias, España, en 1964. Es licenciado en Químicas (1988) y doctor en Químicas (1994) por la Universidad de Oviedo. Research Assistant en Penn State University, EE.UU. (1995-1996). Investigador Científico en el INCAR-CSIC (desde 1997) donde lleva a cabo su investigación en el campo de los materiales de carbono y el uso del calentamiento con microondas aplicado a procesos industriales. Autor y coautor de más de 150 publicaciones científicas así como de varios libros, capítulos de libros y patentes. Ha dirigido varias tesis doctorales y proyectos de investigación nacionales e internacionales en el campo de los de procesos industriales de calentamiento con microondas. Ex-miembro de la Junta Directiva del Grupo Español del Carbón (2003-2011). Editor Fundador del Boletín del Grupo Español del Carbón (2005-2014) Socio Promotor de la EBT Xerolutions S.L.



Ángel H. Moreno nació en Cienfuegos, Cuba, en 1966. Se graduó de "Ingeniero Termoenergético" en 1989, por la Facultad de Ingeniería de la Universidad de Cienfuegos (UCf), Cuba. Obtuvo el título de "Doctor Ingeniero Industrial" por la Universidad de Oviedo, España, en 1999, dentro del Programa de Doctorado de "Tecnología y Ahorro Energético". En 2001 recibió el "Premio Extraordinario de Doctorado", correspondiente al curso académico 1998 – 1999, concedido por la Comisión de Doctorado y la Junta de Gobierno de la Universidad de Oviedo. Durante su carrera profesional ha trabajado como profesor e investigador en diferentes centros de investigación científica e instituciones de educación superior, tales como el Instituto Nacional del Carbón (INCAR), perteneciente a la Agencia Estatal Consejo Superior de Investigaciones Científicas (CSIC), de España, la Universidad de Cienfuegos (UCf) y la Delegación de la Academia de Ciencias de Cuba (ACC), en Cienfuegos. Actualmente trabaja como docente e investigador en la Universidad Técnica de Cotopaxi (UTC), en Ecuador, donde es miembro de su Comité Científico. Ha impartido las siguientes asignaturas: Máquinas Motrices y Térmicas, Termodinámica, Transmisión de Calor, Generadores de Vapor, Proyecto Integrador y Proyecto de Titulación. Ha participado en diversos proyectos de investigación en el campo de la reducción de las emisiones contaminantes procedentes de la combustión de combustibles fósiles y el incremento de la eficiencia energética de equipos y procesos industriales. Es autor y coautor de varios artículos científicos y de otras publicaciones en libros y volúmenes colectivos; y más de 20 comunicaciones presentadas a diferentes congresos internacionales y nacionales.



Universidad
Técnica de
Cotopaxi

Av. Simón Rodríguez s/n Barrio El Ejido Sector San Felipe.
Latacunga - Ecuador.
Teléfonos: (593) 03 2252205 / 2252307 / 2252346.
www.utc.edu.ec

ISBN: 978-9978-395-34-9

