

Conciencia Química y CO₂

FRANCISCO JOSÉ
FERNÁNDEZ ÁLVAREZ

“La concentración de CO₂ en la atmósfera ha alcanzado niveles preocupantes y la tendencia es al alza. Esta realidad representa un desafío y una oportunidad de cambio para nuestra sociedad”.



pexels.com

CONCENTRACIÓN ACTUAL DE CO₂ EN LA ATMÓSFERA

La concentración de dióxido de carbono (CO₂) en la atmósfera de nuestro planeta ha aumentado continuamente durante las últimas décadas. En la actualidad su valor supera las 400 partes por millón (ppm).¹ El análisis del aire atrapado en los núcleos de hielo de la Antártida ha permitido determinar que la concentración de CO₂ en la atmósfera terrestre durante los últimos 420.000 años ha oscilado periódicamente entre 180 y 280 ppm.² Sin embargo, el constante aumento de las emisiones de CO₂ a la atmósfera, como consecuencia de la actividad humana, ha provocado la alteración de los ciclos

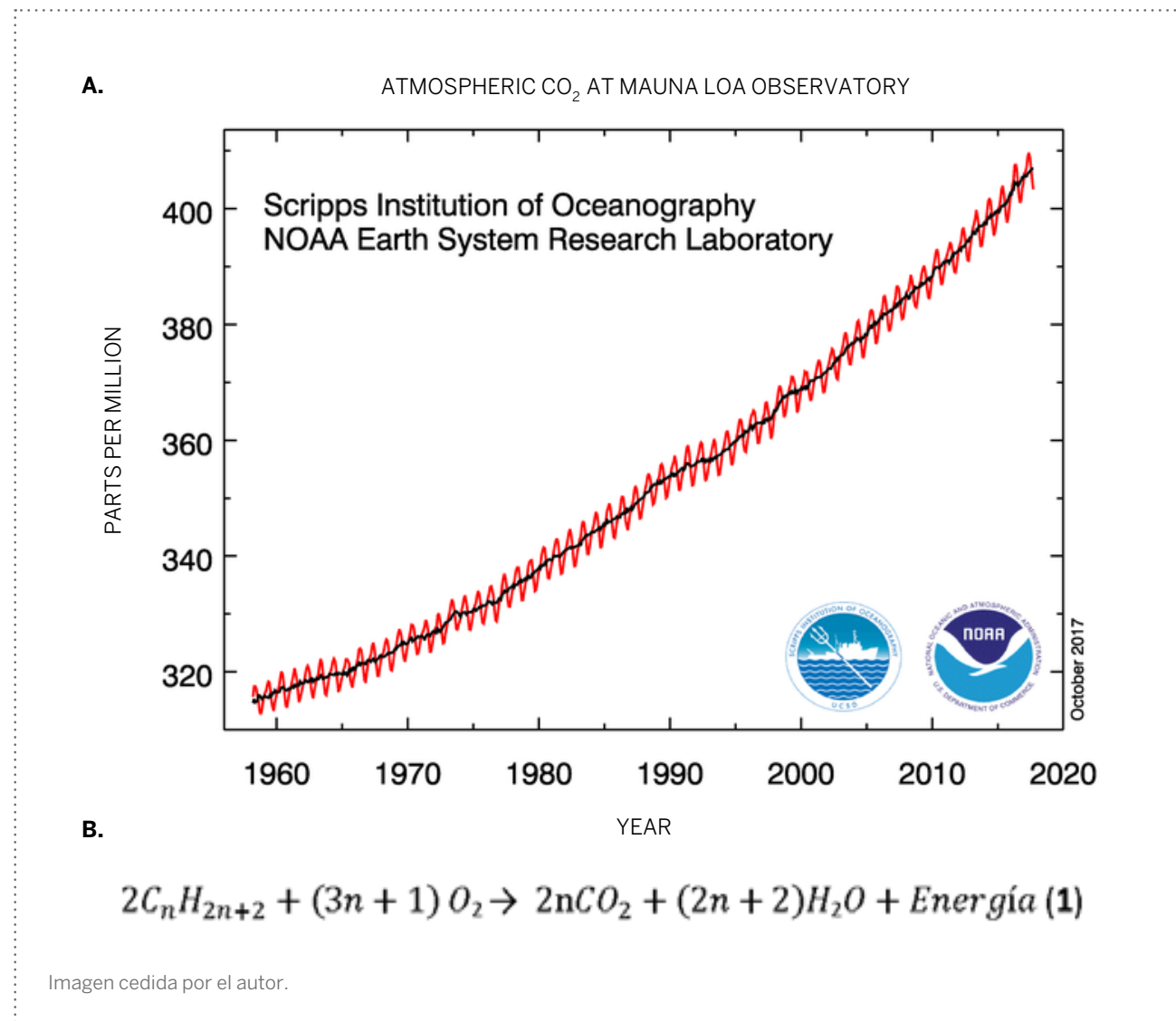
geológicos que han regulado la concentración de CO₂ atmosférico durante centenares de miles de años.^{2b} Además, puesto que la concentración de CO₂ atmosférico está íntimamente relacionada con la temperatura media del planeta, la situación actual está provocando un paulatino calentamiento global del planeta y por tanto se puede considerar como una de las causas del cambio climático.³

CONTROL DE LAS EMISIONES DE CO₂ FRENTE A DESARROLLO

Si damos un paseo por cualquier museo arqueológico podemos constatar que nuestra especie ha utilizado la combustión de materia orgánica como principal fuente de energía durante milenios. Por regla general,

podemos definir la combustión de una sustancia orgánica como una reacción química en la cual enlaces carbono-hidrógeno y carbono-carbono, presentes en la materia orgánica, reaccionan con oxígeno para generar agua, CO₂ y energía. Esta reacción tan sencilla ha sido de gran importancia para nuestros antepasados y para la evolución de nuestra especie, pues nos ha permitido calentarnos, conservar los alimentos, cocer ladrillos y utensilios de barro, fundir metales, etc. En un principio quemábamos madera, luego carbón y en las últimas décadas estamos quemando miles de toneladas de petróleo y gas natural al año.

En este contexto es importante tener en cuenta el incesante aumento de la población humana que ha experimentado nuestro planeta durante las últimas décadas,



A.- Representación de la variación de la fracción de moles de CO₂ por moles de aire seco multiplicados por un millón (ppm) desde 1960 a nuestros días.¹

B.- Reacción de combustión.

llegando a ser más de 7.300 millones de habitantes en 2015 según fuentes de la ONU.⁴ Si tenemos en cuenta que, a pesar del desarrollo de las energías renovables, seguimos dependiendo en gran medida de los combustibles fósiles para nuestras calefacciones, cocinas, procesos de generación de energía eléctrica, automoción y para la mayoría de nuestros procesos industriales,⁵ es fácil comprender que las emisiones de CO₂ a la atmósfera hayan aumentado en tal magnitud en los últimos años. Por tanto, nos encontramos frente a un gran reto global cuya solución pasa por incrementar la inversión en investigación básica y aplicada, que permita el desarrollo de nuevas energías, así como la implantación de procesos industriales sostenibles.

EL PAPEL DE LA QUÍMICA EN EL DESARROLLO SOSTENIBLE

La Química, como cualquier otra rama de la Ciencia, es una mera herramienta en manos de la humanidad. En el pasado esta rama de la Ciencia ha sido empleada por parte de algunos sectores de nuestra sociedad como medio para enriquecerse, a corto plazo, sin pensar en el impacto medioambiental de los procesos industriales. De hecho, algunas multinacionales, aun conociendo los riesgos que sus procesos entrañaban, en vez de invertir en desarrollar metodologías sostenibles, buscaron países en vías de desarrollo con legislaciones medioambientales y laborales más per-

misivas para instalar sus factorías. Esto ha tenido graves consecuencias para el medio ambiente y la salud de la población cercana a dichas fábricas, algunas de ellas llegaron a ser de tal magnitud que ocuparon un espacio destacado en la prensa, véase como ejemplo: la tragedia ocurrida en Bhopal (India) o el desastre de Aznalcóllar ocurrido en nuestro país. Por todo ello, hoy día, cuando mencionamos la palabra Química, nuestra mente la asocia con residuos tóxicos y contaminación del medio ambiente, en definitiva con algo negativo y peligroso para la salud.

Esta asociación mental está muy lejos de la realidad, ya que es gracias a la Química que hemos podido al-



- La implantación de metodologías que permitan la captura y posterior almacenamiento del CO₂ generado en la industria.
- El desarrollo de procesos catalíticos, que hagan posible la transformación de CO₂ en productos de alto valor añadido a bajo coste, tendría como consecuencia un aumento del precio del CO₂, transformándolo de residuo en un producto de interés comercial. Lo que lógicamente sería un incentivo para que los empresarios invirtiesen en la implantación de tecnologías que les permitiese capturar el CO₂ que generan sus procesos.

TRANSFORMACIÓN QUÍMICA DE CO₂ EN PRODUCTOS DE ALTO VALOR AÑADIDO

El escenario descrito en los apartados anteriores pone de manifiesto la necesidad de controlar y reducir las emisiones de CO₂ a la atmósfera. La implantación de una economía del CO₂ no es suficiente para reducir las emisiones de dicho gas a la atmósfera. Para lo cual, lo más efectivo sería el desarrollo de nuevas fuentes de energía renovables que no emitiesen CO₂ a la atmósfera. Sin embargo, el desarrollo de tecnologías que permitan la captura y el almacenamiento de grandes cantidades de CO₂, así como de métodos que permitan su utilización como materia prima en la industria química, contribuirían de un

modo positivo a la reducción de sus emisiones a la atmósfera. Además, si tenemos en cuenta que el CO₂ es un gas muy abundante, disponible en cualquier lugar y barato, su empleo como fuente renovable de átomos de carbono en procesos industriales de síntesis orgánica es de gran interés.

En la actualidad, entre los procesos industriales que utilizan CO₂ como materia prima destacan: (i) la síntesis de carbamatos cíclicos y policarbamatos por reacción de CO₂ con epóxidos en presencia de catalizadores adecuados.⁸ Los carbamatos cíclicos se utilizan como intermedios en múltiples procesos de síntesis orgánica y como disolventes polares, (ii) la obtención de ácidos carboxílicos a partir de reacción de CO₂ con fenóxidos de metales alcalinos⁹ y (iii) la producción de urea mediante reacción de CO₂ con amoníaco y posterior deshidratación del carbamato amónico resultante.¹⁰ Sin embargo, si sumamos la cantidad de CO₂ utilizada en todos los procesos industriales del planeta solo se compensan el 2% de las emisiones de CO₂ anuales, por lo que el desarrollo de nuevos procesos de síntesis orgánica a partir de CO₂ es una línea de investigación de gran importancia.⁸

Otra posibilidad, que se está explorando en nuestros días, es la hidrogenación catalítica de CO₂ para su transformación en vectores energéticos como por

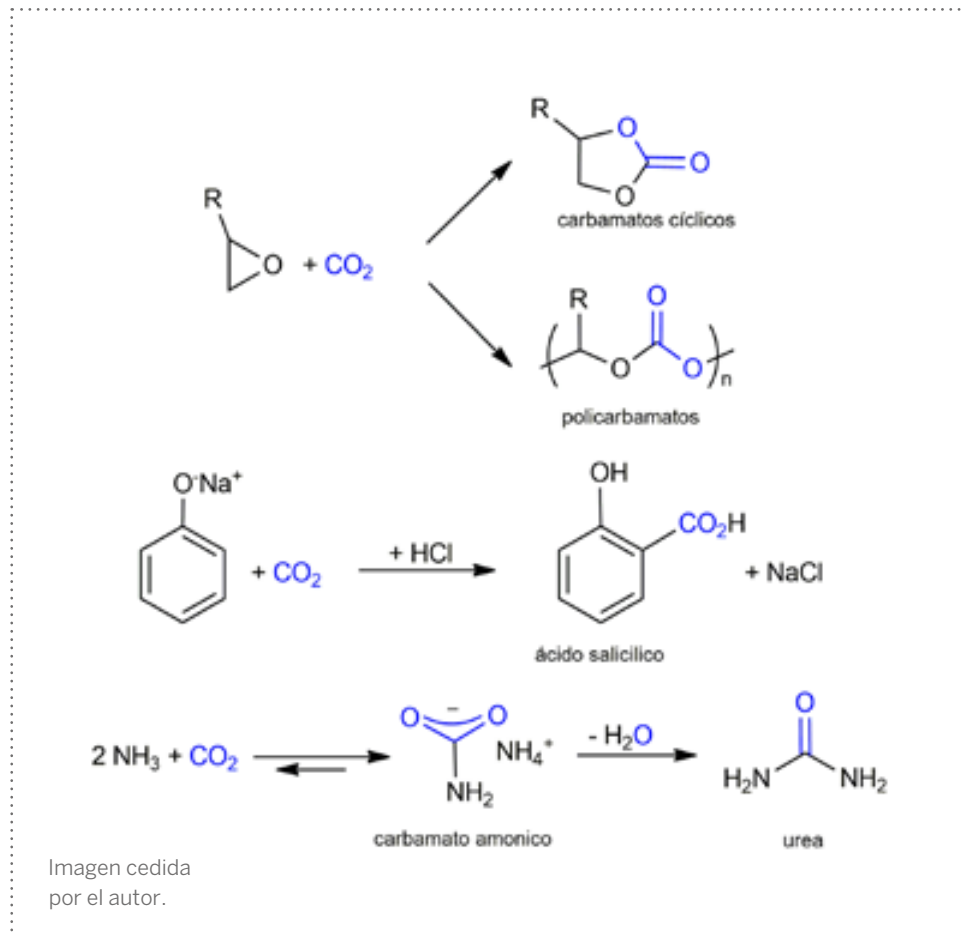
“La implantación de una economía del CO₂ no es suficiente para reducir las emisiones de dicho gas a la atmósfera”.

canzar el nivel de salud y bienestar del que disfrutamos hoy día. Afortunadamente, en la actualidad, la concienciación social se ha traducido en que la mayoría de los países del mundo dispongan de un marco legal que fomenta que las empresas implanten procesos industriales “Sostenibles”.⁶ En concreto, la Química Sostenible busca el diseño de procesos químicos industriales con el menor coste energético posible y que impliquen la eliminación o reducción de residuos. Los fundamentos de la *Química Sostenible* se recogen en doce principios que se ilustran en la tabla adjunta.⁷

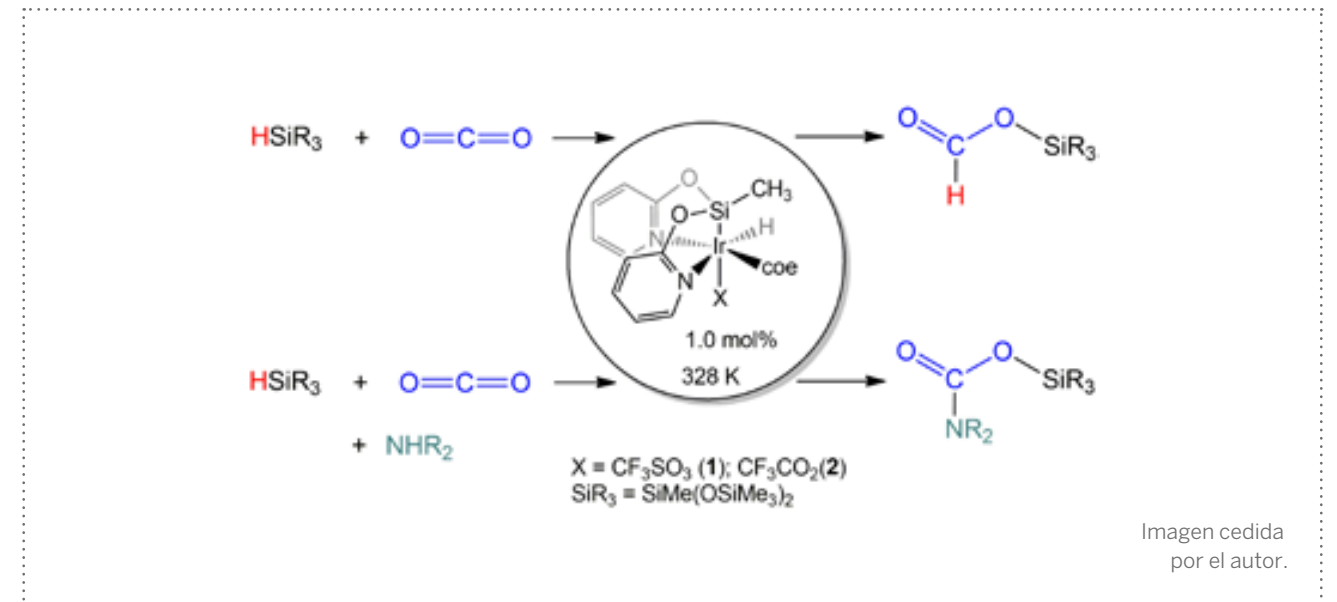
Si abordamos la reducción de las emisiones de CO₂ a la atmósfera, desde el punto de vista de la Química Sostenible, las soluciones que se pueden implantar son varias, entre ellas están:

PRINCIPIOS DE LA QUÍMICA SOSTENIBLE⁷

1. Es mejor evitar la formación de residuos que tratarlos o limpiarlos después de que se hayan formado.
2. Los métodos de síntesis deberían diseñarse para maximizar la economía atómica.
3. Siempre que sea posible, las metodologías sintéticas deberían diseñarse para usar y generar sustancias con poca o ninguna toxicidad para la salud humana y el medio ambiente.
4. Los productos químicos deberían diseñarse para mantener la eficacia de su función, a la vez que reducen su toxicidad.
5. El empleo de disolventes y de operaciones de separación debería evitarse en lo posible, y ser inocuos cuando se empleen.
6. El impacto medioambiental y económico de los requerimientos energéticos debe ser reconocido y minimizado.
7. Deben utilizarse materias primas renovables siempre que sea técnica y económicamente viable.
8. Reducción de sustancias empleadas en la medida de lo posible.
9. El empleo de catalizadores.
10. Los productos químicos deben diseñarse de forma que al final de su función no persistan en el entorno y se degraden en productos inocuos.
11. Deben desarrollarse metodologías analíticas que permitan el seguimiento y control de procesos en tiempo real, antes de que se formen sustancias peligrosas.
12. Las sustancias químicas y las formas en que se usas dichas sustancias en un proceso químico deben escogerse para minimizar el potencial de accidentes químicos, incluyendo vertidos, explosiones e incendios.



Procesos industriales que emplean CO₂ como reactivo.



▲ Procesos de reducción de CO₂ con heptametiltrisiloxano catalizados por complejos de iridio.

ejemplo ácido fórmico y/o metano. En la actualidad se han desarrollado diversos sistemas catalíticos que permiten la reducción de CO₂ a ácido fórmico. Sin embargo, la aplicación de este tipo de procesos a nivel industrial requiere encontrar solución a algunos problemas como son: i) la producción de hidrógeno sostenible y barata, ii) el reciclaje de los catalizadores y iii) encontrar metodologías que no requieran el empleo de reactivos adicionales en cantidades estequiométricas (como por ejemplo NaOH).¹¹

Por otro lado, el empleo de hidrosilanos para reducir el CO₂ a sililformiatos es una alternativa que se ha desarrollado durante los últimos años. Esta reacción tiene como ventaja que es termodinámicamente favorable y, aunque esta cinéticamente impedida, se ha encontrado gran número de catalizadores que la hacen posible.¹² Sin embargo, los hidrosilanos son reactivos caros y algunos de ellos inflamables. En este sentido cabe destacar que nuestro equipo de investi-

“Otra posibilidad, que se está explorando en nuestros días, es la hidrogenación catalítica de CO₂ para su transformación en vectores energéticos”.

gación ha desarrollado durante los últimos años sistemas catalíticos que permiten la reducción de CO₂ a sililformiatos¹³ y/o sililcarbamatos¹⁴ mediante el empleo de hidrosiloxanos como agentes reductores y en ausencia de disolvente. El empleo de hidrosiloxanos como agentes reductores tiene como ventaja que estos reactivos son muy baratos, ya que se obtienen como subproductos de la industria de las siliconas y hasta ahora son considerados como residuos,¹⁵ por lo que su empleo para la reducción de CO₂ presenta un aliciente añadido. Si bien son grandes los logros alcanzados en esta línea de investigación un reto aún por resolver es el reciclaje del catalizador.

CONCLUSIONES

La concentración de CO₂ en la atmósfera ha alcanzado niveles preocupantes y la tendencia es al alza. Esta realidad representa un desafío y una oportunidad de cambio para nuestra sociedad. La solución a este pro-

REFERENCIAS

1. Ver <https://www.esrl.noaa.gov/gmd/ccgg/trends>
2. (a) *Climate and atmospheric history of the past 420.000 years from the Vostok ice core, Antarctica*, J. R. Petit et al. *Nature* **1999**, 399, 429-436; (b) *The global carbon cycle: a text of our knowledge of earth as a system*, P. Falkowski et al. *Science* **2000**, 290, 291.
3. *Stabilization wedges: solving the climate problem for the next 50 years with current technologies*, S. Pacala and R. Socolow, *Science* **2004**, 305, 968.
4. Ver <http://www.un.org/es/sections/issues-depth/population/index.html>
5. *Anthropogenic Chemical Carbon Cycle for a Sustainable Future*, G. A. Olah, G. K. S. Prakash, A. Goepfert, *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, 133, 12881.
6. Ver <http://www.un.org/sustainabledevelopment/es>



blema pasa por el abandono de los combustibles fósiles y por el desarrollo de nuevas fuentes de energía.

En el escenario actual, el desarrollo de procesos químicos que empleen CO₂ como materia prima es de gran interés. En la actualidad son pocos los procesos industriales que emplean CO₂ como materia prima. Sin embargo, como resultado de las investigaciones realizadas por diversos grupos de investigación durante las últimas décadas, hoy día disponemos de muchos sistemas catalíticos que permiten la transformación química de CO₂ en diferentes productos de interés. Es importante tener presente que, de cara a la implantación industrial de muchos de estos procesos, es necesario afrontar algunos retos como son: la utilización de fuentes de energía renovables, el reciclaje del catalizador y eliminar la necesidad de disolventes y/o de reactivos estequiométricos.

En conclusión, todo parece indicar que el empleo de CO₂ como materia prima en procesos industriales de síntesis de productos orgánicos es solamente una cuestión de tiempo y recursos.

“El empleo de hidrosiloxanos como agentes reductores tiene como ventaja que estos reactivos son muy baratos”.

AGRADECIMIENTOS

Agradezco el apoyo constante de los profesores L. A. Oro y J. J. Pérez Torrente, los miembros del grupo de investigación “Catálisis Homogénea por Compuestos Organometálicos” de la Universidad de Zaragoza, y la financiación recibida del MINECO/FEDER (CTQ2011-27593; CTQ2015-67366-P), de la DGA-FSE (grupo E07) y de la Universidad de Zaragoza (UZ-2015-CIE-04).

Francisco José Fernández Álvarez
Dpto. de Química Inorgánica
Instituto de Síntesis Química y Catálisis Homogénea
(ISQCH)
Universidad de Zaragoza

7. *Design Through the 12 Principles of Green Engineering. Sustainability requires objectives at the molecular, product, process, and system levels.* P. T. Anastas, J. B. Zimmerman, *Environ. Sci. Technol.*, **2003**, 37, 94A.
8. Using carbon dioxide as a building block in organic synthesis, Q. Liu, L. Wu, R. Jacksteil, M. Beller, *Nat. Commun.* 6:5933 doi: 10.1038/ncomms6933 (**2015**).
9. *Carbon Dioxide as Chemical Feedstock*, Ed. M. Aresta, Chapter 5, *Main Group element- and Transition Metal-Promoted Carboxylation of Organic Substrates (Alkanes, Alkenes, Alkynes, Aromatics, and Others)*, T. Zevaco, E. Dinjus, Wiley-VCH, **2010**, Weinheim.
10. *Carbon Dioxide as Chemical Feedstock*, Ed. M. Aresta, Chapter 6, *The Chemistry of N-CO₂ Bonds: Synthesis of Carbamic Acids and Their Derivatives. Isocyanates, and Ureas.* E. Quaranta, M. Aresta, Wiley-VCH, **2010**, Weinheim.
11. *CO₂ Hydrogenation to Formate and Methanol as an alternative to Photo- and Electrochemical CO₂ Reduction*, W.-H. Wang, Y. Himeda, E. Fujita et. al. *Chem. Rev.* **2015**, 115, 12936.
12. *Homogeneous Catalytic Reduction of CO₂ with Hydrosilanes*, F. J. Fernández-Alvarez, A. M. Aitani, L. A. Oro, *Catalysis Science and Technology*, **2014**, 4; 611.
13. *Mechanistic Insights on the Reduction of CO₂ to Silylformates Catalyzed by Ir-NSiN Species.* A. Julián, J. Guzmán, E. A. Jaseer, F. J. Fernández-Alvarez, R. Royo, V. Polo, P. García-Orduña, F. J. Lahoz, L. A. Oro, *Chemistry European Journal*, **2017**, 23, 11898.
14. *Solvent-free Iridium-Catalyzed Reactivity of CO₂ with Secondary Amines and Hydrosilanes*, A. Julián, V. Polo, E. A. Jasser, F. J. Fernández-Alvarez, L. A. Oro, *ChemCatChem*, **2015**, 7, 3895.
15. *Environmental Chemistry of Organosiloxanes*, C. Rücker, K. Kümmerer, *Chem. Rev.* **2015**, 115, 466.