

COLABORACIONES EN QUÍMICA

CATÁLISIS HETEROGÉNEA Y RADIACIÓN MICROONDAS, UNA TECNOLOGÍA ALTERNATIVA PARA UN DESARROLLO SOSTENIBLE

CATÁLISIS HETEROGÉNEA Y QUÍMICA SOSTENIBLE

La sostenibilidad es un punto cada vez más importante en el amplio contexto que trata de la población, la salud, el medioambiente, la energía, la tecnología, los recursos renovables y, en las ciencias, como parte integral del campo que está surgiendo con fuerza, llamado Química sostenible o Química Verde.

El desarrollo de la Química sostenible o Química verde ha dado como resultado un cambio paradigmático en la forma en que los químicos llevan a cabo los procesos, existiendo la necesidad de desarrollar caminos sintéticos que, además de cumplir con el requisito de obtener los productos con un alto rendimiento, sean sencillos, muestren una alta eficiencia atómica, un número reducido de pasos, no generen residuos (menor costo), sean seguros y sobre todo, medioambientalmente aceptables. Por motivos de economía y contaminación, los métodos de reacciones sin disolvente han aumentado su interés en los últimos años encaminados a modernizar los procedimientos clásicos, hacerlos más limpios, seguros y fáciles de procesar conduciendo a una tecnología química menos perjudicial con el medioambiente. Las reacciones sin ningún disolvente, empleando soportes, y la catálisis por transferencia de fase sólido-líquido, se están empleando en la Química Orgánica con resultados exitosos tanto en lo referente al aumento de la reactividad como al de la selectividad.

Fue a principios de los años 90, en la consecución de un desarrollo equilibrado y sostenible en las industrias químicas, cuando surgió el interés por una química más compatible con el medioambiente. Por un lado era preciso poner a punto procesos eficaces que permitiesen obtener de forma exclusiva o mayoritaria el producto deseado de entre varios posibles (procesos altamente selectivos) y por otro la necesidad de abordar la reducción del impacto medioambiental de

dichos procesos, es decir, fomentar la denominada Química sostenible o Química verde ("Green Chemistry"). En 1993 el químico norteamericano Paul Anastas (Figura 1) estableció oficialmente el término de "Green Chemistry" en la "Environmental Protection Agency (EPA)" de Estados Unidos y lo describió como "una forma de abordar de forma radical el problema de la contaminación química diseñando productos químicos y procesos que reduzcan o eliminen el uso y generación de sustancias peligrosas", marcando así un punto de partida en dichas investigaciones [1].



Figura 1. Paul Anastas.

Sin embargo, desde su aparición la Química sostenible o Química verde ha crecido sustancialmente. Este crecimiento está basado en un fuerte desarrollo científico guiado por la necesidad económica de lograr un desarrollo sostenible. Según apuntó Anastas, el diseño de productos y rutas medioambientalmente aceptables debe guiarse siguiendo los siguientes doce principios de la Química verde [2]:

1. *Prevención*
2. *Economía atómica*
3. *Uso de metodologías que generen productos con toxicidad reducida*
4. *Generación de productos eficaces pero no tóxicos*
5. *Reducción del uso de sustancias auxiliares (disolventes)*
6. *Disminución del consumo energético*
7. *Utilización de materias primas renovables*
8. *Diseño de rutas de síntesis más sencillas minimizando el número de etapas*
9. *Potenciación de la catálisis. Catalizadores de elevada actividad/selectividad y reutilizables*
10. *Generación de productos biodegradables*
11. *Desarrollo de metodologías analíticas para la monitorización en tiempo real*
12. *Reducción del potencial de accidentes químicos*

Con estos doce principios se pretende así cumplir con el principal objetivo vigente en las industrias químicas, la mejora en la ecoeficiencia de los productos y procesos químicos.

La definición más reciente de Química sostenible dada por la UE implica: *El diseño de productos para aplicaciones sostenibles, y su producción mediante transformaciones químicas que sean energéticamente eficientes, minimicen o preferible-*

mente eliminen la formación de residuos y el uso de disolventes y reactivos tóxicos o peligrosos y utilicen fuentes renovables de materia prima siempre que sea posible [3]. La Química sostenible se basa en fundamentos científicos y procura no sólo evitar los productos peligrosos sino también considerar otros aspectos de magnitud global tales como: cambio climático, producción de energía, disponibilidad de recursos hídricos, producción de alimentos, presencia de sustancias tóxicas en el ambiente, etc.

El camino tradicional que utilizan la industria y la sociedad para reducir el riesgo ambiental es generalmente, la reducción de la exposición. En contraste, la propuesta actual de la Química sostenible implica adopción de procesos alternativos de menor toxicidad, además de la utilización de fuentes renovables para la producción de energía de compuestos químicos así como de otros materiales. Otros beneficios económicos incluyen bajos costos para el stock de reactivos, tiempos de reacción más cortos, mayor selectividad, separaciones más eficientes, y menores requerimientos de energía.

La catálisis constituye uno de los principios fundamentales en los que se apoya la Química sostenible. El diseño y la aplicación de nuevos catalizadores y sistemas catalíticos permiten alcanzar simultáneamente un doble objetivo: la protección del medioambiente y el beneficio económico.

La catálisis, y en concreto la catálisis heterogénea, constituye una herramienta esencial para conseguir procesos altamente selectivos debido al efecto que tienen los catalizadores sobre la velocidad de reacción y sobre los distintos tipos de selectividad. Actualmente los catalizadores heterogéneos, tienen una gran repercusión económica gracias a sus características de actividad, selectividad y durabilidad favoreciendo su aplicación en condiciones de presión y temperaturas muy diversas así como reducir el número de etapas del proceso [4]. La sustitución de catalizadores líquidos homogéneos por catalizadores sólidos heterogéneos, proporciona grandes ventajas como son la reducción de vertidos y la fácil separación y reutilización del catalizador. El diseño de estos nuevos catalizadores se basa en el conocimiento de su efecto catalítico y de la influencia del entorno de los centros activos, soportado todo ello en la caracterización de los nuevos materiales, en su aplicación y en el estudio teórico de su efecto en las reacciones de estudio. Se ha puesto así en marcha una nueva tecnología basada en la catálisis heterogénea con la posibilidad de disminuir los costes y a su vez mantener el medioambiente.

En la última década, se han desarrollado distintos materiales heterogéneos con propiedades ácidas y/o básicas convirtiéndose en principal foco de atención por su eficacia en la catálisis de diversas reacciones de interés industrial (alquilaciones, condensaciones, isomerizaciones...) que tradicionalmente habían sido catalizadas hasta hace pocos años por ácidos minerales y bases homogéneas con el inconveniente de la difícil recuperación del catalizador. En definitiva, la catálisis básica heterogénea se presenta en la actualidad como uno de los campos de investigación desde el punto de vista económico y medioambiental más importantes y en pleno desarrollo dentro de la catálisis. La sustitución de catalizadores líquidos homogéneos por catalizadores sólidos heterogéneos ya se ha implantado y apuesta fuerte en la industria química por la *elaboración de rutas catalíticas más ecoeficientes y sostenibles*.

Radiación Microondas y Química Sostenible. El empleo de técnicas sin disolvente, la utilización de catalizadores sólidos y de la radiación microondas (MW) como fuente de energía se inscribe en los programas marco de la Unión Europea como *técnicas preventivas o protectoras del medioambiente*. El uso en síntesis química de esta tecnología como alternativa a la calefacción clásica, cumple los principios de la Química sostenible o Química verde [5] y los beneficios se resumen en:

- Reacciones más seguras.
- Aumento de los rendimientos.
- Disminución de los tiempos de reacción; ahorro energético.
- Disminución de residuos por la no-utilización de disolventes y por la sustitución de ácidos minerales y bases homogéneas por soportes sólidos reciclables.
- Ahorro de agua como método de refrigeración.

Tradicionalmente los métodos de calentamiento térmico convencional (fuente de calor externa; placa eléctrica, manta calefactora, etc.) resultaban lentos y poco eficientes para transferir energía a un sistema. Fue entonces cuando surgieron métodos alternativos de calentamiento como la energía microondas, muy eficiente para la síntesis de compuestos químicos que permiten conseguir unas condiciones, estructuras y propiedades a veces imposibles de alcanzar empleando otros métodos convencionales de calentamiento. Además, los costes de fabricación de los productos industriales se reducen gracias a la disminución del consumo energético y del tiempo empleado por estos procesos.

El comienzo sobre el estudio de la radiación microondas se puede atribuir a Randall y Booth de la Universidad de Birmingham (1936) que diseñaron un aparato capaz de generar una frecuencia fija de radiación en la región de microondas constituyendo lo que se conoce por Radar desde la Segunda Guerra Mundial. El invento derivaría más tarde en su aplicación más extendida, el microondas doméstico para el calentamiento de alimentos por Percy Spencer en 1946 (Figura 2).



Figura 2. Percy Spencer y el primer horno microondas.

Pero fueron Abusanra y colaboradores quienes en 1975 mostraron los primeros informes que hablaban de un aumento de la velocidad de reacción en muestras de disoluciones ácidas en vasos de precipitados sin tapar calentadas por microondas. Esta tecnología evolucionaría posteriormente hasta el uso de recipientes cerrados. Sin embargo, fueron los trabajos llevados a cabo por Giguere y Gedye en 1986 los que realmente estimularon el estudio de esta técnica y publicaron en revistas como Tetrahedron Letters, algunos de los primeros artículos sobre síntesis activada por microondas. Entre estos artículos se encuentran: *The Use Of Microwave Ovens for Rapid Organic Synthesis* [6,7]. En ellos se hablaba de un aumento en la velocidad de reacción y un desarrollo más limpio de las reacciones químicas que por calentamiento convencional, mostrando que muchos compuestos orgánicos podían ser sintetizados hasta mil veces más rápido en un horno microondas doméstico que empleando otras técnicas de calentamiento convencional (por ejemplo, reflujo) (Figura 3).

En esa época los experimentos se llevaban a cabo en recipientes cerrados de teflón o de cristal introducidos en hornos microondas domésticos sin control de la temperatura o presión lo que causaba en algunas ocasiones explosiones violentas debido al calentamiento rápido e incontrolado de los disolventes orgánicos en el interior de los recipientes cerrados. Desde entonces, han aumentado el número de investigaciones realiza-

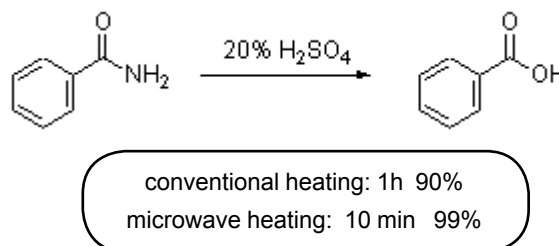


Figura 3. Primera reacción activada por radiación microondas. Hidrólisis de benzamida en medio ácido. (R. Gedye y col.; *Tetrahedron Lett.*, 27, 279 (1986).)

das en este campo y ya son más de 3000 las publicaciones que han aparecido al respecto (Figura 4). Sin embargo, no fue hasta finales del siglo XX cuando se realizaron los primeros experimentos de reacciones activadas por microondas en *medio seco*. Se evitaban así posibles peligros de explosión al ser adsorbidos dichos reactivos previamente en soportes inorgánicos, pudiendo actuar incluso como catalizadores.

Entre las aplicaciones químicas de la radiación microondas se pueden destacar; la síntesis de polímeros, en las que se han utilizado radiaciones en procesos de vulcanización de sistemas de poliuretano, la síntesis de "composites" de fibras cristal-epoxy, la síntesis de resinas epoxy del tipo DGEBA-DDM, las síntesis orgánicas (alquilaciones y acetilaciones, reacciones asimétricas, de condensación y cicloadición, síntesis de heterociclos, de multicomponentes y organometálica, reacciones de metátesis, en fase sólida, sin disolventes y de reducción), la síntesis de catalizadores sólidos (Zeolita-Na A, Faujasita e Hidroxisodalita), la síntesis de materiales cerámicos, su utilización en la Industria alimentaria (descongelación de alimentos, secado

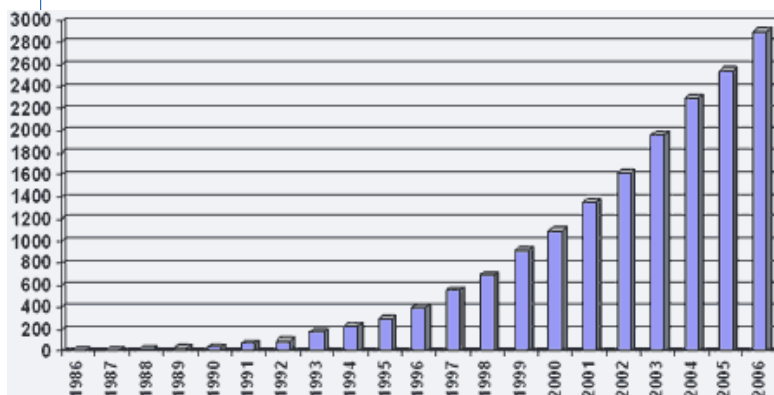


Figura 4. Número de publicaciones científicas entre 1986 y 2006 empleando la química de microondas en Química Orgánica y Medicina.

de pastas alimenticias y deshidratación al vacío) y también en la soldadura de plásticos, industria textil, eliminación de desechos en los hospitales, desparasitado de alimentos, reparación de grietas de carreteras, etc.

La región de microondas va desde frecuencias de 0,3 a 300 GHz en el espectro electromagnético, siendo 2,45 GHz la frecuencia más extensamente utilizada. Dentro del espectro de frecuencias, las microondas se sitúan entre las ondas de radio y los infrarrojos siendo ondas cortas de una longitud comprendida entre 1 cm y 1 m (Figura 5). Las radiaciones microondas son no ionizantes, por lo que no modifican la estructura electrónica del material siendo el resultado de su interacción de origen térmico o de conversión de una forma de energía en otra.

En la mayoría de los hornos microondas comerciales, las muestras son expuestas a microondas de una frecuencia de 2,45 GHz, lo que significa que el campo electrostático generado se invierte y retorna a su posición original 2450 millones de veces por segundo. En los métodos convencionales de calentamiento la energía se transfiere por conducción o convección mientras que en el calentamiento por microondas o calentamiento dieléctrico la energía electromagnética se puede transformar en calor siguiendo dos mecanismos. El primer mecanismo es conocido como rotación de dipolo y está relacionado con el alineamiento que sufren las moléculas (dipolos permanentes o inducidos) cuando se someten a un campo electromagnético. En ausencia de este campo, las moléculas vuelven a su estado desordenado y la energía que habían absorbido para orientar los dipolos es disipada en forma de calor. El resultado es una

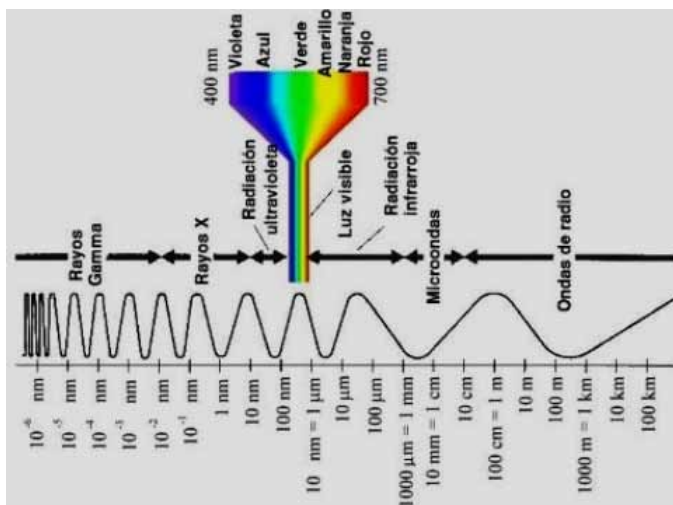


Figura 5. Radiaciones electromagnéticas.

calefacción selectiva ya que solamente sufren este fenómeno las moléculas con momento dipolar permanente. El segundo mecanismo se conoce como conducción iónica y en él, el calor es generado a través de pérdidas por fricción que ocurren en la migración de los iones en disolución en presencia de un campo electromagnético. Estas pérdidas dependen del tamaño, la carga, la conductividad de los iones disueltos y las interacciones de éstos con el disolvente. En la Figura 6A, las moléculas de una muestra con momento dipolar permanente tienden a alinearse cuando son expuestas a un campo eléctrico (Figura 6B) cambiando su orientación cuando el campo oscila (Figura 6C) [8]. Suponiendo una frecuencia de 2,45 GHz, las oscilaciones serán de 4900 millones por segundo y si pensamos en los millones de moléculas presentes en la muestra, es fácil suponer los continuos frotamientos y la rapidez con la que se genera calor.

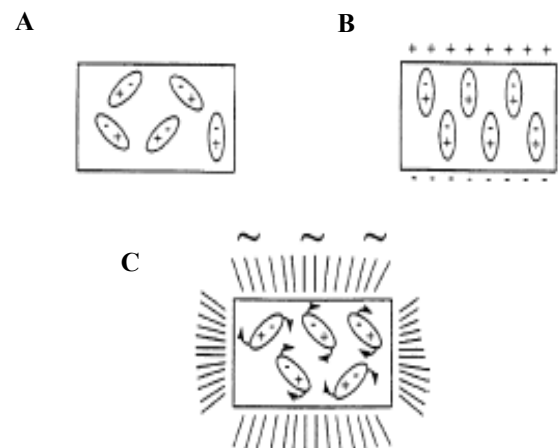


Figura 6. Calentamiento por microondas: comportamiento de las moléculas de una muestra A) en ausencia de campo electromagnético, B) en presencia de campo electromagnético, y C) en presencia de un campo electromagnético oscilando.

Dos parámetros definen las propiedades dieléctricas de las moléculas de una muestra. El primero es la constante dieléctrica (ϵ') que describe la susceptibilidad de la molécula a ser polarizada en presencia de un campo eléctrico y el segundo parámetro es la pérdida dieléctrica (ϵ'') que cuantifica la eficiencia con la que la energía de la radiación electromagnética es convertida en calor. El factor de disipación ($\text{tg } \delta = \epsilon''/\epsilon'$) se refiere a la capacidad de una muestra de convertir la radiación electromagnética en calor. Cuanto mayor sea este valor más se calentará la sustancia por acción de las microondas. En general las sustancias con constantes dieléctricas altas (agua, etanol,

etc.) absorben bien la radiación microondas calentándose rápidamente mientras que las sustancias apolares (hidrocarburos alifáticos o aromáticos), las sustancias con momento dipolar nulo como CCl_4 o CO_2 y los materiales cristalinos con alto nivel de ordenación molecular, no absorben este tipo de radiación. Otras sustancias como el teflón y el vidrio pirex son transparentes a la radiación microondas y los metales la reflejan.

Pero resulta evidente que el calentamiento por microondas difiere de cualquier otro método de calentamiento convencional empleado en el laboratorio. En el calentamiento convencional, la muestra es activada lentamente mediante una fuente de calor externa (manta calefactora, placa eléctrica) de tal forma que el calor llega a la muestra atravesando las paredes del recipiente calentándose primero la muestra que se encuentra en contacto con las paredes del recipiente y transfiriéndose después el calor por convección desde esta parte de la muestra al resto de la misma. Sin embargo, bajo activación microondas, la radiación incide directamente en todo el volumen de la misma consiguiendo un calentamiento interno al impactar directamente la energía microondas con las moléculas presentes en el medio de reacción. Así el gradiente de temperatura originado en el volumen de la muestra sometido a la radiación microondas es inverso al que se origina por calentamiento térmico convencional. El control y medida de la temperatura durante el calentamiento por microondas puede llevarse a cabo utilizando un termómetro fluoróptico o por termografía de infrarrojos aunque pueden surgir problemas por interferencias electromagnéticas, calefacción directa del sensor o perturbación del campo por el termómetro.

A continuación se resumen las principales ventajas de la radiación microondas como fuente de activación de una reacción química:

- Calentamiento uniforme (transferencia directa de la energía a todo el volumen de la muestra).
- Cortos tiempos de reacción.
- Elevados rendimientos.
- Mayor grado de pureza del producto de reacción. La reacción se produce tan rápidamente que se evita la descomposición del propio producto que se está formando.
- Ausencia de reacciones colaterales que dan lugar a la formación de productos de desecho.
- Calefacción selectiva. La radiación microondas sólo es absorbida por las sustancias polares.

- Control inteligente. La calefacción se autolimita ya que la constante dieléctrica disminuye con la temperatura y las pérdidas por convección acaban igualando las pérdidas dieléctricas.
- Simplificación del método experimental.
- Tecnología emergente.

La existencia de resultados que no pueden explicarse exclusivamente por un efecto de calefacción rápida ha llevado a diversos autores a postular la existencia del denominado "efecto microondas". Así, aceleraciones o cambios en la reactividad y selectividad podrían explicarse por un efecto específico de la radiación (modificación de parámetros termodinámicos) y no por uno meramente térmico. Sin embargo, estos mismos autores han cuestionado después algunos de estos resultados [9].

Otros autores han postulado también la presencia de "puntos calientes" en las muestras irradiadas por microondas. Este efecto se produciría por la inhomogeneidad del campo e implicaría que en ciertas zonas de la muestra la temperatura es muy superior a la temperatura macroscópica por lo que no representaría las condiciones de reacción. Este efecto sería meramente térmico denominándose "falso efecto microondas" [10]. Aunque la existencia del denominado "efecto microondas" no ha sido aún totalmente probada, es evidente la utilidad de las microondas para mejorar numerosos procesos o modificar la quimio, regio o estereoselectividad.

Otro dato importante a tener en cuenta cuando se lleva a cabo una reacción en ausencia de disolvente es el material que se utiliza como soporte. Este soporte puede absorber mal la radiación microondas por lo que no resulta efectivo en este caso el uso de un horno microondas multimodo como método de activación, siendo entonces recomendable la utilización de un horno microondas monomodo que se ajuste a las características del material. En un horno microondas monomodo, a diferencia de uno multimodo, la radiación se focaliza a la muestra a través de una guía de onda. La muestra se expone a un campo electromagnético mucho mayor que el que se obtiene en un horno multimodo por lo que se aprovecha más efectivamente la radiación (Figura 7). El inconveniente es su elevado coste si se compara con el de un horno microondas doméstico multimodo. Sin embargo, existen estudios que muestran que es posible conseguir resultados idénticos en reacciones activadas por microondas monomodo utilizando uno multimodo, siguiendo un control adecuado de la temperatura [11].

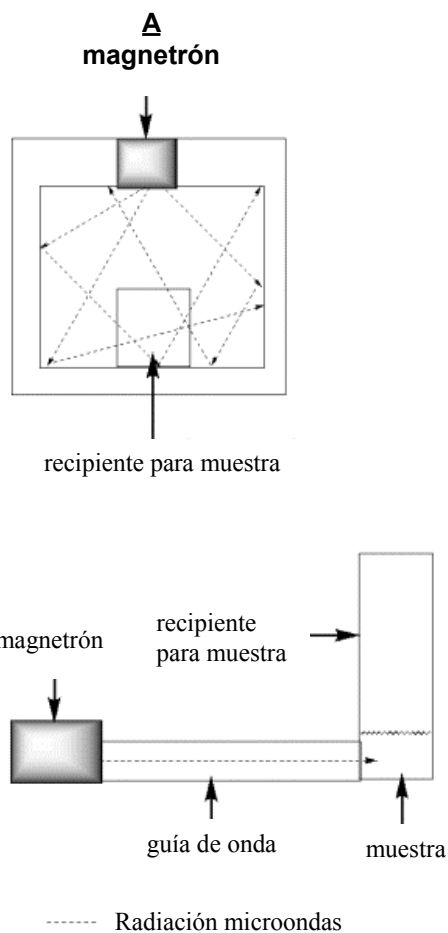


Figura 7. Distribución de la radiación microondas en un horno microondas multimodo doméstico (A) y en un horno microondas monomodo (B).

REFERENCIAS

1. Anastas, P.T. & Williamson, T.C. (Editors): *Green Chemistry: Designing Chemistry for the Environment*, ACS Symposium Series 626, American Chemical Society: Washington, DC (1996).
2. Anastas, P. & Warner, J.C. (Editors.): *Green Chemistry: Theory and Practice*, Oxford University Press, Oxford (1998).
3. Comm. to the European Council: *The 2005 Review of the European Union Sustainable Development Strategies*, p. 18 (2005).
4. Sheldon, R.A., Arends, I. and Hanefeld, U.: *Green Chemistry and Catalysis*. Ed. Wiley-VCH (2007).
5. Loupy, A.: *Microwave in Organic Synthesis*, Wiley-VCH, Weinheim (2006).
6. Gedye, R., Smith, F., Westaway, K., Ali, H., Baldisera, L., Laberge, L. and Rousell, J.: *Tetrahedron Lett.*, **27**, 279 (1986).
7. Giguere, R.J., Bray, T.L., Duncan, S.M. and Majetich, G.: *Tetrahedron Lett.*, **27**, 4945 (1986).
8. Perreux, L. and Loupy, A.: *Tetrahedron*, **57**, 9199 (2001).
9. Kappe, C.O. and Stadler, A.: *Microwaves in Organic and Medicinal Chemistry*, Wiley-VCH (2005).
10. Loupy, A.: *Solvent-Free Reactions in Modern solvents in Organic Chemistry*, Vol. **206**, Springer-Verlag, Berlin (1999).
11. Alcázar, J., Diels, G. and Schoentjesc, B.: Johnson & Johnson Pharmaceutical Research and Development, QSAR Comb. Sci., **23** (2004).

Vanesa Calvino Casilda, Rosa M.^a Martín Aranda
y Antonio J. López Peinado
Dpto. de Química Inorgánica y Química Técnica