Química verde

Haciendo química amigable con el medio ambiente

Ricardo Rafael Contreras

MINISTERIO DEL PODER POPULAR PARA LA EDUCACIÓN UNIVERSITARIA, CIENCIA Y TECNOLOGÍA

CONSEJO NACIONAL DE UNIVERSIDADES

OFICINA DE PLANIFICACIÓN DEL SECTOR UNIVERSITARIO

Ministro
Hugbel Rafael Roa Carucí

Viceministro para la Educación
y Gestión Universitaria
Andrés Eloy Ruiz

Directora de OPSU
Eulalia Tabares

Adjunto a la Dirección
Francar Martínez

Unidad Administrativa
José Lorenzo Rodríguez

Unidad de Apoyo
Miguel Alfonzo

Unidad de Información
y Relaciones Públicas
Joel José Linares

Coordinación de Tecnología
y Servicios de Información
Johan Rujano

Programa Administrativo Financiero
Elizabeth Morales

Programa Desarrollo Espacial y Físico
Raúl José Roa

Programa Evaluación Institucional
Carolina Villegas

Programa Nacional de Ingreso
a la Educación Universitaria
Jesús Rivas

Consultoría Jurídica
Eleusis Borrego

UNIDAD DE APOYO
Jefe de la Unidad de Apoyo
Miguel Alfonzo

Asistente Administrativo
Elmys Medina

Secretaria
Magaly González

FONDO EDITORIAL
Janett Bernal
Carlos Torres Bastidas
Wilmer Torres Carrillo

QUÍMICA VERDE

HACIENDO QUÍMICA AMIGABLE CON EL MEDIO AMBIENTE

Ricardo Rafael Contreras

Química verde: haciendo química amigable con el medio ambiente

Autor: **Ricardo Rafael Contreras**
E-mail: ***ricardo@ula.ve***

Laboratorio de Organometálicos del Departamento de Química, Facultad de Ciencias, Universidad de Los Andes. Mérida-Venezuela
Universidad de Los Andes, Facultad de Ciencias, Departamento de Química, La Hechicera, Mérida 5101, Venezuela. Tlf.: +58-274-240.1380, Fax: +58-274-240.1286.

Depósito Legal: DC2017002510

ISBN: 978-980-6604-71-1

Edición y Producción:
Luis Durán

Corrección:
Miguel Raúl Gómez

Diagramación
Luis Durán

Oficina de Planificación del Sector Universitario
Unidad de Apoyo

Para comentarios y sugerencias dirigirse a:

Calle Este 2, entre esquina Dr. Paúl y Salvador de León. Torre MPPEUCT-CNU. Parroquia Catedral, Municipio Libertador. Caracas. Venezuela

Teléfonos: 506 0341 / 506 0501

fondoeditorialopsu@gmail.com

@Public_OPSU

http://www.opsu.gob.ve

Está permitida la reproducción total o parcial de este documento por cualquier medio, siempre y cuando se cite la fuente

CONTENIDO

Presentación 5

Parte 1:
Principios y conceptos sobre desarrollo sostenible y Química verde 9

Desarrollo sostenible y Química verde 13

Bioética y Química verde 21

Economía atómica 24

La toxicidad y la Química verde 29

Parte 2:
Catálisis y Química verde 33

Catálisis homogénea con metales de transición 39

Catálisis bifásica 47

Catálisis asimétrica 50

Catálisis heterogénea 58

Referencias Bibliográficas 79

PRESENTACIÓN

La Química como disciplina científica y tecnológica ha brindado a la raza humana, especialmente en el siglo XX, una gran variedad de beneficios en lo que respecta a la comodidad o el bienestar material. La humanidad quizá ya no sea capaz de concebir su vida sin la participación de la química: los medicamentos, las fibras sintéticas con las cuales confeccionamos nuestros vestidos y calzados, los accesorios personales y de higiene, envases para alimentos, objetos para el hogar, componentes de automóviles, electrodomésticos y computadoras, son algunos de los usos que damos a la gran variedad de productos que ofrece la industria química.

Por otro lado, no podemos negar que la producción de todos estos materiales ha tenido un efecto negativo para el medioambiente. La emisión de gases tóxicos y el efecto invernadero, la contaminación de ríos y mares son, entre otras, las consecuencias perjudiciales que la industria química genera como resultado de su actividad productiva.

Y es que el mundo que la química ha ayudado a construir, enfrenta hoy grandes retos asociados con los cambios en los paradigmas políticos, económicos y culturales, pero especialmente entra a jugar un papel preponderante la problemática ambiental, dado que la humanidad empieza a sentir con fuerza los avatares del cambio

climático global. En este orden de ideas se hace sentir ya con fuerza la crisis energética, la extinción de especies animales y vegetales, el agujero en la capa de ozono, devastadoras inundaciones y huracanes, entre otros aspectos que disparan la alerta social.

Ahora bien, en este momento cabría la pregunta: ¿qué se puede hacer desde el mundo de la química para enfrentar el reto medioambiental?

La respuesta a esta pregunta se encuentra en lo que se ha dado por llamar Química verde (del inglés Green Chemical), un nuevo enfoque para la química, que concentra sus esfuerzos en minimizar o eliminar la contaminación ambiental derivada de las actividades industriales, mediante la elaboración de productos químicos que no atenten contra la salud o el medioambiente.

En la práctica, la estrategia de la Química verde consiste en el desarrollo de una serie de modalidades de acción respecto de la producción y manejo de productos químicos, entre las que se cuentan: 1) la economía atómica, 2) el desarrollo de productos químicos seguros, 3) la eficiencia energética, 4) la utilización de materias primas renovables y 5) la prevención en tiempo real de la contaminación.

Con la economía atómica se persigue optimizar al máximo el uso de las materias primas a fin de disminuir la generación de desechos, evitando la utilización de disolventes y sustancias químicas auxiliares. Se propone masificar el uso de catalizadores, sustancias químicas que se requieren en muy poca cantidad y que ayudan a aumentar la eficiencia de una reacción química.

Es importante el desarrollo de productos químicos seguros que cumplan su función sin causar riesgos a la salud o al medioambiente y en cuya manufactura se optimice el uso de los combustibles a fin de disminuir la emisión de gases tóxicos, o reemplazar los por energías alternativas como la energía solar o la eólica.

Por otro lado, la Química verde se propone promover el manejo de materias primas renovables o productos de la naturaleza tales como: productos de siembra y cosecha vegetal, productos de origen animal, agua, aire, suelo, puesto que oxígeno, agua, sílice y similares, son los únicos desechos permitidos por la química verde.

Finalmente, se debe hacer un esfuerzo por desarrollar protocolos de análisis que permitan controlar las emisiones tóxicas de las plantas químicas, a fin de contar con los mejores indicadores que permitan tomar los correctivos allí donde sea necesario.

A continuación se hace una exposición sistemática, del tipo divulgativa, de algunos de los principios de la Química verde, a fin de llevar estos planteamientos hasta aquellas personas que se interesan por conocer más de este nuevo enfoque que se le quiere dar a la Química.

PARTE 1

Principios y conceptos sobre desarrollo sostenible y química verde

Los doce principios de la química verde

En resumidas cuentas podemos decir que la Química verde consiste en el desarrollo de nuevas tecnologías y metodologías dirigidas a modificar la naturaleza de los procesos y los productos químicos a fin de reducir el riesgo que estos comportan tanto para el medioambiente como para la salud humana.

Regularmente, en el estudio de costos de un producto manufacturado se contabilizan los costos tanto de la materia prima, como de los procedimientos que se aplican para tratar los residuos que su producción acarrea. Y puesto que mientras más peligrosos son los desechos, mayores son los costos para disponer de estos de una manera adecuada, se hace necesario entonces, tomar decisiones que se traduzcan en acciones coherentes para prevenir estos gastos. Una forma de hacer esto posible, en beneficio tanto de los consumidores como de los productores y del medioambiente, consiste en investigar e implementar ya desde el propio diseño del proceso, las técnicas de la Química verde. En este orden de ideas se han propuesto doce principios a ser tomados en cuenta:

1. Siempre es preferible evitar la generación de desechos que tratarlos o limpiarlos una vez formados.

2. Se hace necesario desarrollar nuevas metodologías que optimicen la incorporación de todos los materiales (reactantes) de un proceso en el producto final (economía atómica).
3. En aquellos casos en los que sea posible, se deben diseñar sustancias químicas con baja o nula toxicidad, tanto para la salud humana como para el medioambiente.
4. En la planificación y diseño de un producto químico se deben incorporar criterios de eficiencia y baja peligrosidad.
5. El uso de solventes, agentes de separación o, en general, sustancias auxiliares del proceso de producción de un producto químico, debe ser reducido al máximo o reemplazado por sustancias inocuas a la salud humana y al medioambiente.
6. Se debe analizar y, si es posible, reducir el consumo de energía empleado en la producción, especialmente tomando en cuenta el impacto al medioambiente. Siempre son preferibles procesos a bajas presiones y temperaturas, así como el uso de fuentes de energía alternativas.
7. Las materias primas deben ser preferiblemente renovables.
8. Siempre que sea posible se debe evitar en los procesos de producción la derivatización (protección/desprotección, modificaciones fisicoquímicas, otros), que se traduce en un incremento de las etapas de producción y, por consiguiente, en la generación de residuos y en el consumo energético.

9. El uso de catalizadores debe ser priorizado al uso estequiométrico de sustancias químicas.
10. Los productos químicos deben ser diseñados de modo que al finalizar el tiempo de vida útil, no persistan en el medioambiente y, en todo caso, solo generen productos de degradación inocuos.
11. Es necesario desarrollar metodologías analíticas a través de las cuales se pueda hacer un seguimiento de los procesos a fin de verificar y controlar la formación de sustancias químicas peligrosas.
12. En la selección de las sustancias químicas a ser utilizadas en los procesos, se debe establecer un criterio que permita minimizar el riesgo de ocurrencia de accidentes químicos (explosiones, incendios, otros).



Figura 1.

Los doce principios de la química verde. Aun estamos a tiempo para promover la química verde como una contribución al desarrollo sustentable y una alternativa al cambio climático global.

Desarrollo sustentable y química verde

Algunas nociones sobre el desarrollo sostenible

Como consecuencia de la Conferencia Mundial de Naciones Unidas sobre el Medio Humano (Estocolmo, Suecia), en 1972, se comenzó a observar una preocupación de la comunidad internacional alrededor de los problemas ecológicos y del desarrollo. En 1987, la Comisión Mundial de las Naciones Unidas para el Medio Ambiente y el Desarrollo, adoptó por unanimidad el documento Nuestro Futuro Común o Informe Brundtland,[1] que constituye un amplio acuerdo entre científicos y políticos frente a los desafíos globales en materia medioambiental, especialmente en lo que se refiere al desarrollo sustentable, el cual se definió como **"aquel que satisface las necesidades esenciales de la generación presente sin comprometer la capacidad de satisfacer las necesidades esenciales de las generaciones futuras"**.

El desarrollo sustentable o sostenible envuelve tres ámbitos fundamentales de acción: el bienestar humano, el bienestar ecológico y sus interrelaciones. Se trata de un enfoque integrador del desempeño económico y medioambiental, en el que el crecimiento económico debe ser suficiente para resolver el problema de la pobreza y al mismo tiempo ser sustentable para evitar una crisis medioambiental. Adicionalmente se toma en consideración la equidad entre generaciones, esto es, una

1 La actividad de la Comisión Brundtland condujo a la convocatoria de la Conferencia de las Naciones Unidas sobre el Medio Ambiente y el Desarrollo, en Río de Janeiro, en 1992. La Dra. Brundtland también se desempeñó como directora de la OMS entre 1998 y 2003, fue designada en junio de 2007 junto al ex-presidente Ricardo Lagos y el ex-canciller coreano Han Seoung-Soo, Enviada Especial de la ONU para el Cambio Climático.

toma de conciencia por parte de la generación actual, de que sus acciones pueden poner en riesgo los derechos de las generaciones futuras.

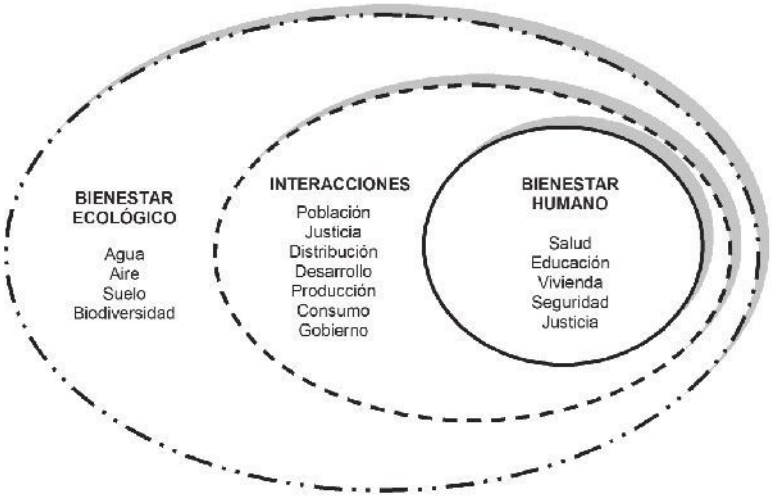


Figura 2.
Los tres ámbitos de acción del desarrollo sustentable de acuerdo al informe Brundtland Comisión Mundial de las Naciones Unidas para el Medio Ambiente y el Desarrollo.

Muchos actores sociales han manifestado su escepticismo en referencia a la factibilidad del concepto de desarrollo sustentable, especialmente tomando en cuenta el ritmo de crecimiento de la población y las consecuentes presiones económicas. Por otra parte, ninguna sociedad está dispuesta a admitir que su estándar o calidad de vida puede representar un costo para las generaciones futuras. Luego, se plantea la necesidad de promover el desarrollo sustentable como un esquema de desarrollo humanista que considera al ser humano como centro o eje de toda estrategia, en la cual el mejoramiento de la

calidad de vida se produzca con eficiencia productiva y de manera armónica con la preservación de los recursos naturales.

Desarrollo del sector industrial frente al desarrollo sustentable

Hasta finales del siglo XVIII la raza humana utilizaba fundamentalmente los recursos renovables para la alimentación y para usos funcionales (vestido, calzado, vivienda, otros). No obstante, los avances alcanzados con la Revolución Industrial y durante el siglo XX (uso de combustibles fósiles, principalmente petróleo y gas natural), desencadenaron el desarrollo de la moderna industria química con todo lo que ello significa, no solo para el bienestar general de la humanidad, sino como impacto para el medioambiente.

En la actualidad, más de 2.500 productos basados en el petróleo se encuentra disponibles en el mercado internacional, destinados a la fabricación de plásticos, colorantes y fibras entre otros. En otras palabras, aproximadamente el 90% de los productos químicos orgánicos industriales se derivan del petróleo y del gas natural, lo que se traduce obviamente en una dependencia del petróleo y, por tanto, de su cotización en los mercados internacionales. Esta dependencia también ha afectado al resto de la industria química; por ejemplo, todos los indicadores económicos señalan que los precios de la extracción y transformación de minerales no energéticos, productos derivados e industria química, han experimentado un aumento sustancial y sostenido desde el año 2.000, especialmente los precios de la producción y primera transformación de metales. Las consecuencias

de este incremento evidentemente alcanzan a los consumidores que ven afectada su economía particular.

Por otro lado, la emisión de gases de invernadero, sumada a la contaminación de las aguas y de los suelos que se produce como consecuencia de la actividad industrial, continúa afectando seriamente el equilibrio medioambiental, y sus consecuencias se sienten en la actualidad con un dramático cambio climático global.

Es evidente que el sector industrial, especialmente la industria química, debe tomar acciones a corto, mediano y largo plazo, tales como la implementación de las técnicas de la Química verde. Esto trae implícito un cambio de paradigmas por parte de las empresas que se dedican a la producción de productos químicos, pues se trata de apostar por la implementación de energías alternativas al petróleo y la inversión en investigación científica, que valiéndose de los principios de la Química verde, puedan ofrecer alternativas viables.

En este sentido, algunas industrias han comenzado a desarrollar lo que se ha dado por llamar una "eco-eficiencia", un enfoque desde el cual se busca cambiar el paradigma: "tomar, producir y desechar", por medio de la utilización de tecnologías ecológicamente racionales, aunada a criterios sociales, éticos y económicos en la forma de hacer negocios. Aquí se trata de implementar los criterios de la Cumbre de la Tierra de 1992.

La Conferencia de las Naciones Unidas sobre el Medio Ambiente y el Desarrollo (CNUMAD), conocida como "Cumbre de la Tierra", que se celebró en Río de Janeiro en 1992, sirvió para avanzar en los acuerdos y las

negociaciones internacionales sobre las cuestiones del medioambiente y el desarrollo, dando lugar a lo que se dio por llamar el "espíritu de Río", del cual se convirtió en custodio la Comisión sobre el Desarrollo Sostenible de la ONU. Esta Comisión no sólo ha logrado movilizar el interés y la participación activa de los gobiernos y del sistema de las Naciones Unidas, incluidos los bancos de desarrollo, sino que también ha captado la atención de grupos no gubernamentales y del público en general.

Ahora bien, en Río de Janeiro, 172 Gobiernos y 108 Jefes de Estado y de Gobierno aprobaron tres grandes acuerdos que habrían de regir las acciones futuras: el Programa o Agenda 21, un plan de acción mundial para promover el desarrollo sustentable y la Declaración de Río sobre el Medio Ambiente y el Desarrollo, un conjunto de principios en los que se definían los derechos civiles y obligaciones de los Estados. Se abrieron a la firma además dos instrumentos con fuerza jurídica obligatoria: la Convención Marco sobre el Cambio Climático y el Convenio sobre la Diversidad Biológica. Al mismo tiempo se iniciaron negociaciones con miras a una Convención de lucha contra la desertificación, que quedó abierta a la firma en octubre de 1994 y entró en vigor en diciembre de 1996.

Desde el punto de vista de la Química verde la denominada Agenda 21,[2] constituye un importante marco de acuerdo tomando en cuenta que dedica su segunda sección titulada Conservación y Manejo de Recursos para el Desarrollo, a plantear la necesidad de preservar

2 Informe de la Conferencia de las Naciones Unidas sobre el Medio Ambiente y el Desarrollo, Río de Janeiro, 3 a 14 de junio de 1992.

y cuidar los recursos naturales y energéticos al mismo tiempo que reducir la generación de residuos y desechos que representen una amenaza a la salud humana y al medioambiente. Por ejemplo, los capítulos 19, 20 y 21 están dedicados a la gestión ecológicamente racional de sustancias químicas, residuos y desechos peligrosos. La visión en lo referente a la gestión de sustancias químicas se expone en la introducción al capítulo 19 que destaca:

> **19.1** Para alcanzar los objetivos sociales y económicos de la comunidad mundial es indispensable utilizar una gran cantidad de productos químicos, y las mejores prácticas modernas demuestran que esos productos pueden utilizarse ampliamente, con eficacia económica y con un gran alto grado de seguridad. Sin embargo, queda todavía mucho por hacer para difundir la gestión ecológicamente racional de los productos químicos tóxicos, por vía de los principios del desarrollo sostenible y el mejoramiento de la calidad de vida para la humanidad. Dos de los principales problemas, particularmente en los países en desarrollo, son: a) La falta de información científica para poder evaluar los riesgos que entraña la utilización de gran número de productos químicos; y b) La falta de recursos para evaluar los productos químicos respecto de los cuales si se dispone de datos.
>
> **19.2** En los últimos tiempos se ha seguido produciendo una enorme contaminación química en algunas de las zonas industriales más importantes del mundo, que entraña graves daños para la salud, las estructuras genéticas y la reproducción humanas, y para el medioambiente. La rehabilitación exigirá grandes inversiones y el desarrollo de nuevas técnicas. Sólo se está empezando a comprender y a reconocer la importancia que tiene la difusión de la contaminación a grandes distancias,

cuyos efectos pueden hacerse sentir incluso en los procesos químicos y físicos fundamentales de la atmósfera y el clima de la Tierra.

19.3 Un considerable número de órganos internacionales participa en los trabajos relacionados con la seguridad de los productos químicos. En muchos países existen programas destinados a promover esta seguridad. Dichas actividades tienen repercusiones internacionales, puesto que los riesgos químicos no respetan las fronteras nacionales. Sin embargo, es necesario redoblar notablemente los esfuerzos nacionales e internacionales si se quiere lograr una gestión ecológicamente racional de los productos químicos.

Adicionalmente en la Agenda 21 se reconoce la necesidad de invertir recursos en nuevas tecnologías ecológicamente viables y en la transferencia tecnológica, a lo cual dedica el capítulo 34.

Este amplio marco de convenios internacionales y la presión de diversas legislaciones que se han adoptado constituyen un importante marco legal para la industria, que ha obligado a este sector a entrar en un proceso de revisión de su actuación y especialmente del impacto medioambiental generado por sus diversos procesos productivos. En este sentido, se ha observado una gradual incorporación de la variable medioambiental como un elemento estratégico en la gestión empresarial y se han venido desarrollando progresivamente una serie de normas de actuación conducentes a mejorar el desempeño productivo, a través de la disminución del impacto y del riesgo medioambiental, mediante la adopción de nuevos métodos y tecnologías que se enmarcan en las propuestas de la Química verde. A esto se suma la im-

plementación de una serie de subsidios por parte de los gobiernos, especialmente en los países del primer mundo, dirigidos a estimular la investigación y la adopción de "tecnologías verdes".

Debemos reconocer que se ha avanzado en el esfuerzo por hacer entender al sector industrial la necesidad de embarcarse en el concepto del desarrollo sustentable, pero falta mucho camino por recorrer. Los esfuerzos siguen y, por ejemplo, se incluyeron dentro de los Objetivos de Desarrollo del Milenio de la ONU, lineamientos para la protección del medioambiente y el desarrollo sostenible.

Los Objetivos de Desarrollo del Milenio de la ONU[3] constituyen un plan estratégico convenido por todas las naciones del mundo, que comprende ocho objetivos los cuales abarcan desde la reducción a la mitad de la pobreza extrema hasta la detención de la propagación del VIH/SIDA y la consecución de la enseñanza primaria universal para el año 2015. El Objetivo 7º propone metas a alcanzar en la conservación del medioambiente y el desarrollo sostenible, tales como: "Incorporar los principios de desarrollo sostenible en las políticas y los programas nacionales e invertir la pérdida de recursos del medioambiente". Esta meta se enfoca en atacar dos problemas globales fundamentales: en primer lugar, el control de la emisión de los gases de invernadero y, en segundo lugar, la eliminación de las sustancias dañinas para la capa de ozono. En el caso específico de estas metas, para el 2007 el informe de seguimiento de los Objetivos de Desarrollo del Milenio[4] señala que: 1º) El aumento

3 http://www.un.org/spanish/millenniumgoals/

4 Naciones Unidas. Objetivos de Desarrollo del Milenio, Informe 2007. Nueva York: 2007.

de las emisiones de gas invernadero supera a los avances en las tecnologías de energía sostenible y 2º) Se está haciendo un esfuerzo global por eliminar las sustancias perjudiciales para la capa de ozono, si bien los daños continuarán durante cierto tiempo.

Bioética y química verde

El término bioética (del griego *bios* = vida, y *ethos* = ética), es un neologismo que etimológicamente se puede interpretar como ética de la vida o ética de la biología, fue utilizado por primera vez por el bioquímico norteamericano Van Rensselaer Potter,[5] en un artículo intitulado *"Bioethics: The science of survival"* (Bioética: la ciencia de la supervivencia),[6] y luego en el libro de 1971: *"Bioethics, Bridge to the Future"* (Bioética: puente para el futuro).[7] Utilizando este término, Potter propuso la creación de una disciplina intelectual cuyo objetivo fundamental es abordar el problema de la supervivencia del hombre ante el desafío ecológico planetario sirviendo de puente entre la ética clásica y las ciencias de la vida, tomando la vida en su más amplia acepción. *Bio*, explica Potter, se refiere al conocimiento biológico de los seres vivientes, mientras que *Ética*, representa el conocimiento de los sistemas de valores humanos. Luego, Bioética vendría a ser una disciplina racional aplicada a los procesos vivos.

5 Van Rensselaer Potter (27/08/1911–06/09/2001). Bioquímico dedicado a la investigación sobre el cáncer. Científico, de cuya reflexión ética ante las acciones del hombre en la postmodernidad, propone la Bioética como nueva disciplina que permita meditar acerca de su actitud frente al medioambiente que le sirve de soporte a su existencia.

6 Potter VR. Bioethics: The science of survival. Perspectives in Biology and Medicine 1970; 14: 120.

7 Potter VR. Bioethics, Bridge to the Future. Englewood Cliffs: Prentice-Hall; 1971.

La bioética imaginada por Potter –dice el bioetista Niceto Blázquez–, está marcada por una visión globalizadora de los problemas de la vida que abarca a la ecología y a todo lo que se refiere a nuestras relaciones con el medioambiente amenazado.[8] Es clara una preocupación ecologista por el equilibrio del medioambiente. En el respeto de ese equilibrio nos estaríamos jugando el futuro de la humanidad.

De acuerdo a la visión de Potter tendríamos una especie de ética ecológica que resulta en todo un nuevo campo de obligaciones, normas de conducta y legislación. Se trataría de una "moral que se centra en el futuro de la calidad de la vida", por lo cual manifiesta una visión integral del hombre que se pone en evidencia al considerar los problemas que afectan al futuro del globo terráqueo y no sólo a los aspectos que se refieren a la salud estrictamente. Dicho de otra manera, la bioética potteriana está integrada por una ética de la tierra, de la naturaleza, de la población, así como del uso y consumo de los recursos naturales a escala mundial. Este planteamiento alcanza su expresión en la obra Global Bioethics (Bioética global),[9] donde se pone de manifiesto la influencia de ecologistas. Una bioética global debe ofrecer los principios sapienciales de coordinación entre los esfuerzos (científicos y tecnológicos) por alcanzar una mejor calidad de vida para el hombre y el medioambiente que le sirve de soporte vital. Esto se traduce en una apuesta por el desarrollo sustentable como concepto que debe ser atendido diligentemente con acciones concretas. En esto podemos

8 Blázquez N. Bioética. La nueva ciencia de la vida. Madrid: BAC; 2000.

9 Potter VR. Global Bioethics: Building on the Leopold Legacy. Ann Arbor: Michigan State University Press, 1988.

ver una clara conexión entre las propuestas de la bioética y la Química verde, pues ésta plantea la necesidad de cambiar paradigmas en la industria, especialmente la industria química, a fin de que sus procesos productivos sean ecológicamente eficientes y contribuyan a un desarrollo humano integral, que pasa por cuidar la calidad del medioambiente.

Está claro que la calidad de vida en general es inseparable de la calidad del medioambiente en el que se desarrolla, por lo que la supervivencia y la salud de la raza humana dependen del mantenimiento y de la protección del medioambiente. De acuerdo a esto, una bioética global exige un análisis tripartito:

1. Bioética global porque considera una relación con la Tierra entera (Gea). La bioética así entendida equivale a una ética universal para bien del mundo.
2. Bioética global en cuanto a que abarca todos los problemas éticos relacionados con la vida y la salud humana, así como ambiental o ecológica.
3. Bioética global desde el punto de vista metodológico, pues adoptada para su estudio la incorporación de todos los conceptos, criterios y sistemas de valores correspondientes a las ciencias de la vida implicadas.

Así pues, la bioética global, cuyo cometido específico es la supervivencia de la humanidad, tiene en la Química verde una forma de ejercitarse en la práctica, pues con sus planteamientos se propone un plan de acción concreto con claros objetivos que deben ser atacados, tal y como se desprende de los "doce principios de la Química verde".

Economía atómica

El concepto de economía atómica fue usado por primera vez por Barry Trost[10] y es aplicable a las reacciones, o procesos sintéticos de varias etapas, que incorporan todos los átomos de los reactivos en un único producto de reacción. La economía atómica de una reacción química permite comparar las relaciones reactante/producto/residuos, de dos o más rutas de reacción para un mismo producto químico, a fin de establecer un criterio acerca de la sostenibilidad de la reacción, considerando tanto su viabilidad económica como medioambiental, especialmente tomando en cuenta que la Química verde plantea la necesidad de minimizar los residuos o desechos, lo que se traduce en una optimización del uso de los reactantes.

La premisa fundamental de la economía atómica plantea que un proceso químico, debe ser diseñado optimizando la incorporación de todos los átomos de los reactivos en un único producto, llevando al mínimo (idealmente a cero) los residuos generados.

La economía atómica puede expresarse como:

$$\%\text{Economía}\cdot\text{atómica} = \frac{[\text{Peso}\cdot\text{total}\cdot\text{átomos}\cdot\text{del}\cdot\text{producto}]}{[\text{Peso}\cdot\text{total}\cdot\text{átomos}\cdot\text{de}\cdot\text{los}\cdot\text{reactivos}]}\times 100\%$$

Como ejemplo podemos analizar la síntesis clásica del yodoformo (triyodometano):

$$CH_3CH_2OH + 4I_2 + 6KOH + CHI_3 + 5KI + 5H_2O + CHOOK$$

La economía atómica en función de la producción de yodoformo sería:

10 a) Trost BM. Science 1991; 254:1471. b) Trost BM. Acc Chem Res 2002; 35:695.

$$\%\text{Economía} \cdot \text{atómica} = \frac{[394]}{[1398]} x100 = 28{,}18\%$$

Como se observa del cálculo, el porcentaje de economía atómica de la reacción para la producción de yodoformo es pobre, apenas un 28,18%, lo que significa que el restante 71,82% representa a los subproductos de la reacción.

Hablar de economía atómica tiene especial sentido cuando se comparan reacciones químicas tradicionales frente a rutas de síntesis donde interviene un catalizador, es decir, reacciones catalíticas. Por ejemplo, la oxidación del etileno o epoxidación, mediante un procedimiento convencional y otro catalítico (Fig. 3), ilustra el concepto de economía atómica.

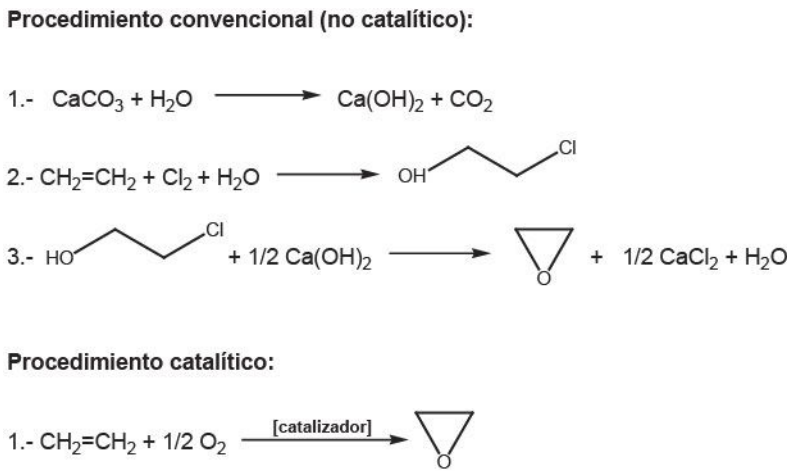


Figura 3.
Procedimiento tradicional y catalítico para la epoxidación de etileno.

En el proceso tradicional de la epoxidación del etileno se utilizan una serie de reactivos que contienen átomos de C, H, Cl y Ca, que no aparecen en el óxido de etileno,

sino en los residuos de la reacción: CO_2, HCl y CaCl2, los cuales deben ser eliminados o reciclados; tan solo el oxígeno de la molécula de agua se incorpora al producto final. Este proceso conduce a un porcentaje de economía atómica inferior al 30%, lo cual representa para la industria química un problema económico y medioambiental. En contraposición, la epoxidación catalítica hace uso exclusivo del oxígeno que requiere la reacción y, por tanto, no genera residuos, lo que significa que tenemos un 100% de economía atómica, puesto que el catalizador es reciclado y el oxígeno se incorpora completamente al producto final.

Debido a que la destrucción, reciclaje o almacenaje de los residuos de las reacciones de uso industrial acarrea en general un serio problema, se puede suponer que muchos de los procesos químicos industriales tradicionales no catalíticos, que generan una cantidad elevada de residuos, serán sustituidos por procesos catalíticos mucho más eficientes desde el punto de vista de su economía atómica y de su impacto sobre el medioambiente.

Está claro que el porcentaje de economía atómica en una reacción química dada, depende de la naturaleza de dicha reacción. Como sabemos, las reacciones químicas se pueden clasificar como reacciones de sustitución, eliminación, adición, intercambio o combinación de ellas.

Por su naturaleza en las **reacciones de sustitución** no se puede evitar la formación de subproductos, por lo que el porcentaje de economía atómica dependerá del tamaño del grupo saliente y de la naturaleza del nucleófilo utilizado. En el caso de las **reacciones de eliminación**, se puede decir que generalmente presentan bajos por-

centajes de economía atómica, pues no se puede evitar que una parte del sustrato se transforme en subproducto.

Por su parte las **reacciones de adición** pueden llegar a mostrar un 100% de economía atómica, como es el caso de las adiciones a dobles enlaces. Un caso similar se observa en las reacciones de intercambio.

Una consecuencia natural del concepto de economía atómica es la "selectividad atómica",[11] con la cual se puede establecer la relación entre la masa del producto de reacción deseado y la de los reactivos. Un interesante ejemplo de una aplicación del concepto de economía y selectividad atómica en un proceso productivo, en este caso a escala industrial, se puede observar en la síntesis de de la hidroquinona y del ibuprofeno. La hidroquinona, un compuesto orgánico de importancia para la industria química, se puede sintetizar en tres pasos, con una alta economía atómica y selectividad a partir del uso de catalizadores (Fig. 4). El ibuprofeno, un analgésico y antiinflamatorio no esteroideo de uso común, tiene una ruta de síntesis originalmente desarrollada por la empresa *Boots*, que se basa en reacciones orgánicas clásicas con baja economía atómica, pues produce una cantidad elevada de residuos. Por esta razón la empresa *Hoechst* diseñó un procedimiento alternativo que, utilizando catalizadores, presenta grandes ventajas pues tiene una excelente economía y selectividad atómica, que reduce los residuos de reacción. La ruta *Hoechst* reduce el número de etapas sintéticas de seis a tres mediante el uso de reacciones catalíticas (homogéneas), como la carbo-

11 Sheldon RA. J Mol Catal 107(1996), 75

nilación de un alcohol para dar el ácido correspondiente, catalizado por un complejo de paladio. En la Fig. 5 se pueden observar las dos rutas de síntesis del ibuprofeno.

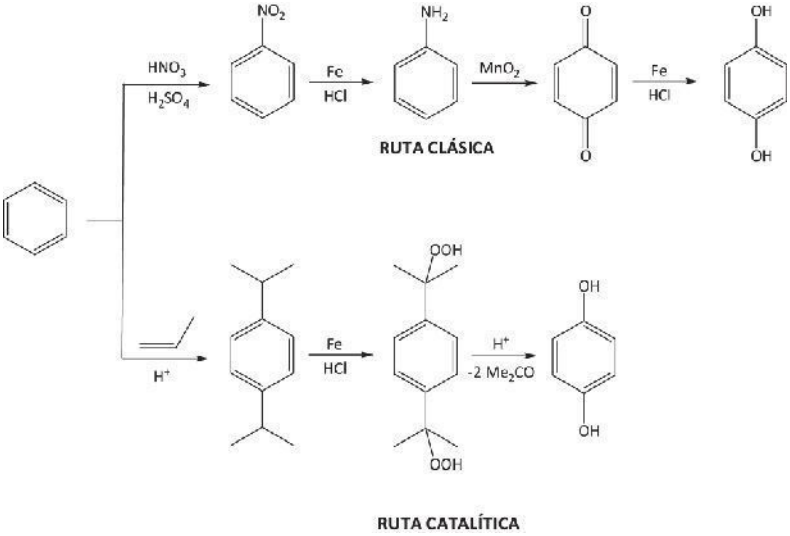


Figura 4. Rutas de síntesis (clásica y catalítica) de la hidroquinona.

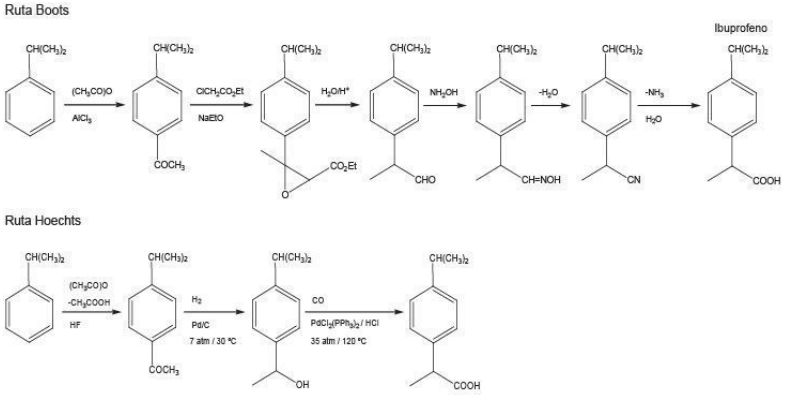


Figura 5. Rutas de síntesis del ibuprofeno.

Es necesario mencionar que en general, el concepto de

economía atómica, no es utilizado tanto como se debería hacer en el diseño de procedimientos o rutas de síntesis. Se ha hecho un mayor énfasis en el desarrollo de nuevas metodologías basadas en el uso de complejos reactivos estequiométricos o en la protección y desprotección de grupos funcionales, lo cual va en detrimento de la economía atómica. El análisis de la mayoría de las rutas de síntesis que son publicadas en las revistas especializadas indica que no se termina de entender la necesidad de hacer esfuerzos para incorporar los conceptos y propuestas de la Química verde.

La toxicidad y la química verde

Uno de los postulados fundamentales de la Química verde se refiere al empeño por diseñar sustancias químicas que tengan una baja o nula toxicidad para el ambiente y los seres humanos (Principio Nº 4).

Desde la década de 1960 se ha observado un aumento del interés por la toxicidad de los productos químicos, que en muchas ocasiones se ha determinado por casualidad o por "prueba y error". El tetracarbonilo de níquel es un caso emblemático; la toxicidad de este compuesto organometálico volátil, que se produce durante la manufactura del níquel, se determinó como consecuencia de la muerte de trabajadores expuestos a la inhalación del producto. Esta clase de resultados, generalmente fatídicos, observados en trabajadores de la industria, especialmente de la industria química y en poblaciones aledañas a los parques industriales, ha llevado al establecimiento de niveles o límites de exposición. Los límites de exposición han evolucionado con el tiempo de la mano del desarrollo de nuevas tecnologías de análisis químico.

Sobre la base de estos límites de exposición y con un seguimiento constante de las entidades gubernamentales tales como la Oficina de Protección Ambiental de la Administración Federal de EE.UU., se han establecido legislaciones con las que se quiere minimizar el riesgo químico.

El riesgo químico puede ser definido como una función de la peligrosidad del producto químico y el tiempo de exposición al mismo. Este concepto ha conducido al establecimiento de prácticas de seguridad que deben ser observadas por los empleados de la industria, así como a un control ambiental dirigido a la calidad del medioambiente, especialmente cuando existen comunidades que pudieran estar siendo afectadas. Ahora bien, por más que se apliquen estrictos controles, éstos no son perfectos y el riesgo siempre queda latente, de allí la urgencia de los planteamientos de la Química verde, que ataca la raíz del problema cuando se plantea el diseño inteligente de productos y procesos químicos menos tóxicos y más amigables con el medioambiente. En este sentido, se ha observado en las últimas décadas un interés por el desarrollo de procedimientos de síntesis que parten de reactivos de bajo riesgo químico, por ejemplo, reacciones de formación de enlaces carbono-carbono vía radicales libres,[12] una reacción de mucho interés para la industria farmacéutica por la diversidad de sustancias que se pueden producir.

No obstante, las reacciones vía radicales libres, que en un principio se perfilaban como la "solución" se convirtieron progresivamente en el "problema", pues

12 Murphy JA. Pure and Applied Chemistry, Special Topic Issue on Green Chemistry, 2000, 72(7) 1327.

para la generación de estos radicales se requiere utilizar compuestos organometálicos de estaño, los cuales han demostrado ser altamente neurotóxicos. El riesgo podría disminuir con adecuadas estrategias de manejo, y tomando en cuenta las subsiguientes etapas de reacción y purificación, pero siempre existe la posibilidad de que parte del estaño termine en el producto final, con el consiguiente riesgo, especialmente si tomamos en cuenta que el consumidor final puede invocar el principio jurídico "lo que no tienes no puede hacerte daño". De allí que la sustitución de los compuestos organometálicos de estaño en estas reacciones sea una importante área de investigación

En este orden de ideas, se ha propuesto una posible alternativa que consiste en utilizar sulfuros, compuestos que pueden ser fácilmente oxidados y permiten transferir un electrón al electrófilo y generando un radical anión, el cual puede a continuación fragmentarse para generar el radical orgánico requerido.

Parte 2
Catálisis y química verde

Introducción

Por definición, **un catalizador** es una sustancia que produce un aumento en la velocidad con la que una reacción alcanza el equilibrio, sin consumirse en dicha reacción. Luego, el catalizador se combina con los reactantes para generar nuevas especies moleculares conocidas como intermediarios, los cuales pueden ser más fácilmente transformados en los productos de reacción deseados a través de una serie de etapas que componen un ciclo catalítico.

Debe quedar claro que el efecto de un catalizador es "puramente cinético", se trata de acelerar una reacción que está "favorecida termodinámicamente" o que cumple con el criterio de espontaneidad ($\Delta G^o < 0$). Precisamente, que una reacción cumpla con el criterio de espontaneidad, no significa que sea viable en el tiempo, de allí la necesidad de utilizar un catalizador que acelere la reacción y la haga viable en el tiempo. El caso emblemático lo encontramos en la reacción de producción de agua a partir de sus constituyentes:

$$H_2(g) + \tfrac{1}{2}O_2(g) \rightarrow H_2O_{(l)} \quad \Delta G^o = -474{,}3 \text{ kJ/mol}$$

Esta reacción cumple con el criterio de espontaneidad que la hace termodinámicamente favorable; sin embargo, no es viable en el tiempo, usted puede tener en contacto

por años al hidrógeno y al oxígeno, sin que se produzca una gota de agua, basta con que utilice un catalizador de platino, p. ej., una rejilla de platino metálico y la reacción se producirá violentamente.

Un catalizador también afecta la distribución de productos de reacción, catalizando reacciones competitivas a velocidades diferentes. De esta manera, un catalizador incrementa la velocidad de los procesos al generar nuevas rutas de reacción con energías de activación menores, según la Fig. 6. Como se puede observar, la reacción sin catalizar solo tiene un camino con una sola energía del estado de transición ($\Delta G^{\ddagger}$), mientras que en la reacción catalizada, el catalizador ofrece varios caminos alternativos cada uno con su propia energía libre ($\Delta G_n^{\ddagger}$), que es menor que en la reacción sin catalizar, lo cual produce el efecto neto de acelerar la velocidad con la cual ocurre la reacción.

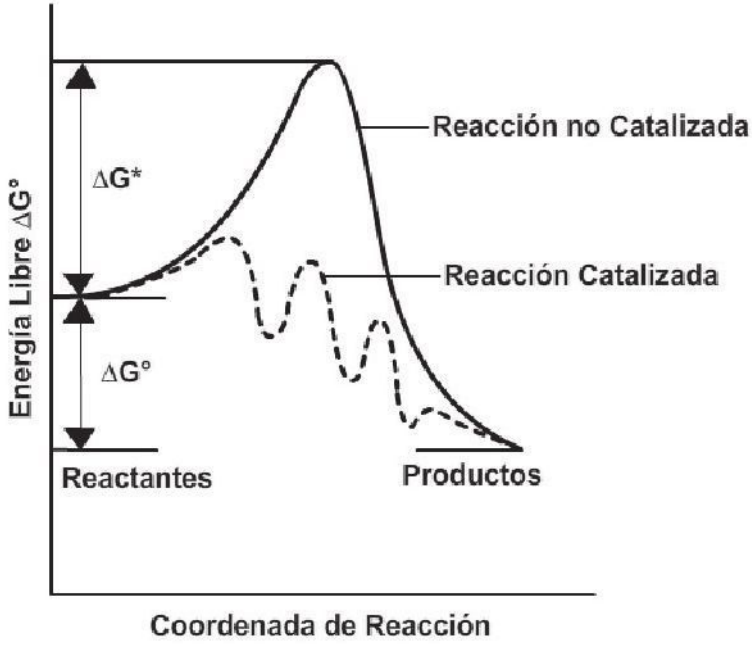


Figura 6. Coordenada de reacción versus energía de activación para una reacción termodinámicamente espontánea. (a) Camino de reacción para una reacción sin catalizar y (b) Camino de reacción para una reacción catalizada. Al ser G una función de estado, el catalizador no afecta la energía libre de Gibbs de la reacción total (ΔG°).

Cuando hablamos de catalizadores, una propiedad importante a considerar es su **actividad**, que puede ser definida de varias maneras. El **número de repetición** (o TON por sus siglas del inglés: turnover number), expresa el número de moles de productos obtenidos por mol de catalizador y nos proporciona una medida de la estabilidad del catalizador bajo las condiciones de reacción (ecuación 1). La velocidad del catalizador se expresa habitualmente como **frecuencia de repetición** (o TOF por sus siglas del inglés: turnover frecuency), que se define como la cantidad de moles de productos obtenidos por unidad de tiempo dividida por la cantidad de moles de

catalizador (ecuación 2). Un catalizador activo presentará valores altos tanto de frecuencia como de número de repetición.

$$\text{TON} = \frac{[\text{Número de moles de productos obtenidos}]}{[\text{Número de moles de catalizador}]}$$

Ec. 2

$$\text{TOF} = \frac{[\text{Número de moles productos obtenidos}]}{[\text{tiempo de reacción}] \times [\text{Número de moles de catalizador}]}$$

Ec. 3

Otro parámetro importante a considerar cuando se habla de catálisis, es la **selectividad**, que se refiere a la capacidad que presenta un catalizador para orientar la reacción a la producción, dentro de todas las posibilidades, de un producto deseado, generando la mínima cantidad de productos secundarios o no deseados. Aquí está uno de los aspectos a considerar desde la perspectiva de la Química verde, pues una mayor selectividad se traduce en una mayor economía atómica y, por tanto, podemos decir que mientras más selectiva sea una reacción catalítica, tanto mayor será su aproximación a los principios de la Química verde.

Tipos de catálisis

Históricamente, la catálisis se puede clasificar en dos tipos: catálisis homogénea, y catálisis heterogénea.

En la **catálisis homogénea**, tanto los reactantes como el catalizador, y luego los productos, se encuentran en la misma fase, regularmente líquida. De lo anterior se desprende que el catalizador homogéneo es una entidad

discreta, generalmente se trata de complejos de metales de transición o una combinación de ellos.

Por su parte, la **catálisis heterogénea** se caracteriza por el hecho de que los reactantes, el catalizador, y luego los productos, se encuentran en fases diferentes; esto significa que la reacción se produce en la interfase, en este caso, en la superficie del catalizador. Es común en catálisis heterogénea que el catalizador se encuentre en una fase sólida y los reactantes en fase líquida o gas.

Cada uno de estos tipos de catálisis posee sus ventajas y desventajas, las cuales se pueden apreciar en la tabla 1.

Tabla 1. Análisis comparativo de algunas características de la catálisis homogénea frente a la catálisis heterogénea.

Característica	**Homogénea**	**Heterogénea**
Recuperación del catalizador	Difícil	No se requiere
Condiciones de reacción	Suaves	Severas
Estabilidad térmica del catalizador	Baja	Alta
Separación de los productos	Difícil	Fácil
Tiempo de vida del catalizador	Variable	Alto
Problemas de difusión	Bajos	Altos
Selectividad	Alta	Baja

En la catálisis homogénea se observan como principales ventajas una alta selectividad, excelente actividad y suaves condiciones de reacción. Trabajar en un medio homogéneo minimiza los problemas de difusión y permite una fácil dispersión del calor en reacciones altamente exotérmicas. De hecho, en este tipo de procesos, catalizados por complejos de metales de transición, se trabaja a temperaturas inferiores a 200 °C. Estas características hacen que en catálisis homogénea las reacciones estén controladas cinéticamente.

Sin embargo, en catálisis homogénea no todo son ventajas, pues se presentan problemas en la separación del catalizador de los productos que se forman en la misma fase, lo que constituye una desventaja a la hora de su aplicación en la industria. Esto último añadiría nuevas etapas al proceso, lo que constituiría un problema desde la perspectiva de la Química verde, dado que cada nueva etapa implicaría la generación de residuos, sin contar con las propias implicaciones tecnológicas y financieras. No obstante estos problemas, en las últimas décadas se ha observado un crecimiento de los procesos catalíticos en fase homogénea en la industria.

El problema de separar el catalizador de los productos de reacción se resuelve con la catálisis heterogénea, donde ambas especies se encuentran en fases diferentes. Sin embargo, este tipo de reacciones presenta dificultades con la difusión y requiere de altas temperaturas muy por encima de los 200 ºC. Esto significa que se debe consumir gran cantidad de combustible para mantener el calor en los reactores donde se llevan a cabo estos procesos, lo que se traduce en un aumento en la emisión de gases de invernadero. A pesar de este problema, muchos procesos industriales se basan en la catálisis heterogénea, especialmente cuando se manejan grandes volúmenes de producción.

En la actualidad la clasificación de la catálisis en homogénea y heterogénea se ha extendido y hoy hablamos de catálisis bifásica (por transferencia de fase), catálisis asimétrica, biocatálisis o fotocatálisis, cada una de las cuales ofrece ventajas desde la perspectiva de la Química verde.

Catálisis homogénea con metales de transición

La gran mayoría de las reacciones en las cuales se hace uso de la catálisis homogénea utilizan como catalizadores complejos de metales de transición. La notable actividad catalítica de este tipo de compuesto reside en el hecho de que tales especies poseen capas electrónicas parcialmente llenas ($(n\text{-}1)d^x ns^y$, x = 1-10 e y = 0-2), lo cual se traduce en una serie de propiedades interesantes. Una de las propiedades más interesantes desde el punto de vista de la catálisis es la variabilidad de estados de oxidación asequibles para los metales de transición. Así mismo, la versatilidad en lo que respecta al número de coordinación[13] constituye una característica importante, tomando en cuenta que las propiedades de los compuestos de coordinación y, por tanto, de los catalizadores depende en buena medida de las características de los ligandos.

En la catálisis homogénea se requiere que los reactantes se coordinen fácilmente al centro metálico y que, finalizado el proceso catalítico, los productos puedan fácilmente separarse del metal, liberándose de la esfera de coordinación del complejo. Ambos procesos deben producirse con una baja energía libre de activación, por lo que es necesario que los complejos metálicos sean lábiles.

Los complejos útiles en catálisis homogénea son generalmente coordinativamente insaturados, esto es,

13 El número o índice de coordinación define el número de ligandos unidos al centro metálico en un compuesto de coordinación. Este valor oscila regularmente entre dos y seis. En catálisis los números de coordinación más comunes son cuatro, cinco y seis.

contienen una posición de coordinación libre, o en todo caso, ocupada por el ligando débilmente coordinado o por una molécula de solvente. Por ejemplo, los complejos planar-cuadrado de 16 electrones, están coordinativamente insaturados y se utilizan frecuentemente como catalizadores, especialmente complejos de Rh(I), Pd(II) y Pt(II), de entre los cuales destaca el **catalizador de Wilkinson**: $[RhCl(PPh_3)_3]$, el cual se ha utilizado con gran éxito en reacciones de hidrogenación.

Reacciones de hidrogenación

Las reacciones de hidrogenación a través de las cuales se adiciona hidrógeno a un alqueno para generar un alcano, están termodinámicamente favorecidas; el ejemplo es la conversión de etileno a etano, la cual tiene un $\Delta G° = -101$ kJ/mol. A pesar de ello, la velocidad a la que puede ocurrir la reacción es muy baja, de allí la necesidad de utilizar catalizadores que aceleren la reacción, debido a que la reacción de hidrogenación tiene aplicaciones en áreas tan diversas como la fabricación de margarinas, producción de fármacos y en procesos petroquímicos. El sistema más estudiado es el catalizador de Wilkinson, el cual hidrogena una gran variedad de alquenos a bajas presiones de hidrógeno (< 1 atm). Los estudios de la hidrogenación con este catalizador de Rh(I) han permitido proponer un **ciclo catalítico** (Fig. 7), es decir, un esquema en el cual se han representado las principales especies químicas involucradas en el proceso que conduce a la hidrogenación de una olefina.

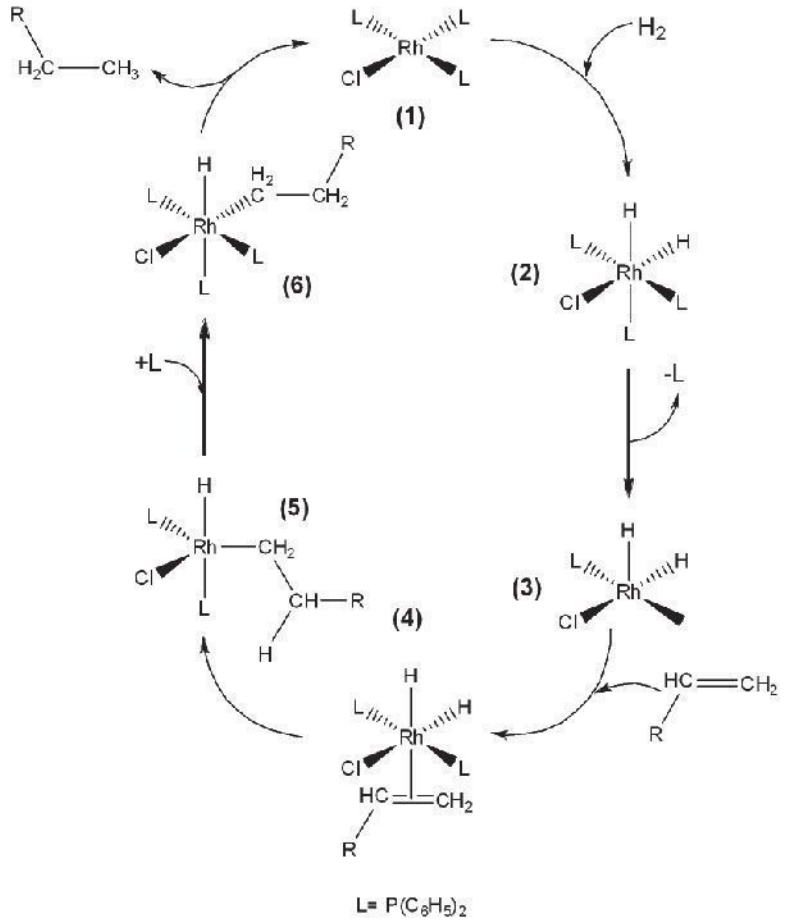


Figura 7. Ciclo catalítico que interviene en la hidrogenación de un alqueno utilizando el catalizador de Wilkinson, cuando L = trifenilfosfina (PPh_3): (1) precursor catalítico; (2) complejo de Rh(III) formado por adición oxidativa de hidrógeno; (3) complejo coordinativamente insaturado por pérdida de una molécula de ligando; (4) inserción del sustrato olefínico; (5) migración del primer hidruro al sustrato; (6) migración del segundo hidruro al sustrato, seguida de eliminación reductiva del alcano con regeneración del catalizador. Para facilitar el esquema se ha omitido la participación del solvente.

En el ciclo catalítico mostrado en la Fig. 7 se aprecia la participación de distintos complejos de rodio en estado de oxidación formal (I) y (III), que se forman como con-

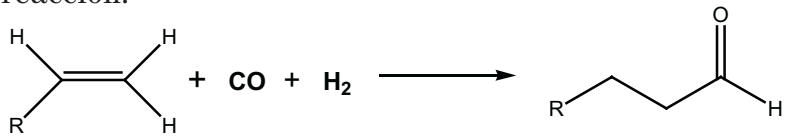
secuencia de una serie de reacciones tales como la disociación y coordinación de ligandos, la adición oxidativa de hidrógeno, la inserción del alqueno en un enlace Rh-H y la eliminación reductiva de alcano. Todas estas reacciones simples entre intermedios del ciclo constituyen reacciones fundamentales de la catálisis homogénea. Se ha propuesto la intervención del solvente como paso previo en el ciclo catalítico, generando una especie [Rh-ClL_2(Solvente)] como precursor catalítico; la propuesta toma en cuenta estudios cinéticos que indican que esta especie reacciona con H_2 unas 10^7 veces más rápido que lo que reaccionaría el propio [$RhClL_3$].

Se ha demostrado que el catalizador de Wilkinson es muy sensible a la naturaleza del ligando fosfinado y a la naturaleza de la olefina. Por ejemplo, los complejos de Rh(I) con alquilfosfinas son básicamente inactivos en catálisis, probablemente como consecuencia de la fuerza del enlace de estos ligandos con el metal, lo que hace que sean poco lábiles. De igual manera, la olefina debe ser de un tamaño tal que no impida estéricamente su inserción en la esfera de coordinación del catalizador (Fig. 7) y, por tanto, su entrada en el ciclo catalítico. El caso del etileno es todo lo contrario, por no ofrecer ningún impedimento estérico, cuando entra en la esfera de coordinación del catalizador, formará un complejo tan estable que impedirá continuar el ciclo a la siguiente etapa. Por lo tanto, en la estructura de la olefina a ser hidrogenada se observa un compromiso, ésta no debe estar tan impedida estéricamente como para que no se coordine al catalizador, ni tan poco impedida como para que al formar parte de la esfera de coordinación del complejo, éste alcance una gran estabilidad que le impida continuar el ciclo.

El catalizador de Wilkinson se ha empleado extensivamente en síntesis orgánica a escala de laboratorio y en la producción de productos de la denominada "Química fina". Sin embargo, se han desarrollado catalizadores de Rh(I) similares, especialmente con fosfinas quirales dirigidos a la catálisis asimétrica, esto es, la síntesis de productos óptimamente activos en reacciones enantioselectivas.

Reacciones hidroformilación

En una reacción de hidroformilación un alqueno reacciona con gas de síntesis, una mezcla de CO e H2, a fin de formar un aldehído que contiene un átomo de carbono adicional al alqueno inicial, de acuerdo a la siguiente reacción:



Como catalizadores se han utilizado además de complejos de rodio, catalizadores como los carbonilos de cobalto, con los cuales se producen aldehídos, que finalmente son oxidados hasta llevarlos a alcoholes, los cuales se utilizan ampliamente como solventes, plastificantes o en la síntesis de detergentes.

El mecanismo general de hidroformilación catalizado por el carbonilo de cobalto se puede apreciar en la Fig. 8.

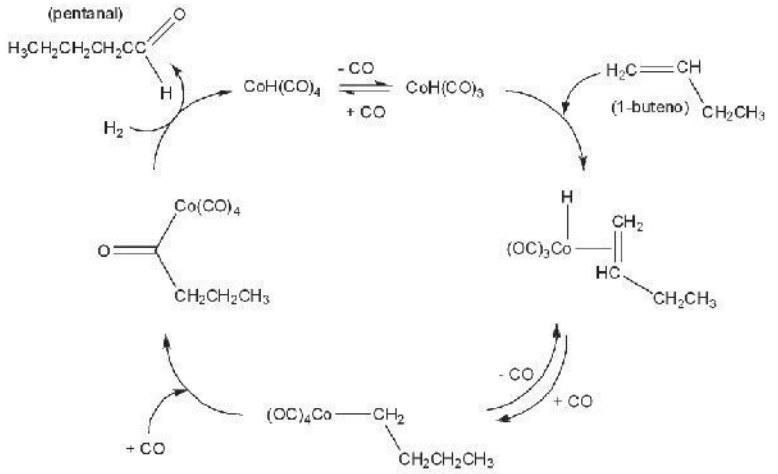


Figura 8. Mecanismo propuestos para la hidroformilación de 1-buteno a pentanal, catalizada por carbonilos de cobalto.

El mecanismo de la Fig. 8 plantea un preequilibrio en el cual el $Co_2(CO)_8$ se combina con hidrógeno para formar el $[HCo(CO)_4]$ el cual, perdiendo una molécula de CO, formará la especie coordinativamente insaturada $[HCo(CO)_3]$ a la cual se va a coordinar el alqueno que entra al ciclo catalítico de hidroformilación. Este tipo de catalizador de cobalto permite obtener aldehídos lineales (entre 75 y 80%) a partir de olefinas internas.

La hidroformilación con catalizadores de rodio y ligandos fosfinados como la trifenilfosfina es, desde el punto de vista mecanístico, mucho más complicado, pues dependiendo de la concentración del ligando y de la presión de monóxido de carbono, se formarán diversas especies catalíticamente activas. Para la obtención del aldehído lineal se debe trabajar a baja presión de CO y a elevadas concentraciones de la fosfina. Esto último a nivel industrial, se alcanza utilizando trifenilfosfina fundida como solvente, sin embargo, tiene la desventaja de bajar

la velocidad de la reacción. Por otro lado, un descenso en la presión de CO tiene inconvenientes, pues favorece la hidrogenación de la olefina, la cual puede ocurrir como un mecanismo alternativo. El mecanismo de la hidroformilación de olefinas con catalizador Rh/PPh_3 se presenta en la Fig. 9.

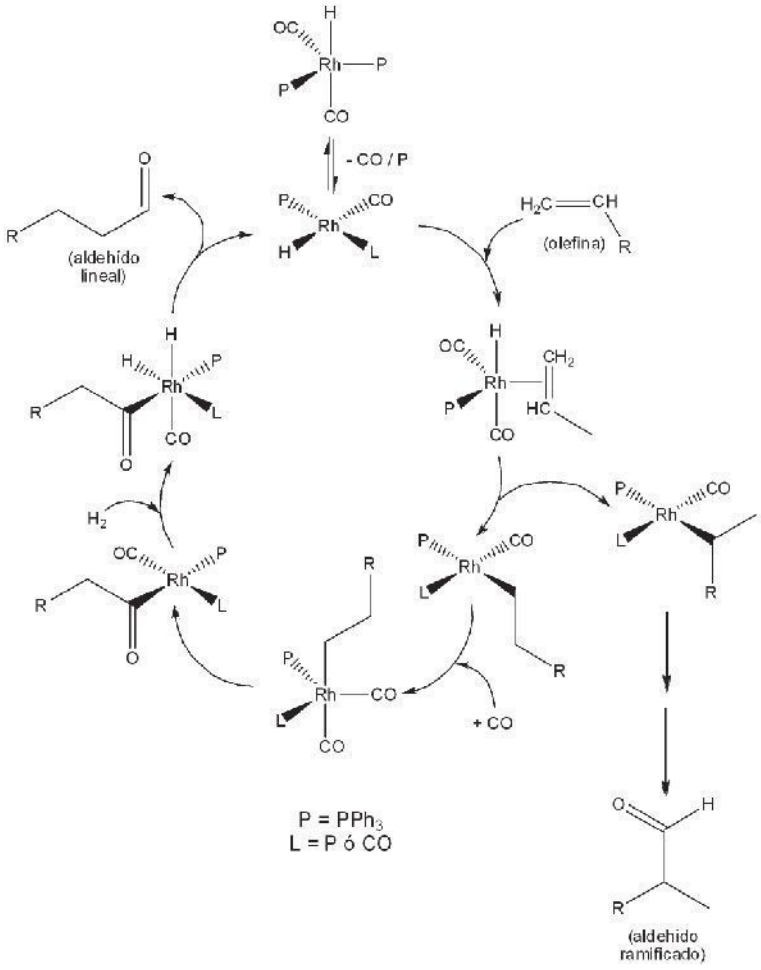


Figura 9. Mecanismo de hidroformilación catalizado por un complejo de rodio. La reacción de hidroformilación de olefinas con catalizadores de rodio es una reacción catalítica que se ha llevado exitosamente a escala industrial.

En la Fig. 10 se puede apreciar el diagrama de una planta industrial de hidroformilación de propeno con catalizador de rodio/fosfina. El diseño original de este proceso le pertenece a la empresa *Union Carbide*.

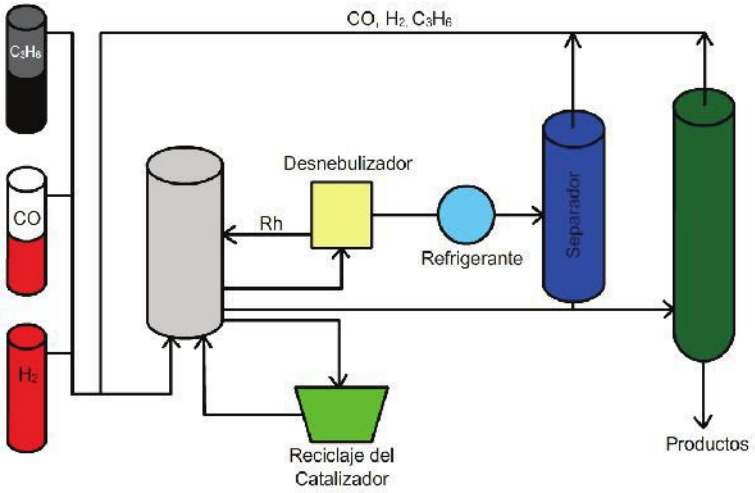


Figura 10. Diagrama de la planta de hidroformilación de olefinas con catalizador Rh/PPh3, desarrollada por Union Carbide.

Muchas empresas importantes en el área de la química y la petroquímica han hecho uso de la reacción de hidroformilación como una forma de obtener productos de alto valor agregado. Entre ellas podemos mencionar:

- *BASF y Hoffmann-La Roche* han usado una etapa de hidroformilación en la síntesis de la vitamina A, utilizando catalizadores de rodio.
- *Union Carbide* y *Ruhrchemie AG* tienen las patentes originales de la hidroformilación de olefinas de cadena larga (**proceso oxo**) a fin de obtener 2-etilhexanol (plastificante) y butanol (disolvente),

utilizando como catalizador [$CoH(CO)_4$] y [$RhH(CO)_2(PPh_3)_2$] respectivamente.

- *Shell* cuenta con la patente original del proceso de hidroformilación de olefinas de cadena, a partir de la cuales se llegan a obtener detergentes biodegradables y ésteres lubricantes, utilizando como catalizador [$CoH(CO)_3(PBu_3)$].
- *ARCO* produce butanodiol a partir de alcohol alílico que obtiene de sus plantas de óxido de propileno, utilizando un catalizador de rodio con difenilfosfinabutano (*dppb*) como ligando.
- *Kuraray* produce 3-metil-1,5-pentanodiol a partir de una olefina 1,1-disustituida y utilizando un catalizador de rodio con una fosfina voluminosa, el *tris*(o-terbutilfenil)fosfito ó $(o\text{-}t\text{-}BuC_6H_4O)_3P$.

Catálisis bifásica

Una de las principales desventajas de la catálisis homogénea se encuentra en las dificultades a la hora de separar los productos de reacción del catalizador y, por tanto, en la posibilidad de reutilizar este último en reacciones sucesivas. A fin de resolver este problema se han planteado una serie de estrategias como la inmovilización del catalizador en matrices inorgánicas y polímeros, la destilación de los productos del medio de reacción o la separación utilizando membranas selectivas. No obstante, todos estos procesos presentan en la práctica serias dificultades, elevan los costos de producción y generalmente se pierde gran parte del catalizador por descomposición, en perjuicio de la economía atómica de la reacción catalizada. En este sentido y siempre con la

vista en la optimización del proceso químico de acuerdo a las recomendaciones de la Química verde, se ha venido proponiendo como una alternativa novedosa para recuperar y reciclar el catalizador, un nuevo tipo de catálisis por transferencia de fase o catálisis bifásica.

La catálisis bifásica plantea como estrategia la solubilización del catalizador o, más específicamente, del precursor catalítico,[14] generalmente un compuesto de coordinación u organometálico en un medio (v. gr. acuoso o un solvente fluorado) no miscible con el medio donde se encuentran los sustratos y donde eventualmente hallaremos a los productos (generalmente una fase orgánica). Este tipo de sistemas facilita la recuperación del catalizador y la separación de los productos del medio de reacción por decantación de la fase no miscible donde se encuentra el complejo.

En 1984, la empresa *Ruhrchemie-Rhône/Poulenc* desarrolló el primer proceso industrial que se basa en catálisis bifásica; se trata de la hidroformilación del propeno, en un sistema acuoso/solvente orgánico, utilizando el catalizador de rodio HRh(CO)(TFFTS)3 hidrosoluble, donde TFFTS = trifenilfosfina-tri-sulfonada.

La exitosa aplicación de la catálisis bifásica por parte de la *Ruhrchemie-Rhône/Poulenc*, disparó el interés en la investigación de este tipo de procesos, que pueden ser

14 El término "precursor catalítico" describe la especie química, generalmente el complejo de coordinación u organometálico o metal soportado, que como resultado de la síntesis, ha sido aislado y suficientemente caracterizado y se dispone junto a los sustratos al inicio de la reacción catalítica. El término catalizador debería reservarse para las especies que se generan, in situ, durante la reacción catalítica, y que generalmente se proponen formando parte de los ciclos catalíticos. Sin embargo, a los efectos de este libro y tomando en cuenta los fines divulgativos que persigue, utilizaremos en forma general la denominación catalizador indistintamente.

considerados como tecnologías de Química verde, debido a que se utiliza como solvente el agua y a la posibilidad de reutilizar el catalizador, con lo cual se mejora la economía atómica de la reacción catalizada. En este sentido, las investigaciones han llevado al estudio de diversas reacciones catalíticas (hidrogenación, carbonización o hidroformilación, polimerización) utilizando diferentes componentes del sistema bifásico, tales como los líquidos iónicos.

Otra ventaja importante que ofrece la catálisis bifásica es la reducción de la ingeniería de la planta de producción, dado que la recuperación y separación de los productos se realiza por medio de una simple decantación de la fase orgánica de la fase donde se encuentra el catalizador. En la tabla 2 podemos observar una comparación entre la catálisis bifásica y la catálisis homogénea.

Tabla 2. Comparación entre la catálisis bifásica y la catálisis homogénea.

Catálisis bifásica	Catálisis homogénea
Sistema multifásico	Sistema monofásico
Variable relación sustrato/catalizador	Alta relación sustrato/catalizador
Reacción dependiente del pH	Reacción independiente del pH
Fácil recuperación del catalizador	Difícil recuperación del catalizador
Amigable con el medioambiente	Presenta problemas medioambientales

Ahora bien, a pesar de las bondades de la catálisis bifásica y sus posibilidades como tecnología de Química verde, aún no se ha extendido su uso en la industria; este es un tipo de catálisis que se encuentra en período de crecimiento y se esperan muchas más aplicaciones con el tiempo. Algunas de las aplicaciones conocidas se encuentran resumidas en la Tabla 3.

Tabla 3. Algunos procesos industriales basados en la catálisis bifásica.

Industria	Reacción	Metal	Ligando*	Sistema
Shell	Oligomerización del eteno	Ni	TFFTS	1,4-butanediol
Proceso Shop	Hidroformilación de olefinas cortas	Rh	TFFTS	Orgánico/agua
Ruhrchemie-Rhône-Poulenc	Co-oligomerización con mirceno	Rh	TFFTS	Orgánico/agua
	Hidrogenación de aldehídos insaturados	Ru	TFFTS TFFMS	Orgánico/agua
Dupont	Hidrocianación de pentenenitrilo	Ni	TFFMS	Líquidos iónicos
Kuraray	Hidrodimerización de diolefinas	Pd	TFFMS	Sulfolano/agua

(*) TFFMS = trifenilfosfina monosulfonada; TFFTS = trifenilfosfina trisulfonada.

Catálisis asimétrica

La inmensa mayoría de los constituyentes de los seres vivos son sustancias quirales. Una molécula quiral y su imagen especular no superponible, son entre sí enantiómeros, son dos moléculas distintas, de la misma manera que la mano derecha es diferente a la mano izquierda. Regularme se presentan enantiómeros cuando una molécula es **asimétrica** (no tiene simetría). El caso emblemático es el átomo de carbono tetraédrico que está unido a cuatro grupos diferentes. En ese caso decimos que el átomo de carbono es quiral y una molécula que contiene un átomo quiral es una molécula quiral. En la naturaleza encontramos generalmente sólo una forma (izquierda o derecha) de la molécula quiral. Por ejemplo, de los 20 aminoácidos biológicos, 19 son de naturaleza quiral, y todos son izquierdos, es decir, tienen la forma del L-gliceraldehído. La mayoría de los carbohidratos

son moléculas quirales derechas, que alcanzan la conformación del D-gliceraldehído. En menor medida encontramos en la naturaleza algunos casos en los cuales se encuentran presentes ambas formas enantioméricas. Por ejemplo, durante la contracción de los músculos, el organismo produce sólo un enantiómero del ácido láctico, el otro enantiómero se produce en la descomposición de la leche.

Aunque los sistemas biológicos tienen preferencia por un enantiómero sobre otro, la síntesis de laboratorio de un compuesto quiral, genera cantidades iguales de los dos enantiómeros, lo que se denomina mezcla **racémica**. La separación y purificación de los enantiómeros presenta muchas dificultades debido a la similitud de sus propiedades fisicoquímicas. El método usual de separación de enantiómeros consiste en tratarlos con reactivos que tienen mayor afinidad por un enantiómero, sin embargo, esto desde el punto de la Química verde es una dificultad, pues incrementa los desechos generados durante la producción de estas sustancias. No obstante, esta no es la única preocupación cuando se trabaja con sustancias quirales, especialmente cuando se trata de fármacos.

Un enantiómero de un fármaco quiral es generalmente más activo que el otro, como consecuencia de la selectividad de nuestro organismo; no obstante, la mayor parte de los fármacos quirales se expenden como mezclas racémicas. El ibuprofeno, un analgésico de uso común, es un ejemplo de medicamento que se expende como mezcla racémica. El L-ibuprofeno es el enantiómero responsable de la actividad analgésica, mientras que el

D-ibuprofeno es inactivo. Sin embargo, el D-ibuprofeno se convierte en el organismo en el L-ibuprofeno, razón por la cual se estima que para el paciente no representa ninguna ventaja terapéutica cambiar la mezcla racémica por el L-ibuprofeno.

Sólo en aquellos casos en los cuales un enantiómero es tóxico o tiene efectos secundarios se aísla el enantiómero en el fármaco.

La importancia de producir formas enantioméricamente puras de un fármaco, saltó a la palestra pública con la tragedia observada en la década de 1960 como consecuencia del medicamento conocido como **talidomida** (Fig. 11). La talidomida, como mezcla racémica, fue originalmente producida en 1953 como un sedante alternativo a los barbitúricos y fue recetado a mujeres embarazadas para tratar los malestares asociados a las primeras etapas del embarazo. La alerta pública se disparó en 1961 cuando se observó un incremento en el número y la severidad de las deformaciones congénitas en bebés de madres tratadas con talidomida. Posteriormente se conoció que la D- ó R-talidomida era el enantiómero con propiedades medicinales mientras que la L- ó S-talidomida era la responsable de las deformaciones congénitas.

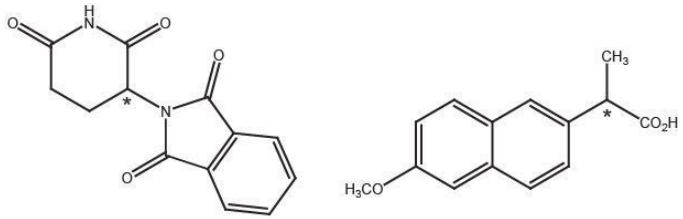


Figura 11. Estructuras de la talidomida y el naproxeno. En ambos casos se indica el carbono quiral con un asterisco.

Desde el caso de la talidomida se ha avanzado mucho en la investigación especialmente dirigida a determinar la quiralidad en relación con las propiedades medicinales de los medicamentos. Así mismo, se han invertido grandes esfuerzos a fin de implementar procedimientos que permitan separar o sintetizar directamente el enantiómero farmacológicamente activo. El naproxen (Fig. 11) es un ejemplo de fármaco que se expende como enantiómero en lugar de la mezcla racémica. En este caso un enantiómero es analgésico mientras que el otro causa daños hepáticos.

Hidrogenación asimétrica de alquenos

El desarrollo de hidrogenaciones catalíticas enantioselectivas se ha orientado al uso de catalizadores homogéneos. Como hemos señalado, el primer complejo capaz de catalizar eficazmente una hidrogenación fue el catalizador de Wilkinson; tras su descubrimiento se han desarrollado varios complejos análogos quirales, para lo cual se han adelantado varias estrategias. Una de esas estrategias consiste en introducir en la esfera de coordinación del rodio ligandos antisimétricos, es decir, ligandos donde el átomo de fósforo es quiral, como es el caso del (R,R)-DIPAMP (Fig. 12).

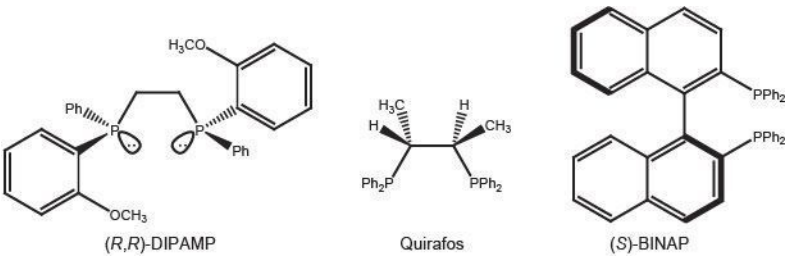


Figura 12. Estructura de algunos ligandos quirales utilizados en la catálisis asimétrica.

En otros casos la quiralidad se encuentra asociada a la cadena carbonada de uno de los sustituyentes del átomo de fósforo, como en el caso del Quirafos. Más recientemente, Noyori[15] ha desarrollado una serie de fosfinas basadas en la quiralidad del grupo binaftilo, como el (S)-BINAP, cuyos complejos de rutenio permiten hidrogenaciones totalmente enantioselectivas de enlaces dobles carbono-carbono y carbono-oxígeno. Un ejemplo de aplicación industrial de la hidrogenación asimétrica se encuentra en la síntesis enantioselectiva de la L-DOPA, que se puede apreciar en la Figura 13.

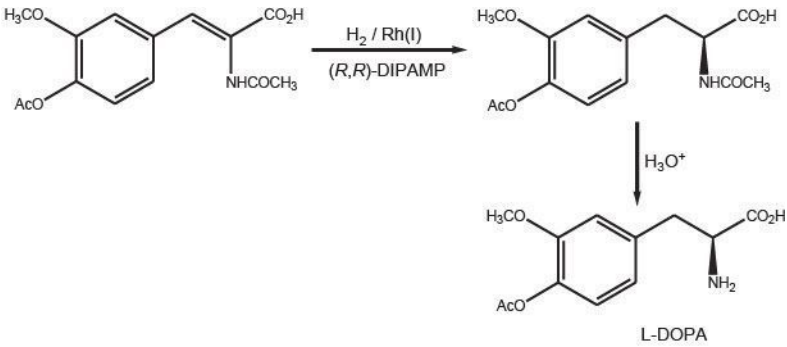


Figura 13. Síntesis enantioselectiva de la L-DOPA usando un catalizador de rodio y el ligando quiral (R,R)-DIPAMP.

Oxidación asimétrica de alquenos

Una reacción que ha sido muy estudiada es la epoxidación asimétrica, puesto que los epóxidos son intermediarios sintéticos de gran utilidad, debido a que pueden ser transformados en un gran número de derivados.

15 El Prof. Ryoji Noyori, por sus investigaciones en el campo de catálisis asimétrica y la Química verde recibió el Premio Nobel en Química del año 2001, que compartió con los profesores K. B. Sharpless y William S. Knowles. Nayori ha defendido, en numerosos artículos y conferencias, los postulados de la Química verde como una alternativa viable en síntesis química (Chem Com 2005; (14): 1807–1811).

Una de las reacciones de epoxidación enantioselectivas más utilizadas se conoce como la **epoxidación asimétrica de alcoholes alílicos de Sharpless**,[16] que usa como agente oxidante el hidroperóxido de ter-butilo y como catalizador un complejo preparado in situ a partir del isopropóxido de titanio(IV) y de diversos ésteres quirales de ácido tartárico, como el tartrato de dietilo (DET) o el isopropilo (DIPT). El resultado estereoquímico de esta reacción es totalmente predecible y depende casi exclusivamente de la configuración del tartrato de alquilo utilizado como se aprecia en la Fig. 14. En la versión inicial de la reacción se hacía necesario utilizar una cantidad equimolar de tartrato y de isopropóxido de titanio, posteriormente, se ha comprobado que esto se debía a la presencia de trazas de agua en el medio de reacción, las cuales reaccionan con el catalizador y lo inactivan. Con la adición de un agente desecante como el tamiz molecular (4 Å), las cantidades se reducen a las que corresponden a una reacción catalítica, entre el 5 y el 10% de ambos compuestos.

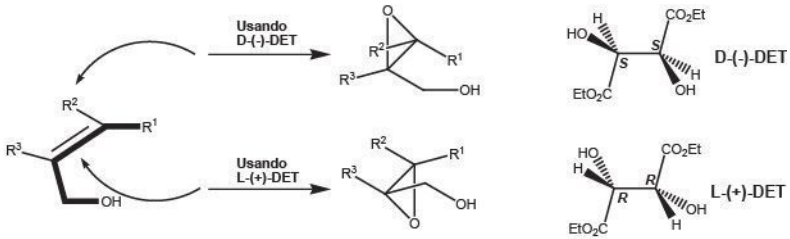


Figura 14. Epoxidación asimétrica de alcoholes alílicos de Sharpless, ambas reacciones presentan excesos enantioméricos por encima del 90%.

En la epoxidación de Sharpless, todo apunta a que el catalizador es un complejo formado por dos átomos de

16 El Prof. K. Barry Sharpless, recibió por sus trabajos en catálisis asimétrica, el premio Nobel en Química del año 2001 que compartió con los profesores Ryoji Noyori y William S. Knowles.

titanio, dos tartratos y cuatro isopropóxidos. La reacción involucra el intercambio de dos de los ligandos del titanio por una molécula del alcohol alílico y una de hidroperóxido. Este intercambio implica que el oxígeno se transfiere a una cara u otra del alqueno, en función de la estequiometría del tartrato utilizado. La epoxidación de Sharpless se ha aplicado con éxito a la síntesis de numerosos fármacos como el isómero activo del cloranfenicol, que se aprecia en la Fig. 15.

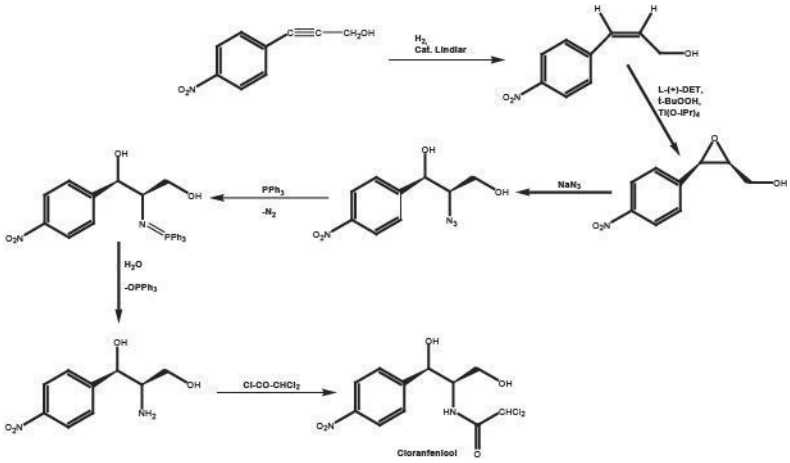


Figura 15. Síntesis asimétrica del cloranfenicol basada en la epoxidación de Sharpless.

La epoxidación de Sharpless no se puede utilizar en alquenos que no presenten la estructura del alcohol alílico; por esta razón, se ha hecho un esfuerzo por desarrollar métodos más generales de epoxidación asimétrica. En este sentido uno de los métodos más prometedores se basa en el uso del catalizador de Jacobsen (Fig. 16), el cual permite la epoxidación enantioselectiva de cis-alquenos, utilizando hipoclorito de sodio como agente oxidante.

Otra reacción asimétrica que vale la pena mencionar es la dihidroxilación de alquenos de Sharpless, que utiliza tetróxido de osmio. Se ha comprobado que la adición al medio de reacción de determinados compuestos quirales hace que la reacción sea enantioselectiva. Los ligandos quirales más utilizados se aprecian en la Fig. 17. y son derivados de la dihidroquinidina (DHQD) o de su enantiómero, la dihidroquinina (DHQ), que contienen un anillo de ftalazina (PHAL).

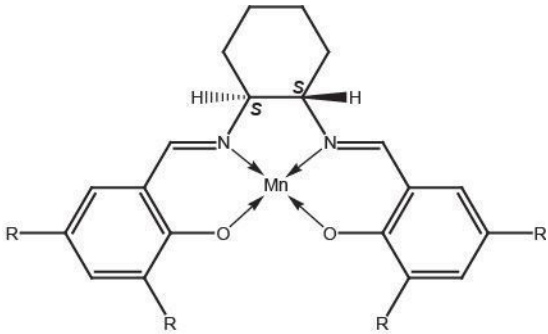


Figura 16. Estructura del catalizador de Jacobsen (R = ter-butilo).

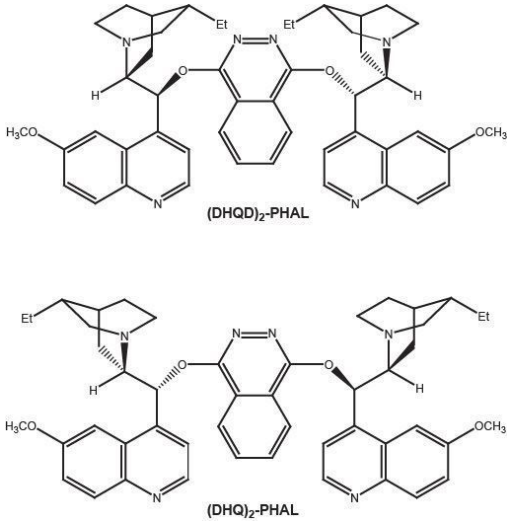


Figura 17. Ligandos quirales utilizados en la dihidroxilación asimétrica de Sharpless.

Catálisis heterogénea

Los catalizadores heterogéneos son muy utilizados en la industria, debido a que son resistentes a las altas temperaturas, lo que permite trabajar con ellos en condiciones muy diversas. Otra de las razones del amplio uso de catalizadores heterogéneos consiste en que no se requieren etapas adicionales para separar el producto del catalizador. Generalmente los reactantes, gaseosos o líquidos, entran por uno de los extremos de un reactor, pasan a través del catalizador y los productos son recogidos en el otro extremo del reactor. Este diseño es seguido por los "convertidores catalíticos" que se utilizan para reducir los óxidos de nitrógeno y oxidar el CO y los hidrocarburos de los gases de escape de los automóviles (*ver Fig. 18*).

Como ejemplo de aplicación de la catálisis heterogénea en la industria química tenemos el craqueo de hidrocarburos de alto peso molecular para producir gasolina, catalizado por SiO_2/Al_2O_3; la síntesis de NH_3 a partir de N_2 e H_2, catalizada por Fe; la oxidación del dióxido al trióxido de azufre, catalizada por Pt, que luego reacciona con H_2O para formar acido sulfúrico, una de las reacciones más importantes de la industria química con una producción anual cercana a las 150 MTn.

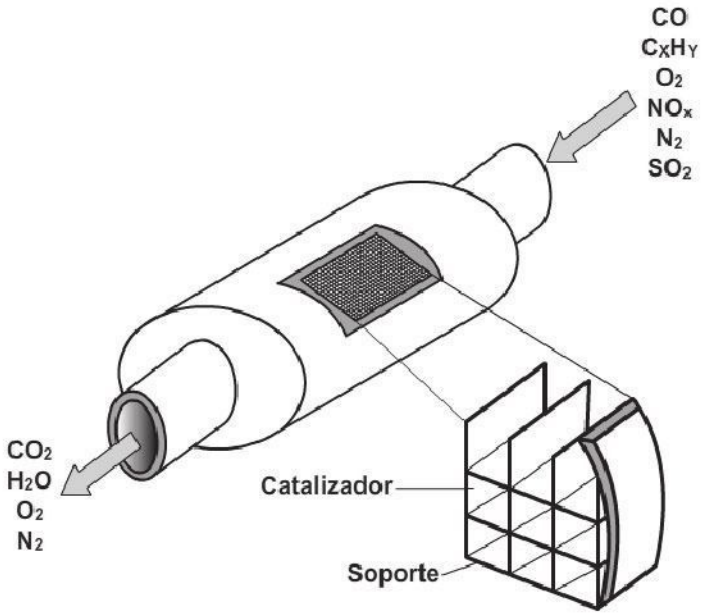


Figura 18. Esquema del convertido catalítico de un automóvil con el cual se oxida el CO y los hidrocarburos y se reduce el contenido de óxidos de nitrógeno. El catalizador metálico va soportado en una rejilla cerámica con forma de panal.

En catálisis heterogénea se conocen pocos mecanismos, uno de los que mejor se conoce es la oxidación de CO sobre Pt o Pd, una reacción importante en los convertidores catalíticos:

$$CO(g) + (*) \rightleftarrows (*)\text{–}CO \qquad \text{(i)}$$

$$O_2(g) + 2(*) \rightarrow 2(*)\text{–}O \qquad \text{(ii)}$$

$$(*)\text{–}CO + (*)\text{–}O \rightarrow CO_2(g) + 2(*) \qquad \text{(iii)}$$

En el mecanismo el centro de adsorción, un átomo metálico de la superficie del sólido, se representa con un asterisco (∗), y las estructuras del CO adsorbido se muestran en la Fig. 19. La mayoría de los catalizadores heterogéneos son metales, óxidos metálicos o ácidos.

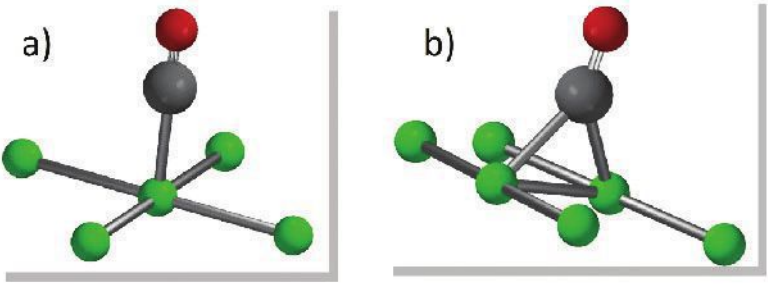


Figura 19. Formas de quimisorbidas del monóxido de carbono sobre una superficie metálica: a) carbonilo terminal y b) carbonilo puente. (Código de colores: rojo oxígeno, gris: carbono; verde, hierro)

Catalizadores heterogéneos

Los catalizadores heterogéneos metálicos más comunes son Pt, Pd, Fe, Co, Ni, Cr, Mn, W, Ag y Cu, metales de la serie de transición que se comportan como ácidos de Lewis pues poseen orbitales *d* parcialmente llenos, capaces de participar en enlaces con las especies quimisorbidas. Lo óxidos metálicos que se usan regularmente como catalizadores son: V_2O_5, Al_2O_3, Cr_2O_3, Fe_2O_3, ZnO, NiO, mientras que los catalizadores ácidos más comunes son los H_2SO_4 y H_3PO_4.

En un buen catalizador la entalpía de adsorción (ΔH_{ads}) con los reactivos debería ser moderada, si esta fuera muy pequeña, se produciría poca adsorción y la reacción sería lenta. Por otro lado, si la entalpía de adsorción fuera muy grande, los reactivos se mantendrían unidos a los centros activos del catalizador y tendrían poca tendencia a reaccionar entre sí. Como se puede apreciar existe un compromiso alrededor del valor de ΔH_{abs} de un catalizador heterogéneo.

A fin de aumentar la superficie del catalizador, es común que sea dispersado sobre soportes porosos tales

como la alúmina (Al_2O_3), el gel de sílice (SiO_2), carbón activado o tierras diatomeas. En la Fig. 20 se aprecia una representación de partículas de Pt soportadas en gel de sílice. La actividad del catalizador y su tiempo de vida puede mejorar si se añaden pequeñas cantidades de otras especies químicas a las cuales se denomina "promotores". Por ejemplo, el catalizador de hierro utilizado en la síntesis de amoníaco contiene pequeñas cantidades de óxidos de Ti, Zr, V, Ca, Mg y K. La alúmina actúa de barrera a fin de evitar que los cristales de Fe se agrupen y formen cristales más grandes, lo cual haría disminuir el área superficial en detrimento de la actividad del catalizador.

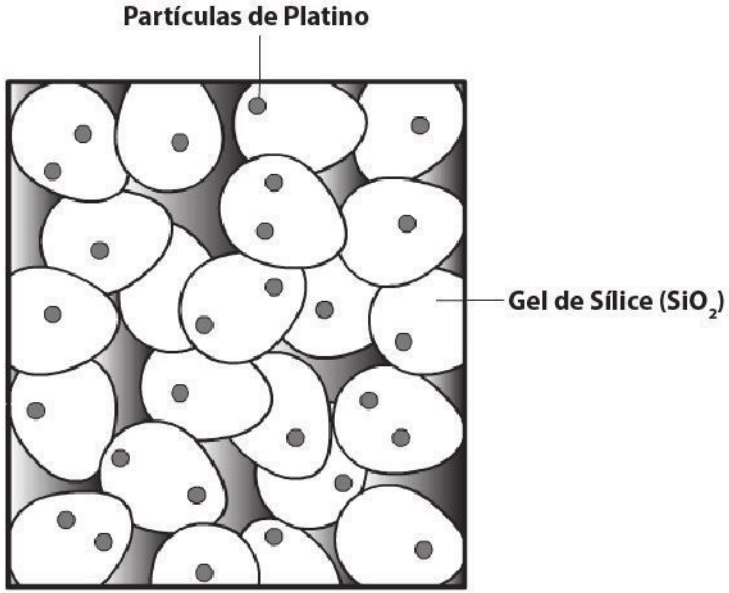


Figura 20. Representación de partículas metálicas (Pt) soportadas sobre gel de sílice.

Por otro lado, pequeñas cantidades de otras sustancias capaces de enlazarse fuertemente al catalizador pueden producir una sensible pérdida de actividad, hasta

llegar a envenenarlo. Estos venenos pueden estar presentes como impurezas de los reactivos o formarse como subproductos de la reacción. La mayoría de los venenos contienen compuestos sulfurados, nitrogenados y fosforados, generalmente compuestos con pares de electrones de no enlace tales como: CO, PH_3, H_2S, HCN y algunos elementos pesados como As, Hg o Pb. Esta es la razón por la cual no debe utilizarse gasolina que contenga tetraetilo de plomo como aditivo en automóviles que poseen convertidores catalíticos. La cantidad de veneno requerida para eliminar las actividad catalítica es siempre mucho menor que la requerida para cubrir la superficie del catalizador, lo que señala que la actividad del catalizador se encuentra localizada en gran medida en una pequeña fracción de sitios de la superficie, denominados **centros activos**.

A nivel atómico, la superficie de un sólido no es uniforme, todo lo contrario, es accidentada, rugosa, en el caso de los catalizadores contiene una serie de plataformas, escalones, pliegues o saltos, en donde se unen planos. Existe evidencia de que los enlaces de los hidrocarburos se rompen en los accidentes o saltos de la superficie y no en los planos suaves. En la Fig. 21 se aprecia la representación de la superficie de un catalizador.

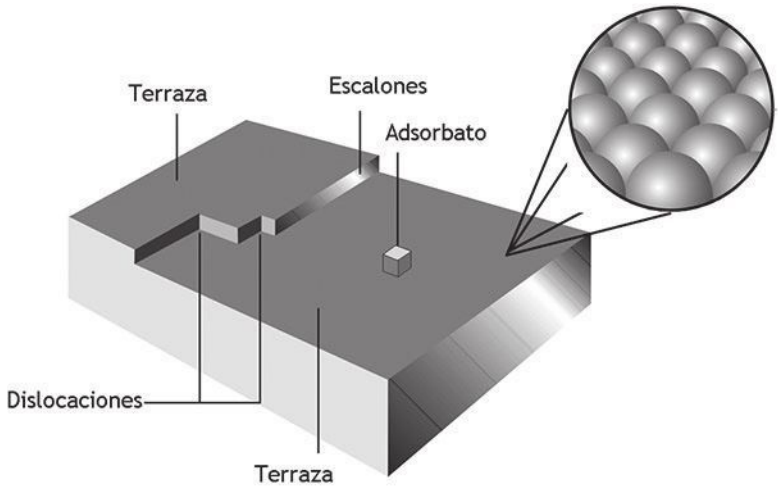


Figura 21. Representación del adsorbato en la superficie de un catalizador heterogéneo. Destacan las irregularidades de la superficie: escalones, dislocaciones y terrazas.

En una reacción catalizada heterogéneamente, donde tenemos un catalizador sólido que interacciona con una fase móvil, (líquida o gaseosa), que contiene a los reactantes, se pueden definir cinco etapas:

1. Difusión de las moléculas de los reactivos hasta la superficie del sólido;
2. Quimiadsorción de por lo menos uno de los reactivos sobre la superficie;
3. Reacción química entre los reactantes adsorbidos o entre uno adsorbido y una molécula en fase móvil que choca contra la superficie;
4. Desorción de los productos de reacción que se liberan de la superficie del catalizador;
5. Difusión de los productos hacia la fase móvil para su posterior separación definitiva.

Hidrogenación de alquenos

Paul Sabatier en el año 1900 intentaba sintetizar el $Ni(C_2H_4)_4$, cuando observó que el níquel catalizaba la hidrogenación del etileno. La investigación de esta observación le llevó a incorporar hidrógeno en la reacción con lo cual aumento significativamente la cantidad de etano que se producía en la reacción. A partir de este momento se inició el desarrollo de la catálisis heterogénea.

La hidrogenación de alquenos sobre partículas de níquel soportadas, parte de la quimiadsorción del H2 que se disocia a lo largo de la superficie. Este hidrógeno ahora emigra hasta una molécula de etileno adsorbida en la superficie, generando en primer lugar un alquilo superficial y a continuación, el etano. Esta reacción puede ser estudiada utilizando efectos isotópicos y en la Figura 22 se representa la hidrogenación etileno con D_2 sobre platino. En esta reacción se debería esperar la producción del CH_2D-CH_2D, pero se observa la generación de una variedad de productos de moléculas de etano deuteradas del tipo $C_2H_nD_{6-n}$, lo que significa que la etapa III es reversible. La velocidad de la reacción inversa debe ser

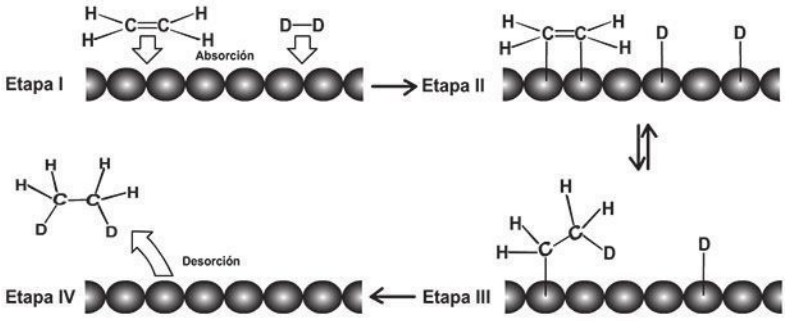


Figura 22. Diagrama que representa la hidrogenación de etileno por D2 en una superficie metálica.

mayor que la velocidad de formación y deserción del etano en la etapa final.

Oxidación del dióxido de azufre

La oxidación del SO2 a SO3 es el paso determinante en la producción del ácido sulfúrico, que sigue las siguientes etapas:

$$S(s) + O_2(g) \rightarrow SO_2(g) \qquad \text{(i)}$$

$$SO_2(g) + \tfrac{1}{2}O_2(g) \rightarrow SO_3(g) \qquad \text{(ii)}$$

$$SO_3(g) + H_2O(l) \rightarrow H_2SO_4(l) \qquad \text{(iii)}$$

En la etapa III del proceso se ha utilizado una serie catalizadores heterogéneos. El catalizador más utilizado es el vanadato de potasio soportado en sílice de gran área superficial (tierras diatomeas).

Desde un punto mecanístico el paso determinante de la reacción es la oxidación del V4+ a V5+ por el O2:

$$\tfrac{1}{2}O_2 + 2V^{4+} \quad O^{2-} + 2V^{5+}$$

$$SO_2 + 2V^{5+} \overrightarrow{+} O^{2-} \quad SO_3 + 2\,V^{4+}$$

En las condiciones de operación el vanadato se encuentra fundido y formando unos complejos polivanadatos.

SÍNTESIS DE AMONÍACO

La reacción de producción de amoníaco a partir de nitrógeno e hidrógeno a 25 ºC es espontánea y exotérmica: $\Delta G° = -16,5$ kJ/mol; $\Delta H° = -46,1$ kJ/mol y $\Delta S° = -99,4$ kJ/mol. Sin embargo, la gran inercia química del nitrógeno requiere de la utilización de un catalizador para efectuar

la reacción. Generalmente se ha utilizado hierro metálico y pequeñas cantidades de alúmina y sales potásicas.

Desde un punto de vista mecanístico, la etapa determinante de la reacción es la disociación de la molécula de dinitrógeno coordinado a la superficie del catalizador. Por su parte, el hidrógeno experimenta la disociación de manera mucho más fácil en la superficie metálica, finalmente una serie de reacciones de inserción entre las moléculas adsorbidas, lleva a la formación del amoníaco, según el siguiente esquema:

$$N_2(g) + (*) \rightarrow (*)\text{–}N_2 + (*) \rightarrow 2(*)\text{–}N \qquad \text{(i)}$$

$$H_2(g) + 2(*) \rightarrow 2(*)\text{–}H \qquad \text{(ii)}$$

$$(*)\text{–}N + (*)\text{–}H \rightarrow (*)\text{–}NH + (*) \qquad \text{(iii)}$$

$$(*)\text{–}NH + (*)\text{–}H \rightarrow (*)\text{–}NH_2 + (*) \qquad \text{(iv)}$$

$$(*)\text{–}NH_2 + (*)\text{–}H \rightarrow (*)\text{–}NH_3 + (*) \qquad \text{(v)}$$

$$(*)\text{–}NH_3 \rightarrow NH_3(g) + (*) \qquad \text{(vi)}$$

A causa de la lentitud en la disociación del dinitrógeno, es necesario llevar a cabo la síntesis del NH3 a temperaturas elevadas, regularmente superiores a los 400 ºC. No obstante, como la reacción es exotérmica, estas condiciones de operación reducen la constantes de equilibrio de la reacción (ecuación de *van't Hoff*[17]). A fin de compensar este hecho se utilizan presiones superiores a los 100 atm.

17 Ecuación de *van't Hoff*: $\frac{\partial \cdot \ln K}{\partial \cdot T} = \frac{\Delta H}{RT^2}$

En el curso de las investigaciones del proceso Haber de síntesis de amoníaco, se investigó la actividad catalítica de la mayoría de los metales de transición, destacando el Fe, Ru y U. Obviamente razones económicas y de seguridad llevaron a la escogencia del hierro como el catalizador comercial.

ZEOLITAS COMO CATALIZADORES HETEROGÉNEOS

Existen muchos catalizadores heterogéneos basados en compuestos denominados zeolitas. Las zeolitas fueron descritas por primera por el mineralogista Axel Cronstedt en 1756, como un conjunto de aluminosilicatos cristalinos basados en un esqueleto estructural aniónico con canales y cavidades bien definidos. Su nombre proviene de capacidad para perder agua por calentamiento, de hecho, Cronstedt observó que al calentar las zeolitas con la llama de un soplete, se producía un burbujeo un siseo, razón por la cual utilizando los términos griegos zeo, hervir y *lithos*, piedra, compuso la denominación zeolita.

En Química las zeolitas constituyen un grupo de productos sintéticos constituidos esencialmente por aluminosilicatos cristalinos. Su estructura corresponde a una red de tetraedros alternados de $[SiO_4]^{4-}$ y $[AlO_4]^{5-}$ que dejan cavidades de dimensiones constantes, que pueden ser ocupadas por moléculas de H_2O y cationes con suficiente movilidad como para permitir el intercambio iónico y la deshidratación reversible. La fórmula general de la composición de una zeolita es: $M_{x/n}[(AlO_2)_x(SiO_2)_y]\bullet mH_2O$, donde M representa a los cationes de valencia

n que neutralizan las cargas negativas del esqueleto estructural del aluminosilicato.

Existen numerosos tipos de zeolitas que dependen de la disposición de los tetraedros, de la relación silicio/aluminio y del tipo de cationes:

• **Zeolitas tipo A**: son zeolitas sintéticas con una estructura interna con simetría cúbica, en las que el tamaño de sus poros oscila alrededor de 4 Å, dependiendo del tipo de catión alojado en su interior. Se sintetizan en forma sódica con una relación Si/Al entre 0,7 y 1,2. La fórmula más general para la zeolita tipo A viene dada por: $Na_{12}[(AlO_2)_{12}(SiO_2)_{12}]\bullet 27H_2O$.

• **Zeolitas tipo X**: son zeolitas sintéticas con una estructura interna similar a la faujasita (simetría cúbica), en las que el tamaño de sus poros oscila alrededor de 10 Å, dependiendo del tipo de catión alojado en su interior. Se sintetizan en forma sódica con una relación Si/Al entre 1,0 y 1,5.

• **Zeolitas tipo Y**: son zeolitas sintéticas muy similares a las zeolitas tipo X con la diferencia de que su relación Si/Al oscila entre 1,5 y 3,0.

• **Zeolitas ZSM**: son zeolitas sintetizadas en sistemas básicos mixtos de sodio o potasio y un compuesto orgánico de amonio, con tamaño de poros de alrededor de 6 Å y relación Si/Al entre 2,5 y 50.

Muchas estructuras de zeolitas se basan en una unidad de construcción que consiste en 24 tetraedros de silicio o aluminio unidos entre sí; aquí encontramos anillos de 4 y seis miembros para formar estructuras tipo canasta llamadas octaedro truncado, una unidad estructural de-

nominada **sodalita** (Fig. 23). De hecho, existe un mineral con el mismo nombre, donde ocho unidades de sodalita están unidas a través de los anillos de 4 miembros, generando una cavidad que en si misma es una sodalita tal y como se aprecia en la Fig. 24, donde además se aprecian las estructuras de la zeolita tipo A. Estas estructuras son altamente simétricas y las cavidades o poros forman canales que corren paralelos a los tres ejes de un cristal cúbico.

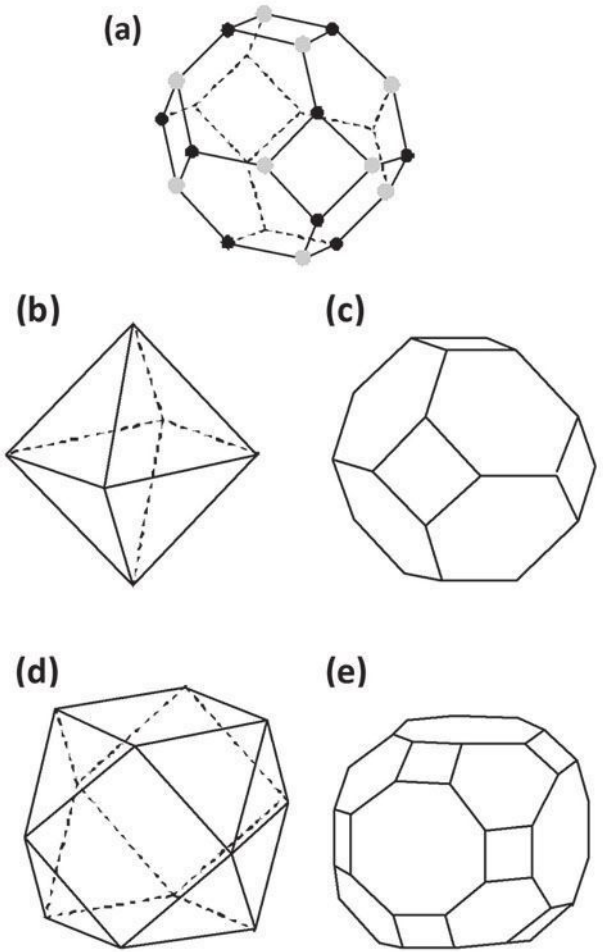


Figura 23. (a) Unidad de sodalita que muestra las posiciones atómicas de los átomos de silicio (gris) y aluminio (negro). (b) octaedro. (c) octaedro truncado (sodalita). (d) cubooctaedro. (e) cubooctaedro truncado.

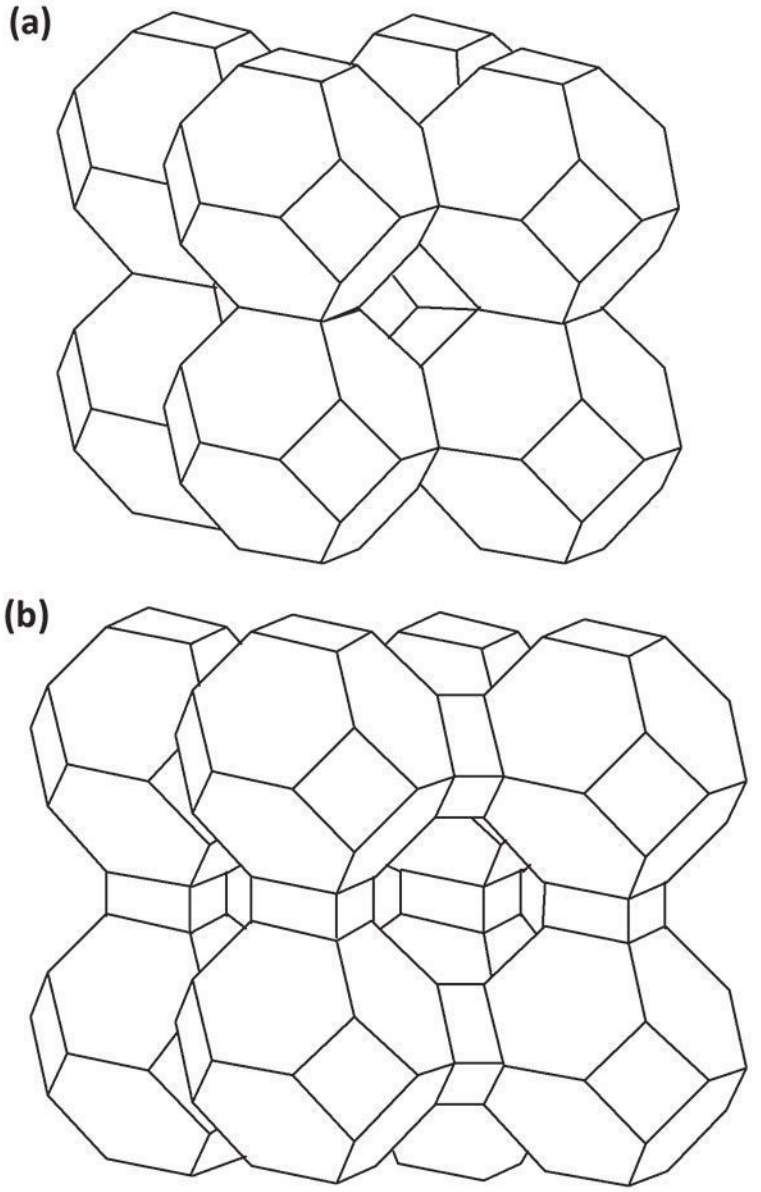


Figura 24. Estructuras de zeolita a partir de unidades de sodalita: (a) Mineral de sodalita. (b) Zeolita tipo A.

Los catalizadores heterogéneos tradicionales son amorfos y son preparados en un estado altamente dividido con el objeto de tener un área superficial elevada y por lo tanto un gran número de sitios activos. Las cavidades de las zeolitas ofrecen un área superficial interna tan grande que pueden albergar hasta 100 veces más moléculas que la cantidad equivalente del catalizador amorfo. Adicionalmente, las zeolitas son cristalinas y en consecuencia pueden ser preparadas con un alto grado de reproducibilidad que no se puede alcanzar con los catalizadores amorfos.

La zeolita sintética ZSM-5, desarrollada por los laboratorios de la compañía petrolera Mobil Oil, cuyo nombre deriva de las iniciales **Z***eolite* **S***ony*-**M***obil*, es muy utilizada en la industria petrolera para realizar interconversiones de hidrocarburos.

La ZSM-5 es un aluminosilicato zeolítico con un contenido elevado de sílice y menor de alúmina que las zeolitas comunes, sus canales están formados por un laberinto tridimensional de túneles entrecruzados como se aprecia en la Fig. 25. Similar a otros aluminosilicatos con actividad catalítica, las posiciones del aluminio son muy ácidas. El desequilibrio de cargas derivado de la introducción de Al^{3+} en lugar de Si^{4+} requiere la presencia de un ion positivo adicional. Cuando este ion es H^{+}, la acidez de Brönsted del aluminosilicato puede llegar a ser tan grande como la del ácido sulfúrico y la frecuencia del ciclo de las reacciones de los hidrocarburos en estas posiciones puede ser muy alta.

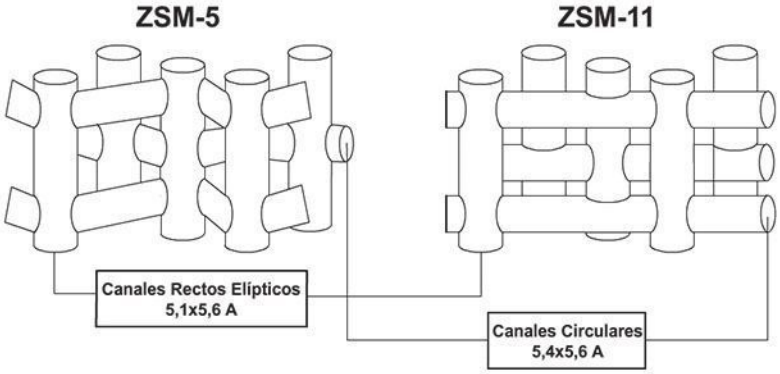


Figura 25. Sistema de canales interconectados en las zeolitas ZSM-5 y ZSM-11.

Reacciones como la isomerización de xileno y la desproporción del tolueno son algunos de los procesos que ilustran la selectividad que se puede alcanzar mediante el uso de zeolitas ácidas como catalizadores heterogéneos. La selectividad de estos catalizadores se ha atribuido a la difusión más rápida de las moléculas de aquellos productos que tienen dimensiones compatibles con los canales de la zeolita. De acuerdo a esto, las moléculas que no se adaptan a la forma de los canales de la zeolita difundirán mucho más lentamente, dando lugar a que sigan reaccionando hasta formar el producto con la forma adecuada que le permita moverse más rápidamente por el canal de la zeolita. Otra propuesta apunta a que los intermediarios reactivos situados en el interior de los canales de la zeolita favorecen productos específicos, como los p-dialquilbencenos en la reacción a partir de metanol y tolueno (Fig. 26).

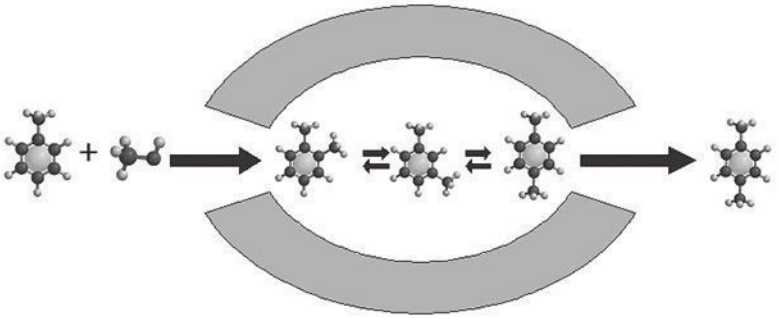
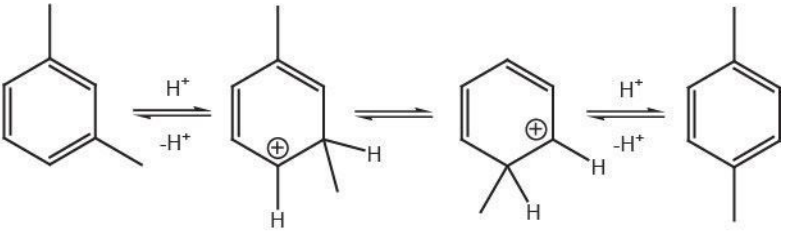


Figura 26. Selectividad de la reacción de isomerización del tolueno influenciada por los canales de la zeolita. La mezcla de tolueno más metanol, influenciada por los canales de una zeolita, produce exclusivamente el 1,4-dimetilbenceno ó p-xileno (Código de colores: negro: carbono, gris: hidrógeno, rojo: oxígeno

Además de su alta selectividad a la forma, las zeolitas ácidas con actividad catalítica facilitan las reacciones a través de mecanismo que involucran iones carbonio, tal y como se observa en la isomerización del *m*-xileno:



REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. Angenault J. Diccionario enciclopédico de química. México: CECSA; 1998.
2. Avendaño C (coordinador). Introducción a la química farmacéutica. Madrid: McGraw-Hill; 2001.
3. Austin GT. Manual de procesos químicos en la industria. 5ª ed. México: McGraw Hill; 1988.
4. Ball DW. Fisicoquímica. México: Thomson; 2004.
5. Beyer L, Fernández Herrero V. Química inorgánica. Barcelona (España): Ariel Ciencia; 2000.
6. Blázquez N. Bioética. La nueva ciencia de la vida. Madrid: BAC; 2000.
7. Brown TL, LeMay HE, Burstein BE. Química: la ciencia central. 5ª ed. México: Prentice Hall; 1995.
8. Butler IS, Ardo JF. Química inorgánica. Principios y aplicaciones. Wilmington (Delaware): Addison-Wesley Iberoamericana; 1992.
9. Castellan GW. Fisicoquímica. 2ª ed. Wilmington (Delaware): Addison-Wesley Iberoamericana; 1987.
10. Cotton FA, Wilkinson G. Química inorgánica básica. México: LIMUSA / Noriega Editores; 1996.
11. Gafo J. 10 palabras clave en bioética. Estella (Navarra): EVD; 2004.

12. Gafo J. 10 palabras clave en ecología. Estella (Navarra): EVD; 2004.

13. Hagen J. Industrial Catalysis. Weinheim: Wiley-VCH; 1999.

14. Hill JW, Kolb DK. Química para el tercer milenio. 8ª ed. México: Addison Wesley Longman; 1999.

15. Huheey JE, Keiter EA, Keiter RL. Química inorgánica. Principios de estructura y reactividad. 4ª ed. México: Oxford University Press y Harla; 1997.

16. Lankaster M. Green chemistry. Cambridge: Royal Society of Chemistry; 2002.

17. Levine IN. Fisicoquímica. Volumen 2. 4ª ed. Madrid: McGraw-Hill/Interamericana de España; 1996.

18. Marcano D (Editor). Entropía y dinámica química. Caracas: Editorial Miró; 1992.

19. Marcano D (Editor). Equilibrio químico. Caracas: Editorial Miró; 1992.

20. Oro L, Sola E (Editores). Fundamentos y aplicaciones de la catálisis homogénea. Zaragoza: CYTED; 2000.

21. Potter VR. Bioethics, bridge to the future. Englewood Cliffs: Prentice-Hall; 1971.

22. Potter VR. Global Bioethics: building on the Leopold Legacy. Ann Arbor: Michigan State University Press; 1988.

23. Shriver DF, Atkins PW, Langford CH. Inorganic chemistry. Oxford: Oxford University Press; 1994.

24. Smart L, Moore E. Química del estado sólido. Wilmington (Delaware): Addison-Wesley Iberoamericana; 1995.

25. Silberberg MS. Chemistry: the molecular nature of matter and change. NY: McGraw-Hill; 2003.

26. Wittcoff HA, Reuben BG. Productos químicos orgánicos industriales. Vol. 2. México: LIMUSA / Noruega Editores; 1999.

27. Wingrove AS, Caret RL. Química orgánica. México: Ediciones Harla;1994.

Este libro se editó en el mes de octubre de 2017
en la ciudad de Caracas, Venezuela

OPSU

...se hace sentir ya con fuerza la crisis energética,
la extinción de especies animales y vegetales,
el agujero en la capa de ozono,
devastadoras inundaciones y huracanes,
entre otros aspectos que disparan la alerta social.

...en este momento cabría la pregunta:
¿qué se puede hacer
desde el mundo de la química
para enfrentar el reto medioambiental?

Gobierno Bolivariano de Venezuela
Ministerio del Poder Popular para la Educación Universitaria, Ciencia y Tecnología
Oficina de Planificación del Sector Universitario