

La química en la mitigación del cambio climático. Captura y retención del dióxido de carbono

Ramón Mestres Quadreny

Resumen: La mitigación del calentamiento climático requiere controlar el contenido de CO₂ atmosférico. La reducción de las emisiones antropogénicas puede ser el resultado no sólo de una disminución en la producción del CO₂, sino también de su captura y confinamiento cuando se genera. Los sumideros naturales de CO₂ del ciclo natural del carbono constituyen el sistema más poderoso de control del CO₂ en la atmósfera. Se hace necesario conocer sus mecanismos a fin de diseñar contribuciones químicas y tecnológicas que aumenten su capacidad.

Palabras clave: Cambio climático, dióxido de carbono, captura, confinamiento, ciclo del carbono.

Abstract: Mitigation of climatic change requires controlling the amount of CO₂ in the atmosphere. Reduction of anthropogenic emissions of CO₂ can be the result of shorter production, or of its capture and storage when generated. Natural sinks of CO₂ of the natural carbon cycle constitute the most powerful system for the control of atmospheric CO₂. Good knowledge of their mechanisms is needed in order to design technologic and chemical contributions to increase their capacity.

Keywords: Climate change, carbon dioxide, capture, storage, carbon cycle.

Introducción

La contribución humana al calentamiento climático tiene lugar por perturbación del balance energético que se mantiene de manera natural entre la radiación solar, la superficie terrestre, la atmósfera y el espacio exterior. El aumento de los aerosoles en la atmósfera o la modificación del albedo causadas por la actividad humana presentan efectos claramente inferiores a los debidos al incremento de los gases invernadero en la atmósfera, de los que el dióxido de carbono destaca por su mayor contribución.^[1,2] La mitigación del calentamiento climático pasa en gran medida por el control del contenido de CO₂ en la atmósfera.

Como medidas y líneas de actuación para la reducción del contenido de CO₂ en la atmósfera pueden resultar convenientes las tres fases siguientes: 1) Reducción de la generación de dióxido de carbono; 2) Reducción de las emisiones de dióxido de carbono a la atmósfera; 3) Captura del dióxido de carbono presente en la atmósfera. Se trata de un planteamiento similar al que cabría proponer para cada uno de los demás gases invernadero: metano, monóxido de dinitrógeno (N₂O, más frecuentemente mencionado como óxido nitroso), el ozono troposférico y los gases halocarbonados.

La generación de CO₂ está principalmente relacionada con la combustión de materiales fósiles en la producción de energía. Una reducción del uso de energía, una mejora en la eficiencia de su generación, o el empleo de fuentes de energía no generadoras de CO₂ deben conducir a una reducción en la producción global de CO₂. En otra fase de actuación, es con-

cebible una reducción de las emisiones por medio de la captura y confinamiento del dióxido de carbono en el momento de su generación, evitando su difusión en la atmósfera. El dióxido de carbono ya presente en la atmósfera es de hecho capturado por diversos sumideros naturales, tal como la biomasa, con lo que resulta concebible, como una tercera estrategia, la reducción de su concentración atmosférica mediante un incremento de la capacidad de los sumideros, naturales o no. En un artículo anterior^[3] se presentaron diversas formas de contribución de la química a la reducción de la generación del CO₂, la primera de las estrategias. Las medidas para la mitigación del calentamiento climático tendían entonces a facilitar un menor consumo energético, a mejorar la eficiencia en el uso de los combustibles fósiles y a promover el empleo de fuentes renovables de energía, incluida la biomasa. En el presente artículo se pretende dar una visión de las otras dos fases señaladas para la reducción del contenido de CO₂ en la atmósfera: la reducción de las emisiones del CO₂ producido y la captura del ya presente en la atmósfera. Como entonces, puede valer la pena insistir en la convicción del autor de que *la mitigación del calentamiento climático no tiene una solución única. Debe ser acometida mediante la aplicación de múltiples medidas: muchas y modestas.*

Reducción de las emisiones

Generación y emisión de dióxido de carbono a la atmósfera son equivalentes en la práctica cuando la generación se produce en un vehículo de transporte, o en un edificio, pero no es necesariamente así en centrales eléctricas u otras fuentes estacionarias de CO₂, en las que resulta factible su captura de entre los gases efluentes. La opción no supone tan sólo la captura, sino que requiere también el confinamiento o fijación del dióxido de carbono capturado (*Carbon dioxide Capture and Storage*; CCS en sus siglas inglesas).^[4] La reducción de las emisiones de las fuentes estacionarias puede significar una disminución importante en la cantidad global de las emisiones. En efecto, la estimación de emisiones antropogénicas de CO₂ en el periodo entre 2000 y 2005 oscila entre 25,3 y 27,5 GtCO₂/año, con un valor medio de 26,5 GtCO₂/año.^[1] De esta cantidad, alrededor de 13,5 corresponden a las fuentes



R. Mestres

Universidad de Valencia,
Red Española de Química Sostenible,
Alvarez de Castro, 63 - 08100 Mollet del Vallés, Barcelona
C-e: ramon.mestres@uv.es
Recibido: 18/12/2007. Aceptado: 06/02/2008.

estacionarias, que incluyen la generación de electricidad, producción de cemento, hierro y acero e industrias químicas y petroquímicas. Pueden resultar ilustrativos los valores de las emisiones debidas al consumo de energía en el año 2000 a escala global, que se presentan en la Tabla 1.^[5] En ella no se han tenido en cuenta otras emisiones antropogénicas; por ejemplo, a los cambios en el uso del suelo se atribuye un valor estimado entre 0,5 y 2,7 GtCO₂/año.

Tabla 1. Distribución sectorial de emisiones de CO₂ (MtCO₂) a escala global, debidas a consumo de energía en el año 2000.^[5]

Producción pública de electricidad y calor	8.016,9
Otros productores de electricidad	946,5
Otras industrias energéticas	1.233,7
Industrias de manufactura y construcción	4.324,7
Transporte	4.830,6
Comercio y servicios públicos	716,8
Residencial	1.877,5
Otros sectores	649,4
Total emisión de CO₂ por sectores	22.596,1

El interés de la captura del CO₂ de las fuentes estacionarias de cara al futuro se incrementa al considerar que el principal material fósil que se empleará durante varios siglos será el carbón y que, de llegar a aplicarse de manera generalizada la electricidad en los vehículos de transporte y en los edificios, la producción de CO₂ relacionada con la energía tendrá su origen de manera casi exclusiva en fuentes estacionarias.

Captura del dióxido de carbono

No se puede obviar la consideración inicial de que la captura y confinamiento del dióxido de carbono tiene necesariamente un coste energético y en consecuencia económico. En primer lugar, la captura no es cuantitativa; como mucho pueden esperarse valores entre un 85 y un 95% de retención. Más importante, la captura y la compresión comportan un consumo energético que se calcula entre un 10 y un 40% de la producción de la central. En conjunto se estima que una central equipada con un sistema CCS reduce entre un 80 y un 90 % sus emisiones a la atmósfera en relación a otra de producción equivalente no equipada con el sistema de captura, pero la producción energética requiere un consumo extra de combustible, con las consiguientes implicaciones económicas.^[6,7] Esta situación reclama notables mejoras tecnológicas, con importante peso de la química, pero la puesta en marcha generalizada de centrales eléctricas con captura de dióxido de carbono es hoy por hoy una cuestión fundamentalmente económica y política.^[6-11]

La captura del CO₂ generado en una combustión no es exactamente una novedad. De hecho, viene efectuándose desde hace tiempo en la producción de hidrógeno para la síntesis de amoníaco, aunque con frecuencia para ser expelido luego a la atmósfera. También es capturado el CO₂ que se encuentra presente hasta en un 20% en el gas natural. Las tecnologías empleadas en estos procesos significan el punto de partida de los procedimientos para la captura de CO₂ en la generación de energía a partir de combustibles carbonados. Actualmente se habla de tres estrategias o sistemas de captura: post-combustión, pre-combustión y oxi-combustión (*oxifuel*). Las tres

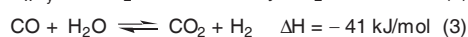
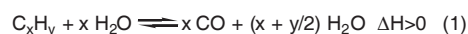
estrategias son en principio aplicables a cualquier combustible, carbón, gas natural, petróleo, o biomasa, aunque con mejor o peor adecuación en cada caso. Una característica común al consumo de carbón como combustible en cualquiera de los sistemas es que los gases resultantes contienen óxidos de azufre (SO_x), además de partículas sólidas y trazas de cloruro de hidrógeno, fluoruro de hidrógeno y mercurio.^[7]

El sistema de captura post-combustión es el que se ha venido empleando en la producción industrial de dióxido de carbono por combustión de materiales carbonados. El gas que emerge de la combustión está simplemente enriquecido en CO₂ y requiere una separación previa a su compresión. La captura se efectúa ordinariamente por absorción con un disolvente, el CO₂ es recuperado luego por calentamiento y el disolvente empleado de nuevo. En principio este sistema es adaptable a las centrales que consumen combustibles fósiles o biomasa actualmente en funcionamiento.

El CO₂ en los gases de combustión viene acompañado de nitrógeno, oxígeno, agua y de cantidades menores de óxidos de nitrógeno (NO_x) y, en su caso, de los contaminantes propios del carbón. Tras su enfriamiento, los gases pasan a través de los disolventes, que suelen ser alcanolaminas. Debido a la dilución del CO₂, los disolventes deben emplearse en gran volumen, con notable consumo de energía en su desplazamiento y con necesidad de equipamientos de elevado tamaño. Las alcanolaminas sufren una descomposición parcial, con formación de amoníaco y sales que hay que separar por filtración. Estas limitaciones de los disolventes conducen al intento de su sustitución por membranas metálicas, cerámicas o poliméricas. Parecen especialmente interesantes las membranas que se basan en líquidos soportados, como aminas, carbonato potásico en glicerol, o dendrímeros. Se han propuesto recientemente las poliaminas dispersas en tamiz molecular.^[12] Se trabaja también en el desarrollo de adsorbentes sólidos, que permiten la adsorción a temperatura elevada. Los adsorbentes en estudio son óxidos y carbonatos de sodio, potasio y calcio sobre un soporte sólido.

Las técnicas de absorción del CO₂ citadas pueden ser aplicadas en otras fuentes estacionarias, como son las refinerías de petróleo, la industria química, metalurgia del hierro y el acero, la producción de cemento y de cal, y alcanzar reducciones de alrededor de un 70% en sus emisiones.^[6,7]

La estrategia de pre-combustión (*Integrated Gasification Combined Cycle*; IGCC en sus siglas inglesas) se basa en la gasificación del carbón u otro combustible carbonado, con la conversión en un primer paso en gas de síntesis por reacción con agua (ecuación 1), o por oxidación parcial (ecuación 2), y en un segundo paso (ecuación 3), por acción de vapor de agua, en gas de combustión que contiene principalmente CO₂ e hidrógeno. Se trata de hecho del proceso de producción de hidrógeno a partir de combustibles fósiles.^[7]



El gas resultante contiene entre un 15 y un 60% de CO₂, que una vez separado, deja un hidrógeno impurificado por hidrocarburos y nitrógeno, que se transforma en energía eléctrica en un proceso combinado de turbinas de gas y vapor. La

separación del CO₂ puede realizarse con disolventes como el éter dimetilico de polietilenglicol, o metanol frío. La solubilidad del CO₂ en estos disolventes depende de la presión y de la temperatura, de manera que puede recuperarse por simple descompresión o ligero calentamiento. Al partir de unos gases con un contenido elevado de CO₂, las cantidades de absorbentes y las necesidades energéticas son menores que en la captura post-combustión. Cuando el combustible es carbón, además de los contaminantes citados arriba pueden contener sulfuro de hidrógeno, que es separado con una mezcla de sulfolano, alcanolaminas y agua. Otros sistemas de separación se basan en la N-metilpirrolidona, o en el carbonato potásico, pero la técnica que parece tener más futuro es la basada en membranas selectivas, que pueden implicar una reducción importante de costes y requerir instalaciones más simples y flexibles.

Algunas nuevas técnicas objeto de experimentación para mejorar las separaciones y el desplazamiento de los equilibrios de conversión (ecuaciones 1–3) pueden ser la absorción de CO₂ en la propia reacción (*Sorption Enhanced Reaction*; SER en sus siglas inglesas) y el empleo de reactores de membrana. En la primera técnica las transformaciones se realizan en presencia de un catalizador y de hidrotalcitas o silicatos de litio, que permiten la adsorción del dióxido de carbono formado. Se consigue una eficiencia del 48,3% y una captura del 90% del CO₂, que se obtiene con un 99% de pureza. Algunas membranas inorgánicas que pueden operar a 1000°C permiten la separación del hidrógeno a medida que se forma. Esto favorece el desplazamiento de la conversión y emplear temperaturas de 500–600°C, inferiores a las convenientes para el primer paso (ecuación 1), que es endotérmico, y superiores a las convenientes para el segundo (ecuación 2), que es exotérmico. El CO₂ y el agua resultantes vienen acompañados de restos de hidrógeno y las recuperaciones del primero son del orden del 90%. Se ensayan membranas microporosas de alúmina, de sílica, o de carbón, así como zeolitas y materiales metálicos.^[7]

Todavía está en fase experimental la estrategia del oxi-fuel, en la que el aire es previamente desnitrógeno por destilación criogénica o mediante membranas selectivas, con lo que la combustión se efectúa con oxígeno, o mejor, mezcla de oxígeno y agua o parte del CO₂ efluente de la combustión. Si se usa sólo oxígeno, la temperatura es excesivamente alta (3.500°C). Los gases de salida contienen un 70% de CO₂, junto a un 30% de vapor de agua que condensa por enfriamiento, dejando un 80–95% de CO₂ que contiene algo de nitrógeno, argón y oxígeno. La eficiencia de la captura se aproxima al 100%. No carece de significación el hecho de que este sistema evita en gran medida la formación de óxidos de nitrógeno (NO_x). Su principal inconveniente reside en la separación del nitrógeno, que lo hace más costoso que los otros procedimientos. Los riesgos asociados al manejo de una combustión en atmósfera de oxígeno son otro freno al desarrollo de la técnica.

Una posible estrategia indirecta de oxi-fuel para facilitar la captura del dióxido de carbono producido a partir de gas natural, es el denominado de combustión química indirecta (*Chemical Looping Combustion*), que se basa en ciclos químicos consistentes en la reducción endotérmica de un óxido metálico, por ejemplo hierro, níquel o cobre, a metal por el

gas natural, con formación de CO₂ y vapor de agua. El metal es reoxidado con aire en un segundo paso fuertemente exotérmico. En un ejemplo interesante, la energía consumida en la captura del CO₂ se compensa por medio de energía solar térmica.^[7,13] Algunos de los atractivos del proceso consisten en que la separación del CO₂ no requiere consumo de energía ni equipos costosos y que la formación de NO_x resulta muy baja. El óxido metálico se mueve en lecho fluido para su desplazamiento entre los dos reactores, la temperatura de reacción se puede mantener entre 800 y 1200°C. El proceso es adecuado para combinar con turbinas de gas o de vapor.

Cuando se comparan sistemas de producción de electricidad con y sin captura de CO₂ se observa que la captura comporta reducciones en la eficiencia de la generación de electricidad. Así en plantas con gasificación de carbón (IGCC) se observan eficiencias de 38 y 43% sin captura y 31 y 33% con captura. A partir de gas natural los valores son de 56% sin captura, 49% en captura post-combustión, 48% en pre-combustión y 47% en sistema oxi-fuel.^[7] Otra forma de observar el coste de la captura de CO₂ es por medio del incremento de consumo de combustible por kWh producido que se presenta en la Tabla 2. Las diferencias de consumo de combustible dependen más del tipo de combustible y de los equipos concretos que de las estrategias empleadas.

Tabla 2. Incremento del consumo de combustible por kWh debido a la captura del CO₂(%).^[7]

Combustible y sistema de combustión[a]	Total	Separación del CO ₂	Compresión y purificación del CO ₂	Procesado del combustible	Producción de CO ₂
Carbón, post-combustión	27	17	10		
Carbón, post-combustión	24	14,5	9,5		
Carbón, IGCC	20	5	5	10	
Carbón, IGCC	25	7	5	13	
Carbón, oxi-fuel	24,5		12		12,5
Gas, postcombustión	17	13	4		
Gas, postcombustión	13	8	5		
Gas, precombustión	17	1,5	3,5	12	
Gas, oxi-fuel	24,5		6,5		18

[a] Los sistemas repetidos corresponden a centrales distintas

Confinamiento del Dióxido de Carbono

Los métodos hoy por hoy considerados técnicamente posibles para evitar almacenar el CO₂ generado y capturado son el confinamiento geológico, el confinamiento oceánico y la conversión química o empleo industrial. El primero emplea formaciones geológicas, tales como pozos de petróleo, de gas, o carbón y formaciones salinas profundas. El segundo supone la inyección en zonas profundas del océano. La retención química contempla principalmente la transformación del dióxido de carbono en carbonatos inorgánicos.

Las estimaciones acerca del transporte y confinamiento del CO₂ capturado indican costes inferiores a los de la captura, pero la capacidad, la garantía de la retención, la tecnología adecuada y el impacto ambiental del confinamiento son hasta el momento inciertos. El confinamiento del dióxido de carbono capturado, ya sea geológico u oceánico, hace surgir dos cuestiones fundamentales: el tiempo de retorno del gas a la atmósfera y la capacidad mundial de confinamiento. Los estudios realizados indican que una buena selección de formaciones salinas y de pozos petrolíferos y de gas puede asegurar un lapso de retorno de más de 100 años y, con bastante probabilidad más de 1000 años. La capacidad estimada de estos lugares a nivel mundial se cifra en unas 2000 Gt de CO₂, una capacidad que puede considerarse suficiente, a tenor de las emisiones anuales actuales y previsibles.^[4,14] La inyección del CO₂ en el océano puede permitir una retención entre un 65 y un 100% en los primeros 100 años.^[4,15] Queda por resolver el efecto del aumento de concentración de ácido carbónico y de hidrogenocarbonatos en el océano y la consiguiente disminución de pH; una cuestión suficientemente importante como para reclamar estudios rigurosos previos a cualquier acción generalizada. Debe tenerse en cuenta que esta disminución de pH se sumaría a la que ya se está dando desde el comienzo de la era industrial (0,1) y la que se prevé (0,14 a 0,35) como consecuencia del incremento de concentración de CO₂ en la atmósfera.^[1,4]

A las cuestiones básicas anteriores deben añadirse las de tipo tecnológico, relativas al transporte y procedimientos de inyección, aunque de hecho el confinamiento geológico viene empleándose ya en el beneficio de pozos petrolíferos. Sin embargo, son todavía más importantes la carga económica y las dificultades legales que acompañan a la captura, el transporte y el confinamiento del dióxido de carbono.^[9,10]

En este punto resulta pertinente la idea manifestada ya hace algunos años por P. Anastas, expresada aquí de forma no literal: *el cambio climático se resuelve si se consigue la conversión económica del dióxido de carbono en un material útil de gran consumo*. En consonancia con lo anterior, puede añadirse que cualquier uso a gran escala del dióxido de carbono que incremente su valorización económica, puede favorecer el desarrollo de las tecnologías necesarias para su captura, aun en el caso de que este uso no suponga una retención duradera.^[8]

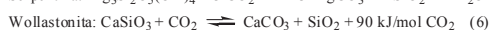
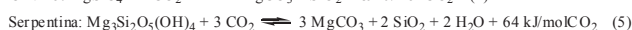
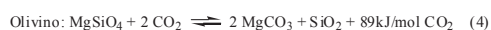
Sin duda la estrategia de reducción de las emisiones de dióxido de carbono a la atmósfera en la que la química puede contribuir más poderosamente consiste precisamente en su conversión química. Esta opción ofrece un reto interesante para la química, y puede significar una valorización del dióxido de carbono, respondiendo así a la cuestión económica expuesta arriba.

Una conversión química del dióxido de carbono destinada a la mitigación del calentamiento climático debe implicar volúmenes muy importantes. El uso del CO₂ en la síntesis de un producto farmacéutico es por lo general poco significativa para este propósito, aunque pueda resultar interesante el empleo de una materia de partida de bajo coste, con escasas implicaciones de seguridad y toxicidad y que contribuya a la valorización del CO₂.

Gran parte del reto para el químico radica en que el empleo del CO₂ como materia de partida se enfrenta a una seria limi-

tación de carácter termodinámico. En efecto, el valor fuertemente negativo de la entalpía y la energía libre de formación del dióxido de carbono brinda pocas opciones a su conversión en procesos exotérmicos, a no ser que se empleen reactivos con valores positivos de entalpía de formación, cuya preparación habrá requerido un consumo elevado de energía y, en consecuencia habrán implicado una generación previa de CO₂. La mineralización trata de producir rápidamente el proceso que se ha estado dando a escala geológica de tiempo, durante millones de años, de envejecimiento de los silicatos alcalinotérreos para dar carbonatos. Es una de las formas que puede llevar a la fijación de grandes volúmenes de dióxido de carbono, a costa de silicatos minerales o de residuos industriales de carácter alcalino, como las cenizas de centrales que usan carbón (25–35 % de CaO), de la industria del acero, o residuos del cemento. Para tener una idea de los volúmenes de minerales que exige la mineralización, una tonelada de dióxido de carbono requiere entre 1,6 y 3,7 toneladas de roca.^[4,16]

La reacción fundamental en la mineralización consiste en un proceso exotérmico en que un silicato y el dióxido de carbono dan un carbonato alcalinotérrico y sílice, de acuerdo por ejemplo, con unas ecuaciones 4 a 6, que dependen del silicato de partida.^[16]



El interés por la mineralización como forma de reducción de las emisiones se apoya en la abundancia natural de los silicatos utilizables y en la estabilidad de los productos resultantes. El procedimiento está en fase de experimentación y presenta numerosos problemas de tipo económico, ambiental y, de momento, también químico. La tecnología del proceso está poco madura, con problemas cinéticos de solubilización y precipitación. Se forman capas de sílice o de carbonato sobre la superficie del silicato, con lo que la conversión no resulta completa. No está resuelto el aprovechamiento de la energía liberada en estos procesos exotérmicos. Otra cuestión a resolver es cual es el destino del carbonato y de la sílice. Uno de los grandes retos estriba en dar utilidad a estos productos, de forma que el proceso pueda llegar a resultar rentable en su conjunto. Por el momento se habla de la posibilidad de utilización en forma de briquetas para la construcción.^[16]

La Tabla 3 puede ilustrar la capacidad, el coste económico, el tiempo de retorno a la atmósfera y las implicaciones ambientales de las formas de confinamiento geológico, oceánico y de la mineralización del CO₂.^[6] Por lo que se refiere a los riesgos ambientales de aplicación de las diversas formas de confinamiento, ya se ha hecho mención de algunos de los efectos que pueden darse en el confinamiento oceánico. En cuanto a la mineralización, el impacto ambiental esperado es el debido a la necesidad de movimiento de grandes cantidades de material.

Se puede también pensar en la fijación del dióxido de carbono mediante la fabricación de productos de interés industrial, distintos de la mineralización. Para ello hay que contar con la limitación termodinámica comentada arriba, por la que los procesos que usan CO₂ como materia prima suelen ser endotérmicos. Por otro lado, los productos industriales de gran volumen que actualmente se obtienen a partir del dióxi-

Tabla 3. Capacidad de confinamiento de CO₂ en EEUU, costes de transporte y confinamiento, tiempo de retención y riesgo ambiental.^[6]

Opción de confinamiento	Capacidad (GtC)	Costes de transporte y confinamiento (\$/tC)	Tiempo de retención	Riesgo ambiental
Pozos agotados de petróleo o gas	25–30	de 5 a 70	Alto	Bajo
Pozos activos [a]	Baja	de –30 a –15 [b]	Alto	Bajo
Metano de las minas de carbón[c]	5–10	de –95 a –70 [b]	Medio	Medio
Acuíferos profundos	1–150	de 5 a 45	Medio	Medio
Océano	1.000–10.000	de 10 a 50	Medio	Alto
Mineralización	Muy alta	de 110 a 370	Muy Alto	Alto

[a] La inyección de CO₂ en pozos activos incrementa la extracción de crudo; [b] Puede ser económicamente rentable; [c] La inyección de CO₂ en minas de carbón puede facilitar la extracción de metano.

do de carbono, como son la urea o el metanol, devuelven con relativa rapidez el producto a la atmósfera (Tabla 4). Una mejor retención supone su transformación en polímeros del tipo poliuretano o policarbonato. En cualquier caso, los materiales sintéticos preparados a partir de dióxido de carbono no suponen un consumo de CO₂ que se aproxime dimensionalmente al volumen que se debe fijar para reducir apreciablemente las emisiones a la atmósfera. Es muy probable sin embargo que la disponibilidad de grandes cantidades de dióxido de carbono generadas en las centrales eléctricas por combustión de combustibles fósiles o de biomasa mueva al desarrollo de procesos basados en esta materia prima. Si bien este consumo puede no suponer una retención que mitigue apreciablemente las emisiones de CO₂ a la atmósfera, la disponibilidad de una materia de partida de bajo coste puede conducir a nuevos procesos o materiales económicamente rentables y facilitar indirectamente la instalación de equipos de captura de CO₂ en las fuentes estacionarias.^[16–21]

Tabla 4. Productos y usos industriales del dióxido de carbono.^[16]

Producto	Cantidad anual (Mt/año)	Duración
Urea	90	6 meses
Metanol	24	6 meses
Carbonatos inorgánicos	8	décadas-siglos
Carbonatos orgánicos	2,6	décadas-siglos
Poliuretanos	10	décadas-siglos
Usos industriales	10	días
Alimentación	8	meses

Se puede contemplar con cierto interés la posibilidad de transformación del CO₂ capturado en combustibles líquidos, una opción que se podría considerar enmarcada en el capítulo de almacenamiento o acumulación de la energía o en el desarrollo de nuevos combustibles. Un ejemplo consiste en la hidrogenación de CO₂ para dar metanol, con una cantidad de hidrógeno que provendría de la electrolisis del agua con empleo de energía solar.^[16]

Otra posibilidad de empleo del dióxido de carbono capturado podría darse en forma de conversión directa en biomasa, como podría ser la producción de microalgas. Para ello se

debería contar con la correspondiente radiación solar, pero es bien conocido que la eficiencia de la conversión de energía solar en biomasa es muy baja y las primeras estimaciones son más bien pesimistas.^[16] Algunas estimaciones puede resultar ilustrativas acerca de esta limitación: para la alimentación de una central de 100 mW, la biomasa necesaria requeriría unas dimensiones del área de recepción solar de 50 km².^[16] La situación puede ser mejorada no obstante por el adecuado diseño de captación y transmisión de la luz solar y del fotobioreactor.^[22] Así, existen proyectos de utilización de microalgas para la obtención de gasóleos y biogasóleos con un diseño de reactores que permiten áreas extensas de iluminación en un volumen reducido.^[23]

Reducción del contenido de CO₂ presente en la atmósfera

El último gran grupo de posibles estrategias destinadas a mitigar el efecto invernadero causado por el dióxido de carbono atiende a la reducción de su contenido en la atmósfera mediante un mayor consumo del dióxido de carbono existente en ella.

La comparación de las dimensiones de emisión y captura que conforman el ciclo natural del carbono con las de las emisiones derivadas de la actividad humana (Figura 1),^[24] indica de manera inmediata que los peligros asociados al calentamiento climático pueden derivarse de manera muy sustancial de la alteración que se pueda producir en los factores que determinan este ciclo. Además, sugiere que las acciones con mayores posibilidades de repercusión en la mitigación se han de encontrar en la potenciación de los medios que ofrece la propia naturaleza. Aunque las aportaciones de la química no resulten aquí tan inmediatas y evidentes como en las estrategias relativas a la generación y a la emisión de CO₂, el carácter global de las cuestiones relativas al calentamiento climático y la interrelación existente de hecho entre todas las estrategias para su mitigación, hace conveniente la introducción aquí de algunas circunstancias relativas a la captura del CO₂ atmosférico.

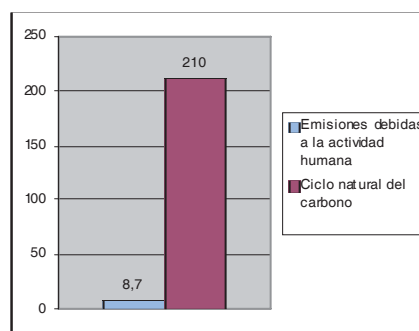


Figura 1. Cantidades anuales de carbono (GtC/año) emitidas a la atmósfera como CO₂.

El estudio de la Bibliografía científica reciente relativa al flujo de carbono entre la atmósfera y los océanos y la superficie continental resulta sumamente interesante, pero revela una gran complejidad, un estado de conocimiento todavía muy limitado y un elevado grado de incertidumbre. Se habla de sumideros (*sinks*) del carbono, tales como el océano o la materia vegetal terrestre, que captan CO₂ de la atmósfera y lo convierten en otras especies químicas del carbono. Estos su-

mideros devuelven a su vez CO_2 a la atmósfera por procesos de respiración, lo que lleva a completar la visión hablando del retorno (*feedback*), normalmente aplicado a sumideros o sistemas, que resulta negativo si la captura de CO_2 es mayor que la emisión y positivo en caso contrario. La actividad humana, los accidentes y los cambios en las condiciones climáticas pueden modificar el valor y el signo del retorno de un ecosistema concreto. La complejidad se incrementa cuando, además del ciclo del CO_2 se tienen en cuenta los otros gases invernadero y el albedo. Se aplica el retorno entonces de una manera más general, como contribución de un ecosistema al calentamiento climático.^[28–30]

El océano como sumidero del CO_2 depende de un proceso que se inicia con la disolución del gas en la superficie, sigue con la producción de materia viva (biota) y termina con el hundimiento de materia orgánica e inorgánica en las partes profundas y en los sedimentos, como se muestra en la Figura 2.^[25] La absorción está determinada a largo plazo por los equilibrios químicos de conversión en los iones HCO_3^- y CO_3^{2-} y a corto plazo por la mezcla por advección de las capas superiores e inferiores del océano, que constituye el principal cuello de botella del proceso.

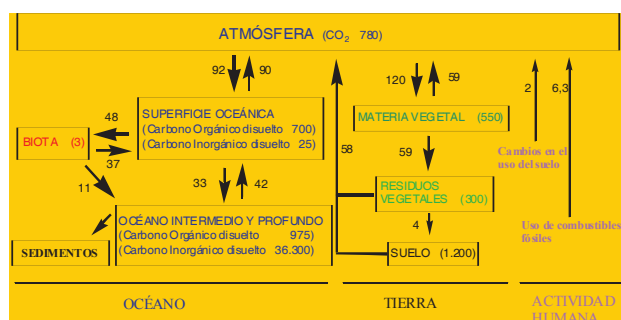


Figura 2. Ciclo global del carbono en la década 1990–2000. Cantidades de carbono (GtC) y flujos anuales (GtC/año).

Es fácil comprender que un incremento en la presión parcial de CO_2 atmosférico puede determinar un incremento en su solubilización en el agua y un desplazamiento de los equilibrios entre los iones CO_3^{2-} y HCO_3^- , favorable a un mayor contenido de carbono en el agua. Por el contrario, es de suponer que el aumento de la temperatura del agua y de la concentración de iones hidrogenocarbonato y carbonato, así como la consiguiente disminución del pH del medio, son factores todos ellos en contra de la absorción de dióxido de carbono por el océano. El aumento de temperatura en zonas frías puede hacer más difícil por otra parte la mezcla vertical, y con ello ralentizar el hundimiento de carbono a zonas más profundas. La producción de biota, que contribuye de manera importante al hundimiento de materia orgánica, está limitada por la escasez de nitrógeno, fósforo y hierro, y se desconoce como puede venir afectada por los cambios futuros de temperatura y de pH.

El carácter limitante del hierro en el desarrollo del fitoplancton ha movido a la iniciación de proyectos de estudio de fertilización de zonas marinas con sales de hierro, en los que están implicadas empresas de diversos países, como el llevado a cabo conjuntamente por equipos de Japón y Canadá en el Océano Pacífico Norte.^[31,32] Son todavía muchas las incógnitas a resolver antes de poder plantear una aplicación destina-

da a incrementar la captura de CO_2 atmosférico.

Los mecanismos en tierra son complejos y poco comprendidos. En cualquier caso aparecen vinculados a la materia vegetal, que captura el CO_2 por el proceso fotosintético y lo emite por respiración, como se presenta en la Figura 2.^[25] Parte del carbono de los residuos vegetales queda de manera permanente en el suelo, pero otra parte sufre descomposición con generación de CO_2 .

Resulta sumamente difícil en este momento formular una predicción claramente fiable acerca de la evolución en el futuro de los balances de los sistemas sumidero/retorno. Una cuestión inmediata es en qué medida el aumento de concentración de dióxido de carbono en la atmósfera afecta al proceso fotosintético. Es un hecho confirmado por numerosas experiencias que la mayor concentración de CO_2 provoca una mayor capacidad fotosintética y una mayor foliación en las plantas.^[25,28,33] Es la denominada fertilización por el CO_2 , un efecto que parece no resultar lineal y que puede venir potenciado a su vez por la fertilización por nitrógeno.^[34] Por otro lado no se puede olvidar que se está produciendo un aumento de la temperatura y que esto debe conducir a un incremento de la respiración y con ello, a una mayor emisión de CO_2 . La incertidumbre se incrementa al observar que los cambios climáticos de temperatura y humedad ambiental provocan modificaciones en la vegetación de amplias zonas del planeta, con efectos de difícil predicción.

Un incremento de captura de CO_2 por los sumideros de carbono podría contribuir poderosamente a la mitigación del cambio climático. La visión actual no ofrece opciones evidentes directamente dependientes de la química, sino que demanda más bien el desarrollo adecuado de la biomasa vegetal, capaz de incrementar la absorción del dióxido de carbono y de reducir su emisión. Guarda este tema una íntima relación con la política de preservación de la naturaleza y de la utilización de prácticas adecuadas en la agricultura.^[12,25] Resulta patente el conflicto entre la agricultura y otras formas de vegetación, en particular los bosques, por las respectivas contribuciones al equilibrio sumidero-emisor. Existe unanimidad en la presentación de los bosques, especialmente las selvas tropicales,^[35] como los mayores sumideros terrestres, mientras que el monocultivo y algunas prácticas agrícolas son ocasión de retornos positivos. La extensión de los cultivos resulta necesaria para satisfacer las necesidades alimentarias, de materiales industriales y de biocombustibles, pero la expansión del monocultivo para la producción energética puede contribuir de manera global a un incremento de las emisiones de CO_2 frente a su absorción. Así, cuando se compara el ahorro de emisiones conseguido por hectárea por medio del empleo de combustibles derivados de diversa materia vegetal, como se presenta en la Tabla 5, se observan valores muy bajos, excepto para la caña de azúcar y la materia leñosa. Pero más notable resulta la comparación entre el ahorro de emisiones derivadas de estas producciones y la emisión asociada a la conversión de la selva tropical en un cultivo o el ahorro de emisiones estimadas en la conversión de campos de cultivo en diversos tipos de bosque.^[36] Para algunos autores, el simple crecimiento de los bosques es preferible al empleo de materia leñosa para la producción de combustibles.^[37] Se ha considerado también el incremento del empleo de madera en la construcción o en el mobiliario como forma de retención prolongada de carbono.^[8]

Tabla 5. Emisiones por hectárea evitadas a lo largo de 30 años por conversiones de biomasa en biocombustibles y por cambios de aplicación del terreno (en tC/ha).^[36]

Etanol a partir de caña de azúcar	53–59
Etanol a partir de trigo	7–16
Etanol a partir de remolacha	24–42
Etanol a partir de maíz	0,0–15
Biodiesel a partir de colza	10–15
Diesel a partir de biomasa leñosa	48–66
Conversión de selva tropical en campo de cultivo	–(156–305)
Conversión de campo de cultivo en selva tropical	120–240
Conversión de campo de cultivo en pinar	96
Conversión de campo de cultivo en prado	30

Cuestiones económicas aparte, la dificultad en la adopción de la política adecuada para mitigar el calentamiento climático viene incrementada por la necesidad de predicción de los efectos que puede producir una mayor superficie terrestre cubierta por materia vegetal. Por ejemplo, el suelo árido, especialmente el terreno silíceo, presenta un albedo superior al de un prado o un bosque. Significa esto que el incremento de absorción de CO₂ asociado a un aumento de vegetación en una zona puede venir compensado por la disminución del albedo. Un estudio sugiere que la sustitución de los bosques del hemisferio boreal por prados produciría en conjunto un enfriamiento, al compensar el mayor albedo la mayor emisión de CO₂.^[38]

Es posible que la ingeniería genética pueda conseguir la modificación de algunas especies vegetales para potenciar su capacidad fotosintética y la producción de materia lignocelulósica adecuada para una elevada producción de energía o para una fijación estable del carbono. Para el mismo fin de incrementar la captura de CO₂ atmosférico, sería conveniente conseguir especies menos sensibles a las plagas, resistentes al fuego, a la sequía, a las temperaturas extremas.^[39]

Recientemente se ha propuesto una nueva tecnología para la retención del dióxido de carbono, consistente en la carbonización de la biomasa. Al proceso natural de carbonización de la biomasa le corresponde una escala de tiempo de decenas y centenares de millones de años. Sin embargo el proceso de carbonización ha sido utilizado por el hombre desde los tiempos más primitivos. En el Amazonas, por ejemplo se utiliza carbón de origen vegetal para la mejora de la calidad del suelo. Un tratamiento hidrotérmico de biomasa a unos 200°C, en condiciones ligeramente ácidas durante un período entre 4 y 24 horas, produce una buena carbonización en un procedimiento de gran simplicidad y capacidad de escalado. El proceso es exotérmico y tan solo precisa el aporte de calor para su inicio. El producto, es perfectamente estable, puede tener aplicación en la mejora de suelos agrícolas, sin retorno del carbono a la atmósfera en muchos años.^[40]

Como una de las escasas iniciativas de tipo tecnológico de captura del CO₂ atmosférico, se ha propuesto un proceso industrial basado en su reacción con una disolución de hidróxido sódico, seguida de su precipitación como carbonato de calcio, la calcinación de éste último y la hidratación del óxido de calcio. El cálculo energético global, con estimación de las eficiencias de cada paso del ciclo, hace comparable económicamente este proceso a la captura post-combustión en la generación de electricidad.^[41]

Como conclusión, se ha mostrado en este escrito el papel de la química en las tecnologías necesarias para conseguir una reducción de las emisiones a la atmósfera del CO₂ producido en la generación de energía a partir de combustibles fósiles. Especial relevancia tiene la química en la captura del CO₂ generado, en su confinamiento por mineralización o por conversión química industrial. También se han presentado los mecanismos de la naturaleza para la captura del CO₂ atmosférico, en los que la tecnología química no tiene unas aportaciones inmediatas para favorecer esta captura.

Bibliografía

- [1] IPCC. *Climate Change 2007: The Physical Basis, Summary for Policy Makers*, Paris, February 2007; <http://ipcc-wg1.ucar.edu/wg1/wg1-report.html>, visitado el 1/11/2007.
- [2] J. Hansen, M. Sato, R. Ruedy, A. Lacis, V. Oinas, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **2000**, *97*, 9875–9880.
- [3] R. Mestres, *An. Quím.* **2008**, *104*, 126–133.
- [4] IPCC Special Report. *Carbon Dioxide Capture and Storage, Summary for Policy makers*, prepared by Working Group III of the Intergovernmental Panel on Climate Change, Montreal, September 2005; http://www.mnp.nl/ipcc/pages_media/spec_reports-new.html, visitado el 7/12/2007.
- [5] IPCC Special Report. J. Gale (Coordinating Lead Author), *Carbon Dioxide Capture and Storage*, prepared by Working Group III of the Intergovernmental Panel on Climate Change (Eds.: B. Metz, O. R. Davidson, H. de Coninck, M. Loos, L. Meyer). Cambridge University Press, Cambridge, **2005**, p 75–103.
- [6] S. Anderson, R. Newell, *Annu. Rev. Environ. Resour.* **2004**, *29*, 109–142.
- [7] IPCC Special Report. K. Thambimthru, M. Soltanieh, J. C. Abanades (Coordinating Lead Authors), *Carbon Dioxide Capture and Storage*, prepared by Working Group III of the Intergovernmental Panel on Climate Change (Eds.: B. Metz, O. R. Davidson, H. de Coninck, M. Loos, L. Meyer). Cambridge University Press, Cambridge, **2005**, p 105–178.
- [8] F. X. Han, J. S. Lindler, C. Wang, *Naturwissenschaften* **2007**, *94*, 170–182.
- [9] D. P. Schrag, *Science* **2007**, *315*, 812–813.
- [10] OCDE/IEA, *Near-Term Opportunities for Carbon Dioxide Capture and Storage*, **2007**, p 3–41, http://www.iea.org/Textbase/publications/free_new_Desc.asp?PUBS_ID=195; visitado el 17/12/2007.
- [11] S. Haszeldine, *Chemistry World* **2007**, *4* (10), 42–46.
- [12] X. Xu, C. Song, B. G. Miller, A. W. Scaroni, *Fuel Process. Technol.* **2005**, *86*, 1457–1472.
- [13] H. Hong, H. Jin, *Int. J. Green Energy* **2005**, *2*, 397–407.
- [14] IPCC. Special Report, S. Benson, P. Cook (Coordinating Lead Authors), *Underground Geological Storage*, prepared by Working Group III to the Fourth Assessment Report in the Intergovernmental Panel on Climate Change, (Eds.: B. Metz, O. R. Davidson, H. de Coninck, M. Loos, L. Meyer), Cambridge, University Press, Cambridge **2007**, pp 195–276.
- [15] IPCC. Special Report, K. Caldeira, M. A. Akai (Coordinating Lead Authors), *Ocean Storage*, prepared by Working Group III to the Fourth Assessment Report in the Intergovernmental Panel on Climate Change, (Eds.: B. Metz, O. R. Davidson, H. de Coninck, M. Loos, L. Meyer), Cambridge, University Press, Cambridge **2007**, pp 319–337.

- [16] IPCC. Special Report, M. Mazzoti (Coordinating Lead Author), *Mineral Carbonation and Industrial Uses of Carbon Dioxide*, prepared by Working Group III to the Fourth Assessment Report in the Intergovernmental Panel on Climate Change, (Eds.: B. Metz, O. R. Davidson, H. de Coninck, M. Loos, L. Meyer), Cambridge, University Press, Cambridge **2007**, pp 319–337.
- [17] C. Song, *Catalysis Today* **2006**, *115*, 2–32.
- [18] M. Aresta, A. Dibenedetto, I. Tommasi, *Energ. Fuel.* **2001**, *15*, 269–273.
- [19] M. Aresta, A. Dibenedetto, *Catalysis Today* **2004**, *98*, 455–462.
- [20] T. Sakakura, J. C. Choi, H. Yasuda, *Chem. Rev.* **2007**, *107*, 2365–2387.
- [21] D. J. Darensbourg, *Chem. Rev.* **2007**, *107*, 2388–2410.
- [22] C. Stewart, M. A. Hessami, *Energy Convers. Mgmt.* **2005**, *46*, 403–420.
- [23] Y. Chisti, *Biotechnology Advances* **2007**, *25*, 294–306.
- [24] En esta sección resulta preferible la expresión de las cantidades de CO₂ y materia carbonada en su equivalente como carbono, en consonancia con la bibliografía. La conversión resulta muy simple mediante el factor $44/12 = 3,67$.
- [25] R. A. Houghton, *Annu. Rev. Earth Planet Sci.* **2007**, *35*, 313–347.
- [26] M. R. Raupach, G. Marland, P. Ciais, C. Le Quéré, J. G. Canadell, G. Klepper, C. B. Field, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **2007**, *104*, 10288–10293.
- [27] J. G. Canadell, C. Le Quéré, M. R. Raupach, C. B. Field, E. T. Buitenhuis, P. Ciais, T. J. Conway, N. P. Gillett, R. A. Houghton, G. Marland, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **2007**, *104*, 18866–18870.
- [28] C. B. Field, D. B. Lobell, H. A. Peters, N. R. Chiariello, *Annu. Rev. Environ. Resour.* **2007**, *32*, 1–29.
- [29] A. S. Manne, R. G. Richels, *Energ. J.* **2006**, 393–404.
- [30] P. S. Shine, W. T. Sturges, *Science* **2007**, *315*, 1804–1805.
- [31] J. Harrison, *Deep-Sea Res. Pt. II*, **2006**, *53*, 2006–2011.
- [32] E. Kintisch, *Science* **2007**, *318*, 1368–1370.
- [33] M. Liberloo, I. Tulva, O. Raïm, O. Kull, R. Ceulemans, *New Phytol.* **2007**, *143*, 537–549.
- [34] H. D. Matthews, *Global Change Biol.* **2007**, *13*, 1068–1078.
- [35] R. E. Gullison, P. C. Frumhoff, J. G. Canadell, C. B. Field, D. C. Nepstad, K. Hayhoe, R. Avissar, L. M. Curran, P. Friedlingstein, C. Nobre, *Science* **2007**, *316*, 985–986.
- [36] R. Righelato, D. V. Spracklen, *Science* **2007**, *317*, 902–902.
- [37] M. U. F. Kirschbaum, *Biomass Bioenerg.* **2003**, *24*, 297–310.
- [38] G. Bala, K. Caldeira, M. Wickett, T. J. Phillips, D. B. Lobell, C. Delire, A. Mirin, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **2007**, *104*, 6550–6555.
- [39] A. J. Ragauskas, C. K. Williams, B. H. Davison, G. Britovsek, J. Cairney, C. A. Exkert, W. Frederick Jr., J. P. Hallett, D. J. Leak, C. L. Liotta, J. R. Mielenz, R. Murphy, R. Templer, T. Tschaplinski, *Science* **2006**, *311*, 484–489.
- [40] M. M. Titirici, A. Thomas, M. Antonietti, *New. J. Chem.* **2007**, *31*, 787–789.
- [41] F. Zeman, *Environ. Sci. Technol.* **2007**, *41*, 7588–7583.



europcarb 15
VIENNA, AUSTRIA
JULY 19-24, 2009

15th european
carbohydrate
symposium

LANGUAGE
English will be the official language of the symposium.

EXHIBITION
Companies are invited to present the latest technologies and instrumentation, advanced methodologies and applications during the Symposium Exhibition.

ORGANIZING COMMITTEE
Chair
Paul Kosma (BOKU)

Co-Chair
Walther Schmid (University of Vienna)
Arnold Stütz (TU Graz)

Günter Allmaier (TU Vienna)
Dietmar Haltrich (BOKU)
Hanspeter Kählig (University of Vienna)
Leopold März (BOKU)

SECRETARIAT
Local Organizing Committee
Department of Chemistry
University of Natural Resources and Applied Life Sciences (BOKU)
Muthgasse 18, A-1190 Vienna
Austria
T + 43-1-36006-6055
F + 43-1-36006-6059
loc@boku.ac.at

GRAPHIC DESIGN: ANSELMIANINZGRAF
PHOTOGRAPHS: WESTPHALRECHT/ALLESANDRIA.COM, THOMAS VOPRA/ISTOCKPHOTO, ANDRÁS KISS/ISTOCKPHOTO, PHOTODISC/ISTOCKPHOTO, ILLUSTRATION: ILLUSTRATION

BOKU University of Natural Resources and Applied Life Sciences Vienna

universität wien
University of Vienna