

Catalizadores de diseño para la producción de compuestos químicos de alto valor añadido y biocombustibles a partir de biomasa

Rafael Luque

Resumen: La Nanotecnología, la Energía y el Medio Ambiente son en la actualidad tres áreas de conocimiento presentes en todos los retos de la sociedad para años futuros. En un intento por aunar estos tres diferentes, pero a la vez interrelacionados campos de investigación, los (nano)materiales de diseño poseen un gran potencial debido al control preciso de sus propiedades, que pueden ser modificados dependiendo de su aplicación. En esta contribución, se pretende dar una visión general sobre la preparación de (nano)catalizadores de diseño y sus aplicaciones para la producción de compuestos químicos de alto valor añadido y biocombustibles a partir de biomasa.

Palabras clave: nanomateriales, biomasa, biocombustibles, compuestos químicos de alto valor añadido, catálisis heterogénea.

Abstract: Nanotechnology, Energy and Environment are three key hot topics ubiquitous in all current and future challenges of our society. In the aim of bridging the gap between these three important research areas, designer (nano)materials can offer an interesting alternative to face this challenges due to the precise control of their properties that can be tuned depending on the application. This contribution is aimed to provide an overview of the design of catalytic (nano)materials for the production of high added value chemicals and advanced biofuels from biomass.

Keywords: nanomaterials, biomass, biofuels, high added value chemicals, heterogeneous catalysis.

Introducción

En los últimos años, hemos experimentado una nano-revolución científica donde la nanotecnología y las nanociencias son consideradas como una parte muy importante en el progreso tecnológico futuro, debido al enorme potencial para la manipulación de la materia a esta ultrapequeña escala nanométrica (típicamente entre 1-100 nm)^[1, 2]. Aunque los beneficios y consecuencias de dicho control a escala nanométrica están todavía por determinar, la posibilidad de trabajar y controlar directamente sistemas en las mismas condiciones que en la naturaleza (por ejemplo en mitocondrias, células, ADN, etc.) puede ser una alternativa altamente eficiente para la preparación de compuestos químicos, energía y materiales (Figura 1). De hecho, muchos sistemas naturales han evolucionado un sin-fín de nano-entidades biológicas durante billones de años para la producción optimizada y eficiente de materiales y compuestos químicos (por ejemplo enzimas y metabolitos)

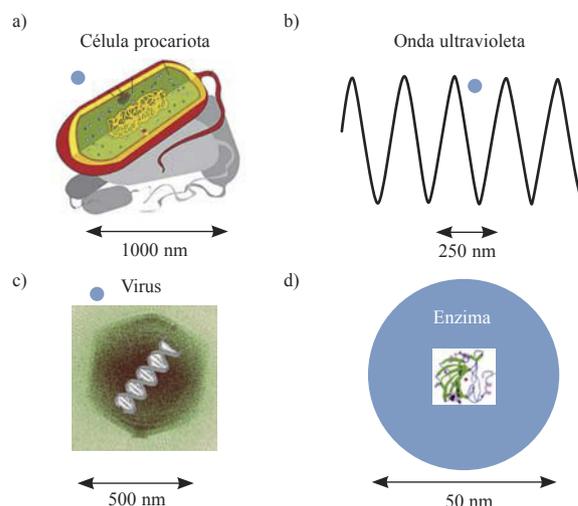


Figura 1. La escala nanométrica. Comparación entre una nanopartícula de 50 nm (esfera azul en todas las imágenes) y varias nanoentidades biológicas.

así como para la producción de energía (por ejemplo la clorofila). Imitando estos sistemas, quizás los científicos del futuro puedan alcanzar la meta soñada de una sociedad completamente sostenible.

En cualquier caso, es bien sabido que los nanomateriales se han convertido recientemente en una de las áreas de investigación más prolíficas, con un increíble aumento en el número de publicaciones en distintas áreas relacionadas con el campo multidisciplinar de las nanociencias (Figura 2). Algunas de estos nanomateriales incluyendo los fullerenos y los nanotubos, así como otros nanomateriales inorgánicos, son actualmente las moléculas de partida (también denominadas “building blocks”) para el diseño y la preparación de nanomáquinas moleculares capaces de ser utilizadas en



R. Luque

Universidad de Córdoba
Campus de Rabanales, Edificio Marie Curie, Ctra Nnal IV,
Km 396, 14014, Córdoba (España)
C-e: q62alsor@uco.es

Recibido: 06/04/2010. Aceptado: 18/06/2010.

un gran número de aplicaciones entre las que se incluyen la nanomedicina^[3], la química analítica (como sensores y detectores)^[4], y la catálisis^[5, 6].

Por otra parte, el diseño de catalizadores altamente activos y selectivos para la producción de compuestos de alto valor añadido ha experimentado un importante auge en las últimas décadas debido al concienciamiento de la sociedad en temas medioambientales, a la búsqueda de nuevos procesos y metodologías más eficientes y a la vez benignas con el medio ambiente, y a la necesidad de la mejora de procesos químicos, tanto del punto de vista económico como desde el punto de vista de la actividad y selectividad de los catalizadores^[5-7]. De esta forma, dichos materiales se sintetizan cada vez con más frecuencia utilizando métodos de preparación menos agresivos entre los que se incluyen el uso de disolventes benignos (agua, etanol), las microondas, los ultrasonidos, etc., siguiendo los principios de la Química Sostenible (Green Chemistry)^[8]. Muchos de estos (nano)catalizadores de diseño han sido descritos en las últimas décadas y empleados en diversas aplicaciones^[7, 9], formando en la actualidad algunos de ellos parte de procesos industriales^[10]. El concienciamiento social y político sobre la nanotecnología, el uso de nanomateriales para procesos más eficientes y más benignos con el medio ambiente,

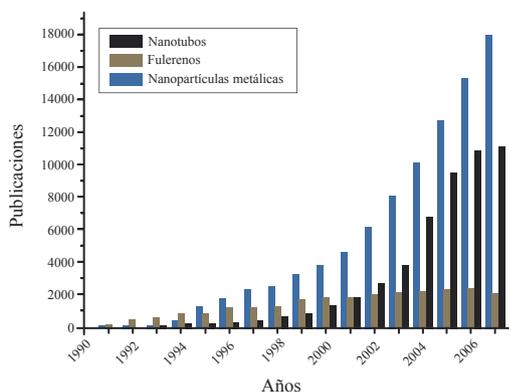


Figura 2. El aumento del interés en nanociencias queda reflejado en el impresionante aumento en el número de publicaciones sobre nanomateriales en los últimos años.

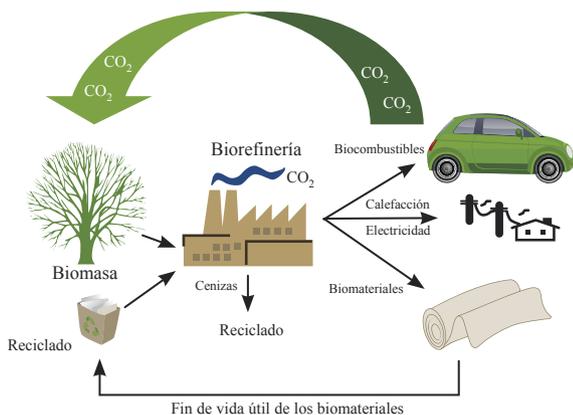


Figura 3. El concepto de biorefinería: producción de compuestos químicos de alto valor añadido, energía y otros compuestos a partir de biomasa. Adaptado de Ragauskas y col., referencia 11.

conjuntamente con el aumento de la demanda energética y la escasez de las reservas de petróleo para el futuro, han creado una importante necesidad de buscar tecnologías alternativas más sostenibles basadas, fundamentalmente, en materiales renovables, biomasa y biocombustibles.

El concepto de **biorefinería**, acuñado recientemente, hace referencia a un futuro paradigma en el cuál diferentes tipos de biomasa y/o residuos pueden ser transformados en productos de alto valor añadido (biocombustibles, compuestos químicos, bioplásticos, calor, electricidad, gas, etc.)^[11, 12] de forma similar a las refinerías de petróleo actuales (Figura 3). La biomasa podría ser transformada en diferentes componentes que serían posteriormente convertidos y/o comercializados al igual que los productos obtenidos del petróleo. Sin embargo, es importante destacar que la definición de biorefinería no limita el método de transformación de la biomasa a procesos biológicos (bioconversión), sino que la biorefinería del futuro muy posiblemente lleve integrados procesos biológicos de bioconversión así como otras tecnologías (termo)/químicas adecuadas dependiendo del tipo de biorefinería. Estas tecnologías (termo)/químicas (ej. catálisis heterogénea, microondas) deben, por tanto, poseer un bajo impacto ambiental con el objeto de conseguir unos procesos y una producción verdaderamente sostenibles.

Finalmente, no menos importante es el papel de los biocombustibles como alternativa a los combustibles fósiles en un más que previsible futuro escenario en ausencia o escasez de petróleo^[13]. Dichos biocombustibles, entre los que se incluyen el biodiesel, bioetanol y otros biocombustibles avanzados de segunda generación actualmente en desarrollo, pueden contribuir a acometer parcialmente la enorme demanda de energía en el sector del transporte en el futuro (se prevé será un 60% superior a la actual para el 2030)^[14], así como llegar lo más cerca posible al 5,75% de uso de biocombustibles propuesto por la UE para 2010 (*2003 directiva Europea de Biocombustibles*). Además, el uso de biocombustibles tanto de primera como de segunda generación es capaz de reducir las emisiones de CO₂ (por ejemplo hasta un 50% con bioetanol de primera generación producido a partir de caña de azúcar)^[15] y otros gases relacionados con el efecto invernadero, así como promocionar la producción de nuevos productos agrícolas para estimular economías y áreas rurales tradicionalmente marginadas^[13, 15].

En esta contribución, se pretende dar una visión general sobre la posibilidad de unir estas importantes y tan diferentes áreas de conocimiento para la producción de compuestos químicos de alto valor añadido y biocombustibles a partir de biomasa utilizando una serie de (nano)catalizadores de diseño preparados usando metodologías de bajo impacto ambiental siguiendo los principios de la Química Verde.

Parte I: Nanomateriales

Un nanomaterial puede definirse como aquel que posee una estructura en la cual al menos una de sus fases posee una o más dimensiones en la escala nanométrica (1-100 nm). Entre estos nanomateriales se incluyen los nanocristales mono- o policristalinos, los materiales porosos con tamaños de partículas del orden de los nanómetros, los nanotubos de carbono y/o silicio y las nanopartículas metálicas o de óxi-

dos metálicos (NP). En particular, estas NP han sido objeto de numerosos estudios en las últimas décadas debido a su alta actividad y especificidad de interacción, así como a sus propiedades interesantes comparadas con los metales entre las que se incluyen una elevada relación superficie/volumen combinada con los pequeños tamaños^[1, 5, 16]. Una de las principales ventajas de dichas nanopartículas metálicas es la existencia de una serie de estados degenerados discretos de energía en comparación con el estado convencional de energía en los metales, que asimismo aumentan conforme disminuye el tamaño de la nanopartícula (Figura 4).

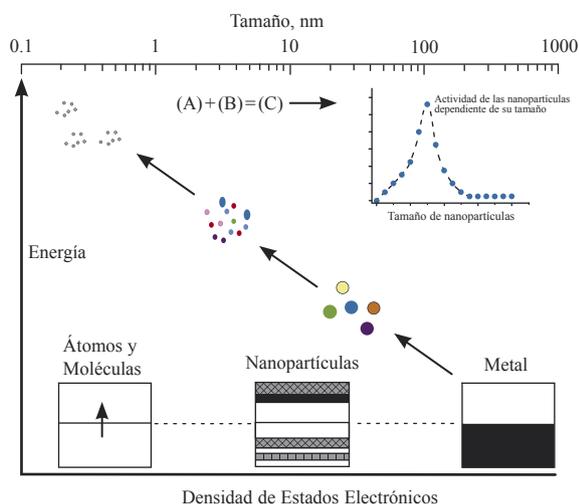


Figura 4. Propiedades diferenciales de las nanopartículas con respecto a los metales.

Este fenómeno conlleva una disminución de la densidad de los estados electrónicos que puede facilitar la movilidad de las nanopartículas entre estados y por tanto una alta especificidad dependiendo de la aplicación (por ejemplo en medicina, este fenómeno en nanopartículas de Ag da lugar a la existencia de especies migratorias Ag^+ que poseen una elevada especificidad por el azufre y el fósforo). Sin embargo, este pequeño tamaño y alta superficie les confiere una gran inestabilidad debido a sus elevadas energías superficiales, de tal forma que tienden a agregarse con el objeto de estabilizarse. Se han descrito diversos métodos con el objeto de estabilizar NP, entre los que se incluyen la adición de ligandos orgánicos^[6, 17], agentes de recubrimiento (“capping”) inorgánicos^[6, 18], el uso de líquidos iónicos^[19], así como coloides y polímeros solubles^[6, 20]. Este tipo de NP se denominan generalmente **NP no-soportadas**.

El uso de soportes/materiales porosos es una alternativa interesante para controlar la estabilización, la dispersión homogénea y el tamaño de dichas NP. Un **material poroso** es aquel que posee una red de poros conectados. Materiales naturales como las arcillas, tejidos biológicos (huesos), rocas y otros materiales sintéticos entre los que se incluyen óxidos metálicos, membranas y carbones pueden considerarse materiales porosos. Dichos materiales se caracterizan por su porosidad (macro-, meso- y/o microporosidad o combinaciones entre ellas) así como por sus propiedades físico-químicas que dependen principalmente de sus consti-

tuyentes. Las NP estabilizadas en dichos materiales porosos se denominan **nanopartículas soportadas (NPS)**. Las propiedades específicas de las NPS están directamente relacionadas con la morfología y tamaño de las NP, la dispersión del metal o del óxido metálico sobre el soporte, la carga de metal y las propiedades electrónicas de las NP en el material. De esta forma, el uso de soportes con una porosidad y propiedades texturales definidas presenta múltiples ventajas en la estabilización de NP, dando lugar a la generación de centros específicos de adsorción/interacción de interés en múltiples aplicaciones, así como la posibilidad de controlar el crecimiento y/o reducir la agregación de las NP. Incluso en algunos casos, el tamaño y la forma de las NP puede controlarse mediante selección de las propiedades texturales del soporte (conjuntamente con un proceso de reducción de las NP en algunos casos, Figura 5)^[5, 21, 22].

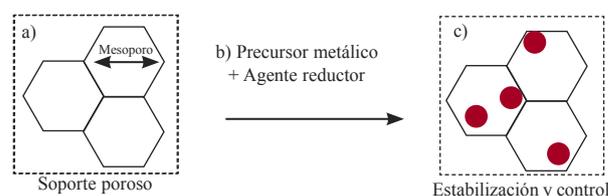


Figura 5. Preparación de nanopartículas soportadas sobre materiales porosos.

Además, las NPS poseen la ventaja adicional de su facilidad de reciclaje y reuso, una propiedad esencial y deseada en muchas de las aplicaciones de estos nanomateriales en catalisis^[5, 21-23], sensores^[4, 24] e incluso medicina^[3, 5].

Existen diversos métodos de preparación de NPS entre los que se incluyen las metodologías físico-químicas convencionales de impregnación/reducción y coprecipitación^[5, 22, 23], la precipitación/deposición^[5, 22, 23, 25], así como otros protocolos físicos y/o químicos más novedosos entre los que se incluyen la fotoquímica^[5, 22, 23], la deposición por ultrasonidos^[5, 22, 23, 26], láser^[5, 22, 23], fluidos supercríticos^[5, 22, 23, 27], plasma^[5, 22, 23] e irradiación por microondas^[5, 21-23, 28-32]. De entre todas estas alternativas, la irradiación por microondas posee un gran número de ventajas para la deposición de NP sobre materiales porosos. En primer lugar, el control exhaustivo de los parámetros de microondas (por ejemplo tiempo y potencia de irradiación, temperatura) permite un control del tamaño y/o morfología de las nanopartículas^[21, 22, 28]. En segundo lugar, las NPS pueden ser sintetizadas en un tiempo corto (del orden de varios minutos) y con una gran pureza mediante el uso de microondas^[29]. Por otra parte, las microondas constituyen un medio de reacción más benigno con el medio ambiente y los protocolos a desarrollar también poseen un bajo impacto ambiental (por ejemplo la utilización de disolventes como agua, etanol o metodologías en ausencia de disolvente). Finalmente, el calentamiento instantáneo y homogéneo del medio de síntesis, junto con la selección del disolvente adecuado en reacciones asistidas por microondas, son capaces de depositar e incluso reducir en algunos casos los precursores metálicos sobre la superficie del soporte, sin la necesidad de adicionar ningún agente reductor (tipo hidracina, borohidruro sódico, etc.)^[21, 31, 32].

La formación in-situ de nanopartículas mediante el procedimiento de coprecipitación es una de las técnicas más interesantes para la preparación de NPS^[5, 22, 35]. De esta forma, las nanopartículas quedan estabilizadas y embebidas en la red porosa del material generado in-situ (Figura 6). De forma inesperada, la preparación asistida por microondas de este tipo de materiales a partir de diferentes precursores metálicos dió lugar a la formación de otro tipo de nanoestructuras, descritas por primera vez en la bibliografía por nuestro grupo, que fueron denominadas como metal-MINT (donde MINT significa “Microwave Induced Nanotubes”, Figura 6).

El gran potencial de estas NPS puede demostrarse con varios ejemplos. Recientemente, nuestro grupo ha preparado diferentes tipos de nanopartículas metálicas y de óxidos metá-

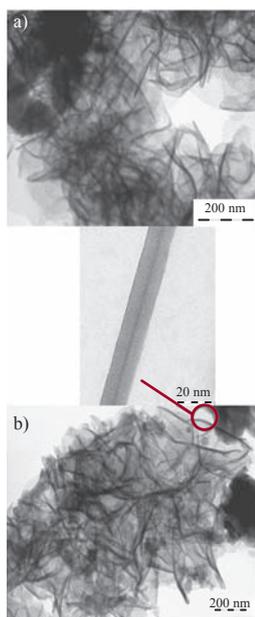
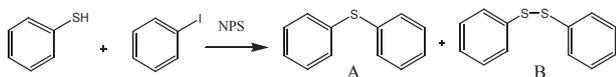


Figura 6. Nanoestructuras de a) Fe y B y b) Cu obtenidas mediante coprecipitación asistida por microondas de silices mesoporosas. Reproducida de la referencia 35 con permiso de la *Royal Society of Chemistry*.

Tabla 1. Actividad catalítica [conversión total y selectividad a los productos de acoplamiento cruzado y homoacoplamiento] de materiales MINT de Fe y Cu en la S-arilación de tiofenol con yoduro de fenilo asistida por microondas.^[a]



Nº	Catalizador	Carga metal (% peso)	Conversión (% molar)	Selectividad (relación A:B) (% molar)
1	FeCl ₃	-	>99	1:99
2	Fe-MINT	0.49	37	1:2
3	CuCl ₂	-	>99	1:99
4	Cu-MINT	0.53	>99	22:1

^[a] Condiciones de reacción: 1 mmol tiofenol, 0.5 mmol yodobenceno, 1 mmol K₂CO₃, 2 mL acetonitrilo, 0.05 g catalizador, 80W, 60-100 °C, 10 minutos de irradiación por microondas.

licos (utilizando el método de deposición por irradiación con microondas) que poseen diversas aplicaciones en procesos de catálisis heterogénea^[9, 22, 30, 31, 32]. Las NPs obtenidas poseen, en todos los casos, un tamaño de partícula homogéneo (2-10 nm según la aplicación y el material) y una alta dispersión. De esta forma, se han preparado diferentes NPS de Pd y Cu sobre varios soportes para procesos de transferencia de hidrógeno asistidos por microondas^[32, 33], NPS de óxidos de Fe y Cu en la oxidación de alcoholes^[9, 35] y N-alquilación de aminas con alcoholes^[30], así como en la arilación de tiofenoles con yoduros de arilo asistida por microondas (Tabla 1).

El denominador común de todos estos materiales es el mismo: la posibilidad de controlar el tamaño de las NP a lugar a elevadas actividades y selectividades, materiales altamente estables y reciclables y a procesos más benignos con el medio ambiente.

Parte II: Compuestos químicos de alto valor añadido a partir de biomasa

La producción de compuestos químicos a partir de la biomasa es otro de los desafíos de la química para el siglo XXI, con el objeto de desarrollar procesos más eficientes y a la vez benignos con el medio ambiente.

La biomasa es, en este sentido, una fuente rica en compuestos que poseen múltiples funcionalidades. La principal ventaja de la utilización de la biomasa como materia prima, en comparación al petróleo, es debida a la presencia de altos contenidos en heteroátomos (O, N e incluso S) que posibilita un sinfín de múltiples transformaciones a compuestos oxigenados y/o nitrogenados sin la necesidad de cambios significativos de entalpía en los sistemas (en los estados de transición de los compuestos a generar a partir del petróleo Figura 7), permitiendo por tanto un importante ahorro energético.

Asimismo, la biomasa posee un ciclo cerrado en comparación con los combustibles fósiles, y las emisiones generadas en su procesamiento vuelven a ser capturadas por las plantas en el proceso fotosintético (Figura 8).

La biomasa posee un gran potencial para ser transformada en una gran variedad de compuestos químicos de alto valor añadido y energía. Entre los compuestos químicos que pueden obtenerse a partir de la misma cabe destacar los denominados compuestos de partida (“platform molecules” o “building

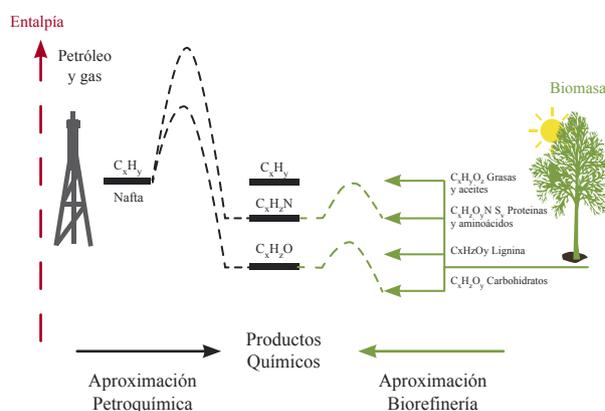


Figura 7. La biomasa es una fuente de compuestos químicos altamente funcionalizados ricos en carbono, oxígeno y/o nitrógeno.

blocks”). Estos compuestos se caracterizan por poseer múltiples grupos funcionales (por ejemplo grupos carbonilo, carboxilo, hidroxilo, dobles enlaces, etc.) que les confieren una gran versatilidad para ser sometidos a diferentes transformaciones (bio)químicas para la obtención de compuestos químicos de alto valor añadido^[36]. En el año 2004, el Departamento de Energía de los Estados Unidos (USDOE) elaboró una lista reducida de los 12 candidatos con un mayor potencial a estudiar en años futuros (Tabla 2)^[37]. Entre estos, se incluían varios ácidos (di)carboxílicos, azúcares y alcoholes. Recientemente, esta lista ha sido revisada por Bozell y Petersen tomando un total de 9 criterios adicionales para priorizar los compuestos del sondeo inicial^[38].

Entre ellos, cabe destacar uno que repite en las dos listas: el **ácido succínico (AS)**.

El AS es un ácido dicarboxílico de cuatro carbonos (C4) muy interesante como “platform molecule” debido a sus dos grupos carboxilo. En la actualidad, se prepara a partir de combustibles fósiles, más concretamente mediante la oxidación del butano a anhídrido maléico y posterior hidrogenación/hidrogenólisis. Sin embargo, el AS puede ser preparado a partir de biomasa mediante la fermentación anaeróbica de glucosa (procedente

del trigo y otros cereales) utilizando microorganismos como el *Actinobacillus Succinogenes* o el *Aspergillus Awamori*^[39]. En la actualidad, Bio-amber y Roquette, empresas francesa, han puesto en funcionamiento plantas para la producción de ácido succínico a partir de la fermentación de cereales y otros tipos de materias primas (<http://www.bio-amber.com/>).

Así, se ha establecido un concepto de biorefinería en torno a la producción de AS a partir de la fermentación de azúcares en cereales y la posterior transformación de dicho diácido en un gran número de compuestos químicos de alto valor añadido entre los que se incluyen (poli)ésteres, (poli) amidas, alcoholes, pirrolidinas, THF y otro tipo de compuestos (Figura 9)^[39-41].

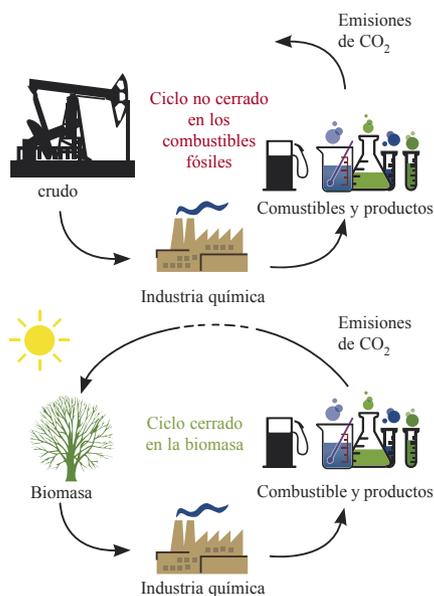


Figura 8. Ciclos de vida de los combustibles fósiles vs biomasa.

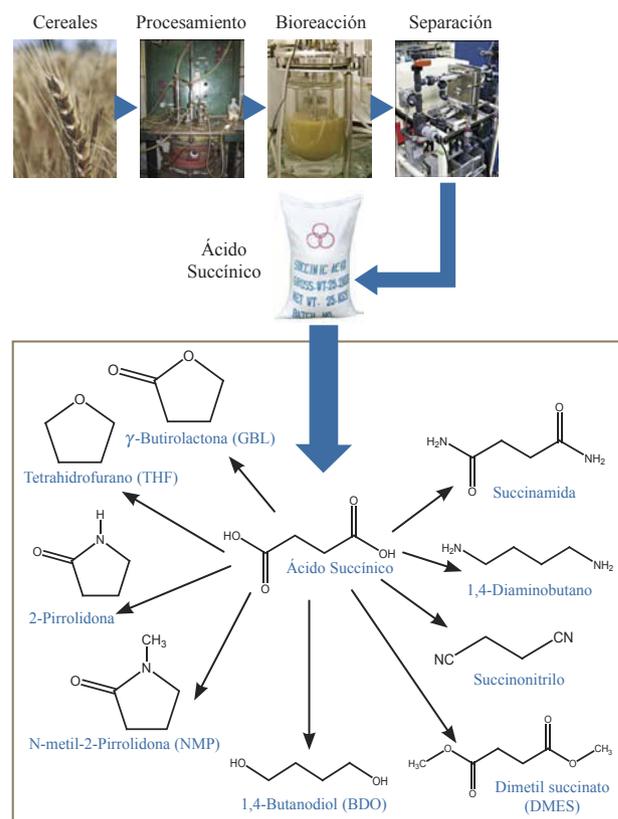


Figura 9. El concepto de biorefinería: Transformaciones químicas del ácido succínico, producido a partir de la fermentación de azúcares en cereales, a compuestos químicos de alto valor añadido.

Tabla 2. Compuestos de partida (“platform molecules”) candidatos con un mayor potencial, descritos por Werpy y Petersen (2004, izquierda) y Bozell y Petersen (2010, derecha).

“Platform molecules” originales (Werpy y Petersen, 2004)		“Platform molecules” revisados (Bozell y Petersen, 2010)	
Ácidos Succínico, Fumárico y Málico	Ácido 2,5-furandicarboxílico	Etanol	Furanos (furfural, HMF y ácido 2,5-furandicarboxílico)
Ácido 3-hidroxi propiónico	Ácido aspártico	Glicerol	Bio-hidratos de carbono (isopreno)
Ácido glucárico	Ácido glutámico	Ácido láctico	Ácido Succínico
Ácido itacónico	Ácido levulínico	Sorbitol	Ácido 3-hidroxi propiónico
3-hidroxi butirolactona	Glicerol	Xilitol	Ácido levulínico
Sorbitol	Xilitol/Arabinitol		

A partir de trigo, y mediante diferentes procesos de sacarificación y liberación de los azúcares, estos son fermentados en el paso de bioreacción para la producción de una mezcla de fermentación enriquecida en ácido succínico con dos posibles salidas: 1) como fermentación per se ó 2) aislamiento del ácido succínico de la mezcla de fermentación para ser utilizado como

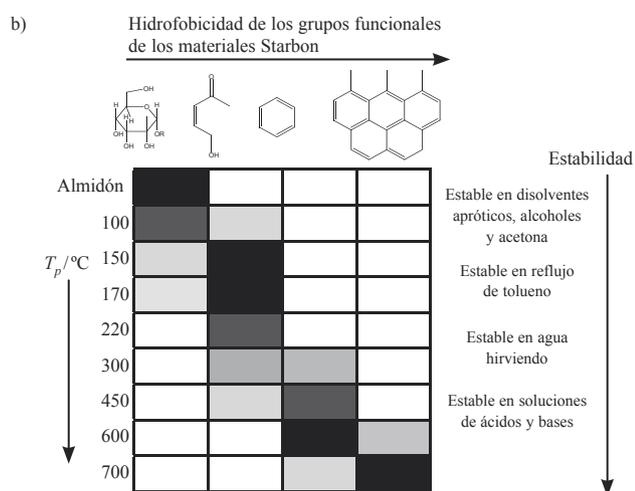
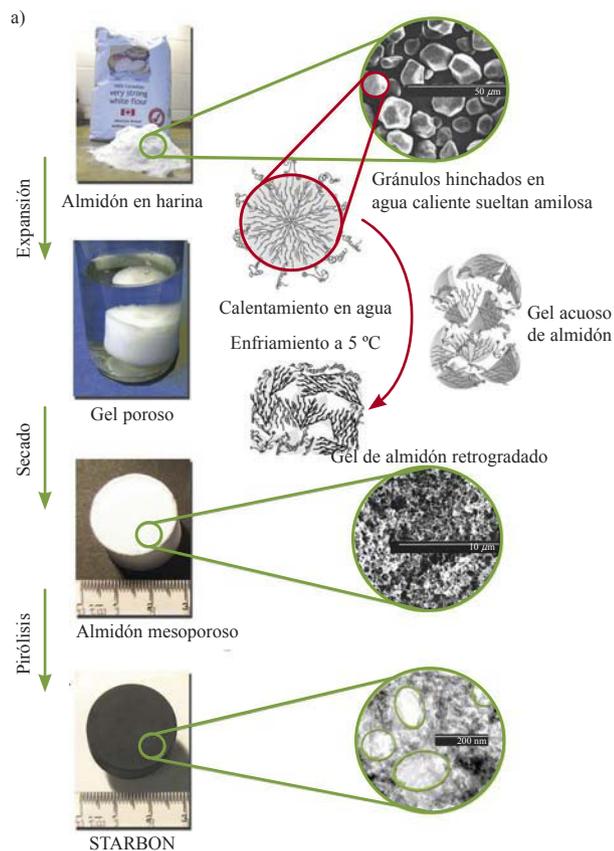


Figura 10. Preparación de los materiales Starbon®. Estos materiales porosos derivados de polisacáridos poseen diversas funcionalidades superficiales que pueden ser controladas dependiendo del grado de carbonización en los materiales (con materiales con estructura tipo polisacárido rica en grupos hidroxilo a bajas temperaturas a materiales tipo grafito a elevadas temperaturas). Adaptada de Budarin y col., referencia 42.

crisales de relativa pureza^[41]. El AS así obtenido es sometido a diferentes transformaciones químicas incluyendo esterificaciones, amidaciones y reducciones en las que se obtienen diferentes compuestos como dietilsuccinato, succinamida, 1,4-butanodiol y THF (entre otros) que poseen aplicaciones en cosméticos, disolventes, pinturas, polímeros, etc. Para este tipo de transformaciones, todas llevadas a cabo en medio acuoso (bien en la mezcla de fermentación o en una mezcla etanol/agua) fue necesaria la preparación de un catalizador activo, selectivo y a la vez compatible con el agua. De esta necesidad, surgieron los denominados materiales Starbon® que se obtienen a partir de la carbonización en atmósfera inerte de materiales renovables porosos^[42] (principalmente almidón, pero también se han extendido en la actualidad a otros materiales de partida como pectinas, alginatos e incluso desechos de pan). Estos materiales ofrecen una enorme versatilidad de grupos funcionales, desde más ricos en grupos hidroxilo como el almidón (a bajas temperaturas de carbonización) a más aromáticos tipo grafito a altas temperaturas de carbonización (Figura 10).

Los materiales Starbon® fueron funcionalizados con grupos sulfónicos o utilizados como soportes de NP con el objeto de llevar a cabo las diferentes reacciones del AS. En todos los casos, estos nuevos materiales se mostraron como más activos y/o selectivos que otros catalizadores similares comerciales y/o sintéticos, así como altamente estables y reutilizables en el medio de reacción bajo las condiciones investigadas. El singular sistema mesoporoso así como la posibilidad de controlar la relación hidrofilia/hidrofobia en los Starbon® según su grado de carbonización hace que dichos materiales sean un valor de futuro para ser utilizados como catalizadores y/o soportes en multitud de aplicaciones (en la actualidad estos Starbon® son materiales comerciales^[43]).

En resumen, estos ejemplos demuestran que el concepto de biorefinería no es una utopía y, por tanto, una gran variedad de compuestos químicos de alto valor añadido pueden obtenerse a partir de biomasa utilizando tecnología de bajo impacto ambiental e incluso catalizadores derivados de materiales renovables. En la actualidad, nuestro grupo trabaja, además de en las transformaciones químicas de otros “building blocks” incluyendo el etanol, el glicerol y el ácido levulínico, en la valorización de microalgas para la producción de metabolitos (por ejemplo fitosteroles^[44] y polímeros como catalizadores y soportes^[45]), así como de biocombustibles (hidrógeno y gas de síntesis), mediante la gasificación del residuo remanente de la extracción de dichos metabolitos/compuestos.

Parte III: Biocombustibles

Los biocombustibles son una parte muy importante en los procesos de valorización de la biomasa que pueden contribuir a satisfacer la futura demanda creciente de energía en el sector del transporte. Generalmente, estos se dividen, atendiendo a la fuente de biomasa de partida, así como a la tecnología de procesamiento, en biocombustibles de primera y segunda generación. Los biocombustibles de primera generación son aquellos que proceden de la transformación de aceites y/o cultivos vegetales como pueden ser el aceite de girasol, la caña de azúcar, la remolacha, etc. mediante procesos (termo) químicos y/o biológicos^[13]. Algunos ejemplos de estos biocombustibles presentes en el día a día de nuestra vida cotidiana

son el biodiesel y el bioetanol. Por otra parte, los biocombustibles de segunda generación son aquellos que proceden de la transformación (termo)química y/o biológica de materiales de partida y cultivos no dedicados a la alimentación (por ejemplo la jatrofa, los materiales lignocelulósicos y los residuos urbanos)^[13]. Entre estos biocombustibles de segunda generación se encuentran los biocombustibles obtenidos a partir de (micro) algas, el biogas y el biodiesel y bioetanol de segunda generación. Para mayor información sobre la historia, producción y tecnologías sobre biocombustibles, referimos a los lectores a las publicaciones y monografías más importantes y recientes sobre biocombustibles^[13, 46, 47]. Entre ellos, el bioetanol y el biodiesel han sido ampliamente estudiados en las últimas décadas y son actualmente comercializados en muchas gasolineras a nivel tanto local como nacional e internacional.

III.1. Biodiesel

El biodiesel es un biocombustible no tóxico, biodegradable y que no contiene azufre. Está constituido por una mezcla de ésteres metílicos de ácidos grasos y se obtiene mediante un proceso catalizado de transesterificación de aceites y/o grasas vegetales (Esquema 2) con alcoholes de cadena corta (principalmente metanol).

De esta forma, se consigue disminuir la viscosidad y acidez de los aceites y/o grasas vegetales (que por si mismos debido a su elevada viscosidad y acidez no podrían ser utilizados como biocarburantes en motores) y se obtiene un producto que puede ser utilizado como combustible (prácticamente puro o en mezclas con diesel convencional) en motores diesel sin necesidad de modificaciones significativas en el motor. Su producción genera 3 moles de ésteres metílicos y un mol de glicerina por cada mol de triglicérido convertido.



Figura 11. Producción de biodiesel mediante el proceso de transesterificación de triglicéridos.

Se han descrito un gran número de metodologías para la preparación del biodiesel. El proceso convencional implica la utilización de un catalizador homogéneo básico (NaOH o KOH) y metanol en una reacción que da lugar a biodiesel y glicerina en un corto tiempo de reacción (1-4 horas) en condiciones suaves (40-50 °C, relación alcohol/oil de 6/1). Sin embargo, este proceso está limitado a aceites vegetales y/o grasas animales que contienen bajo contenido en ácidos grasos (<0,5%), puesto que cantidades superiores de estos compuestos dan lugar a la formación de jabones, emulsiones y otros problemas. El uso de ácidos minerales (HCl, H₂SO₄, catálisis homogénea ácida) es una alternativa poco desarrollada respecto a la catálisis básica debido a la necesidad de tiempos de reacción superiores (la cinética del proceso de transesterificación es lenta).^[13]

Se han desarrollado, asimismo, otras alternativas a este proceso de producción del biodiesel utilizando catalizadores

heterogéneos, tanto ácidos como básicos. Ambos comparten las ventajas de la posibilidad de reutilizar el catalizador en reacciones sucesivas y de producir un biodiesel y una glicerina más limpios (no hay necesidad de eliminar las sales generadas tras la adición de NaOH ó KOH)^[13, 48].

En algunos casos, el catalizador ácido es, además, capaz de llevar a cabo una reacción simultánea de esterificación/transesterificación de los ácidos grasos libres y de los triglicéridos, respectivamente, permitiendo el procesamiento de aceites de fritura y/o desecho así como grasas animales de baja calidad^[49, 50]. Los materiales Starbon[®] sulfonados son un ejemplo de este tipo. La utilización de estos catalizadores ácidos en el procesamiento de aceites vegetales de fritura (mezclas de aceite de girasol y de oliva de baja calidad) da lugar a la formación de un biocombustible de segunda generación, compuesto por una mezcla de ésteres metílicos de ácidos grasos^[51], que posee propiedades similares a las del biodiesel convencional, y que de esta forma podría utilizarse como biocarburante en el sector del transporte. Una vez más, éste es un ejemplo de sostenibilidad y de aprovechamiento y valorización de residuos, utilizando tecnologías de bajo impacto ambiental y catalizadores y/o materiales derivados de la biomasa.

Conclusiones y visión

El objetivo de esta contribución es dar una visión general sobre estas diferentes y a la vez complementarias áreas del conocimiento, para mostrar varios ejemplos que ilustran la preparación y diseño de catalizadores más eficientes y benignos con el medio ambiente para la producción de compuestos químicos de alto valor añadido y biocombustibles. De esta forma, (nano)materiales derivados de biopolímeros y/o materias renovables (por ejemplo almidón), nanopartículas metálicas y de óxidos metálicos (Fe, Cu) soportadas sobre materiales porosos y otros catalizadores relacionados pueden prepararse controlando sus propiedades singulares (por ejemplo grupos funcionales superficiales, tamaño, forma y distribución de nanopartículas, etc) para su uso eficiente dependiendo de la aplicación. Estos materiales de diseño poseen un gran potencial en múltiples aplicaciones y representan el futuro en la preparación de catalizadores con el objeto de su implementación en procesos industriales más eficientes y benignos con el medio ambiente. Por su parte, los biocombustibles pueden constituir un área fundamental en el futuro devenir de nuestra sociedad con el aumento significativo de la demanda de energía en el sector del transporte. Los biocombustibles de segunda generación (preferidos a los de primera generación porque no compiten con el sector alimentario, son capaces de disminuir las emisiones de CO₂ y de otros gases, etc.) están actualmente en un periodo de desarrollo incipiente y no se han producido demasiados avances en los últimos años. Sin embargo, debemos redoblar nuestros esfuerzos y recursos para el estudio y desarrollo de dichos biocombustibles de última generación producidos a partir de biomasa y residuos (el concepto de biorefinería) que puedan contribuir a los fines de una sociedad sostenible en el futuro. Ahora, más que nunca, se necesita de una implicación de los políticos, científicos, economistas y demás gente relacionada en temas de bioenergía para la implementación racional, progresiva y convenientemente estudiada de estos biocombustibles en la sociedad como legado a las sociedades futuras.

Agradecimientos

R. Luque agradece al Ministerio de Ciencia e Innovación, Gobierno de España la concesión de un contrato Ramón y Cajal (referencia RYC-2009-04199) y a los Drs. Antonio Romero y Camino González Arellano del Departamento de Química Orgánica de la Universidad de Córdoba y del Instituto de Ciencia y Materiales (ICMM) del CSIC por su ayuda en la revisión de este artículo.

Referencias

1. G. A. Ozin, A. C. Arsenault, L. Cademartiri, *Nanochemistry: a chemical approach to nanomaterials*, Second edition, Royal Society of Chemistry, Cambridge, 2009.
2. C. A. Mirkin, *Small*, **2005**, *1*, 14–16.
3. D. Cai, J. M. Mataraza, Z. H. Qin, Z. Huang, J. Huang, T. C. Chiles, D. Carnahan, K. Kempa, Z. Ren, *Nature Methods* **2005**, *2*, 449–454.
4. X. Hu, S. Dong, *J. Mater. Chem.* **2008**, *18*, 1279–1295.
5. R. J. White, R. Luque, V. Budarin, J. H. Clark, D. J. Macquarrie, *Chem. Soc. Rev.* **2009**, *38*, 481–494.
6. D. Astruc, F. Lu, J. R. Aranzaes, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, *44*, 7852–7872.
7. J. Grunes, J. Zhu, G. A. Somorjai, *Chem. Commun.* **2003**, 2257–2258.
8. P. T. Anastas, J. Warner, *Green Chemistry: Theory and Practice*, Oxford University Press: New York, 1998, pp.30.
9. C. Gonzalez-Arellano, J. M. Campelo, D. J. Macquarrie, J. M. Marinas A. A. Romero, R. Luque, *ChemSusChem* **2008**, *1*, 746–750.
10. L. Oro, A. Oro, D. Carmona, J. M. Fraile, *Metal Catalysis in Industrial Organic Processes*, Ed. G. P. Chiusoli, P. M. Maitlis, Royal Society of Chemistry, Cambridge, 2006, pp. 79–113.
11. A. Ragauskas, C. K. Williams, B. H. Davison, G. Britovsek, J. Cairney, C. A. Eckert, W. J. Frederick Jr., J. P. Hallet, D. J. Leak, C. L. Liotta, J. R. Mielenz, R. Murphy, R. Templer, T. Tschaplinski, *Science* **2006**, *311*, 484–489.
12. J. H. Clark, V. Budarin, R. Luque, K. Milkowski, D. J. Macquarrie, A. Rodriguez-Castillo, O. Samuel, R. J. White, S. J. Tavener, A. J. Wilson, *Green Chem.* **2007**, *8*, 853–860.
13. R. Luque, L. Herrero-Davila, J. M. Campelo, J. H. Clark, J. M. Hidalgo, D. Luna, J. M. Marinas, A. A. Romero, *Energy Environ. Sci.* **2008**, *1*, 742–764.
14. IPCC (2007b), Climate change 2007: mitigation, Contribution of working group 3 to the Fourth Assessment Report of the Intergovernmental Panel on Climate Change, B. Metz, O. R. Davidson, P. R. Bosch, R. Dave and L. A. Meyer, Cambridge University Press, Cambridge, United Kingdom and New York, USA.
15. <http://www.epa.gov/oms/renewablefuels/rfs2-peer-review-land-use.pdf>
16. M. Králik, B. Corain, M. Zecca, *Chem. Papers* **2000**, *54*, 254–264.
17. G. Schmid, V. Maihack, F. Lantermann, S. Peschel, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1996**, 589–595.
18. X. L. Luo, A. Morrin, A. J. Killard, M. R. Smyth, *Electroanalysis* **2006**, *18*, 319–326.
19. P. Migowski, J. Dupont, *Chem. Eur. J.* **2006**, *13*, 32–39.
20. Y. C. Shen, Z. Tang, M. Gui, J. Q. Cheng, X. Wang, Z. H. Lu, *Chem. Lett.* **2000**, 1140–1141.
21. J. M. Campelo, T. D. Conesa, M. J. Gracia, R. Luque, J. M. Marinas, A. A. Romero, *Green Chem.* **2008**, *10*, 853–858.
22. J. M. Campelo, D. Luna, R. Luque, J. M. Marinas, A. A. Romero, *ChemSusChem* **2009**, *2*, 14–35.
23. R. Luque, *Progress in Heterogeneous Catalysis*, Ed. Dieter Marmaduke, Novapublishers, San Diego, 2008.
24. C. Carrillo-Carrión, S. Cardenas, B. M. Simonet, M. Valcarcel, *Anal. Chem.* **2009**, *81*, 4730–4733.
25. M. Haruta, S. Tsubota, T. Kobayashi, H. Kageyama, M. J. Genet, B. Delmon, *J. Catal.* **1993**, *144*, 175–192.
26. A. Gedanken, *Ultrason. Sonochem.* **2004**, *11*, 47–55.
27. Y. Zhang, C. Erkey, *J. Supercritical Fluids* **2006**, *38*, 252–267.
28. R. Luque, A. M. Balu, J. M. Campelo, C. Gonzalez-Arellano, M. J. Gracia, D. Luna, J. M. Marinas, A. A. Romero, *Mater. Chem. Phys.* **2009**, *17*, 408–413.
29. G. Glaspell, L. Fuoco, M. S. El-Shall, *J. Phys. Chem. B*, **2005**, *109*, 17350–17355.
30. C. Gonzalez-Arellano, K. Yoshida, R. Luque, P. L. Gai, *Green Chem.* **2010**, *12*, 1281–1287
31. R. Luque, J. H. Clark, K. Yoshida, P. L. Gai, *Chem. Commun.* **2009**, 5305–5307.
32. K. Yoshida, C. Gonzalez-Arellano, R. Luque, P. L. Gai, *Appl. Catal. A* **2010**, *379*, 38–44.
33. M. J. Gracia, J. M. Campelo, E. Losada, R. Luque, J. M. Marinas, A. A. Romero, *Org. Biomol. Chem.* **2009**, *7*, 4821–4824.
34. A. M. Balu, A. Pineda, K. Yoshida, J. M. Campelo, P. L. Gai, R. Luque, A. A. Romero, *Chem. Commun.* **2010**, *46*, 7825–7827.
35. C. Gonzalez-Arellano, R. Luque, D. J. Macquarrie, *Chem. Commun.* **2009**, 4581–4583.
36. G. W. Huber, S. Iborra and A. Corma, *Chem. Rev.* **2006**, *106*, 4044–4098.
37. T. Werpy, G. Petersen, Top value added chemicals from biomass, 2004, <http://www1.eere.energy.gov/biomass/pdfs/35523.pdf>.
38. J. J. Bozell, G. R. Petersen, *Green Chem.* **2010**, *12*, 539–554.
39. M. P. Dorado, C. S. K. Lin, A. Koutinas, C. Du., R. Wang, C. Webb, *J. Biotechnol.* **2009**, *143*, 51–59.
40. C. Delhomme, D. Weuster-Botz, F. E. Kühn *Green Chem.* **2009**, *11*, 13–26.
41. R. Luque, C. S. K. Lin, C. Du, D. J. Macquarrie, A. Koutinas, R. Wang, C. Webb, J. H. Clark, *Green Chem.* **2009**, *11*, 193–200.
42. V. Budarin, J. H. Clark, J. J. E. Hardy, R. Luque, K. Milkowski, S. J. Tavener, A. J. Wilson, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, *45*, 3782–3786.
43. http://www.sigmaaldrich.com/catalog/ProductDetail.do?N4=702110|ALDRICH&N5=Product%20No.|BRAND_KEY&F=SPEC.
44. M. Francavilla, P. Trotta, R. Luque, *Biores. Technol.* **2010**, *101*, 4144–4150.
45. R. Luque, M. Francavilla, J. M. Campelo, A. A. Romero, P. Trotta, *Biores. Technol.* **2010**, enviado.
46. R. Luque, *Energy Environ. Sci.* **2010**, *3*, 254–257.
47. A. Demirbas, *Energy Sources A* **2009**, *31*, 1573–1582.
48. J. A. Melero J. Iglesias, G. Morales, *Green Chem.* **2009**, *11*, 1285–1308 y referencias.
49. M. G. Kulkarni, L. Gopinath, L. C. Meher, A. K. Dalai, *Green Chem.* **2006**, *8*, 1056–1062.
50. V. S. Y. Lin, Y. Cai, C. Kern, J. I. Dulebohn, J. A. Nieweg, *PCT Int. Pat. Appl.* **2009**, WO 2009058324 A1 20090507.
51. R. Luque, J. H. Clark, *ChemCatChem* **2010**, DOI: 10.1002/cctc.201000280.