



COMUNICACIÓN TÉCNICA

Intermedios de química fina y materiales renovables a partir de residuos agroindustriales. Ecomateriales

Autor: M. A. Martín Luengo

Institución: ICMM, CSIC

e-mail: mluengo@icmm.csic.es

Otros Autores: M. A. Martín-Luengo¹, M. Yates², M. Ramos³, J. L. Salgado⁴, R. M. Martín Aranda⁵, F. Plou², J. López Sanz⁵, R. Lozano Pirrongelli^{1,2}, E. Sáez Rojo^{1,2}, D. Huerta Arribas^{1,2}, E. Alonso^{1,2,3}, L. González Gil^{1,5}, A. M. Martínez Serrano^{1,3} y E. Ruiz-Hitzky¹.

1. Departamento de Nuevas Arquitecturas, Instituto de Ciencia de Materiales de Madrid, CSIC

2- Departamento de Ingeniería de Procesos, Departamento de Biocatálisis Aplicada, Instituto de Catálisis, CSIC,

3. Laboratorio de Biología Celular Humana, Departamento de Biología Molecular y Centro de Biología Molecular Severo Ochoa, U.A.M.-C.S.I.C. Campus Cantoblanco, Madrid

4. Comité técnico de la AIZCE, Asociación interprofesional de zumos y concentrados de cítricos

5. Dpto. Química Inorgánica y Química Técnica, Universidad Nacional de Educación a Distancia, c/Senda del Rey, 9, 28040 Madrid

RESUMEN

En nuestro grupo estamos trabajando en convertir residuos agroindustriales en intermedios de química fina y materiales con usos diversos, con lo que damos valor añadido a residuos y disminuimos la contaminación que producen. Se presentaran, entre otros, datos de obtención de p-cimeno e hidrogeno renovables, a partir de desechos de producción de zumos y preparación de materiales aptos para ingeniería de tejidos.

Palabras Clave: residuos agroindustriales, valorizacion, materiales renovables, Ecomateriales, hidrogeno, ingenieria de tejidos, renovables, materiales, intermedios de quimica fina

Según el resumen realizado por 1360 expertos de 95 países para el “Millenium Ecosystem Assesment”, durante los últimos 50 años los seres humanos hemos cambiado los ecosistemas más rápida y extensamente que en cualquier periodo comparable en la historia de la humanidad. Desde la revolución industrial se ha logrado un desarrollo sin precedentes, principalmente de los países industrializados, pero ello también ha dado lugar a una contaminación con limites difíciles de imaginar, aunque en mayor o menor grado siempre ha existido una conciencia de la necesidad de disminuir el impacto ambiental y el gasto energético de los procesos industriales, con una fuerte base en los derivados de petróleo, por ejemplo mediante el diseño de procesos catalíticos (1,2).

Un interesante caso es el proceso Fischer-Tropsch de obtención de hidrocarburos y alcoholes para uso en combustibles (Figura 1), que a partir de gas de síntesis (CO e hidrógeno) fue patentado en 1925 y adquirió especial importancia tras las crisis del petróleo en 1973 y 1980 (3).



Figura 1. Esquema del proceso Fischer-Tropsch.

Más aun, la situación actual de escasez progresiva de reservas petrolíferas impulsa la búsqueda de fuentes renovables de materiales y energía, obteniéndose el gas de síntesis derivado de biomasa residual por pirolisis, lo que convierte a estos combustibles así obtenidos en renovables y de CO₂ cero (4).

A finales del siglo XX se acuñó el término “Química Verde” (o sostenible), basado en la necesidad implacable de sustituir procesos químicos tradicionales que utilizan materias primas no renovables (derivados de petróleo) y/o tóxicas, por procesos limpios con materias primas renovables y métodos de activación que optimicen el gasto energético, alcanzando así una reducción drástica de la contaminación ambiental y el impacto negativo sobre la salud, pues como es bien sabido las soluciones a problemas de contaminación medioambiental son cruciales para alcanzar un desarrollo sostenible (5).

En lo referente al gasto energético y su influencia sobre la sostenibilidad, sin duda la utilización de energías renovables, en especial la solar es un punto importante en la carrera por la sostenibilidad, en especial en países como España, gracias a la bondad de nuestro clima mediterráneo (6). Recientemente, nuestro grupo ha trabajado en la disminución del gasto energético y económico de reacciones de síntesis de sustancias de interés farmacéutico (Figura 2), comparando energías alternativas (dieléctrica, sónica y fotónica) con el calentamiento convencional (7).

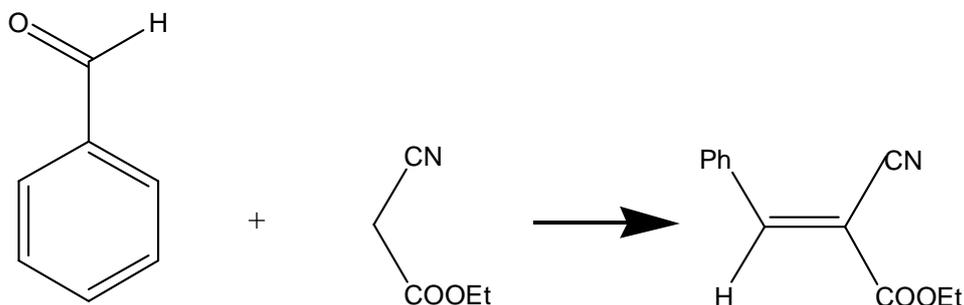


Figura 2. Reacción de condensación de Knoevenagel estudiada con diferentes tipos de activación.

En lo referente a los materiales, una interesante filosofía relacionada con este tema es la denominada “de la cuna a la cuna” sobre la necesidad de todo proceso industrial de dar salida a los desechos que produce, utilizándolos como fuente de materias primas de bajo precio (8). En relación con esto, la industria agroalimentaria española dispone de gran cantidad de cosechas, que lógicamente dan lugar a una enorme cantidad de residuos, con el consiguiente problema medioambiental y el coste añadido de su tratamiento. Sin embargo estos residuos, de bajo o nulo valor, pueden ser considerados como fuente renovable de materias primas, por lo que en este momento a nivel mundial se está apoyando su utilización con una triple vertiente, la de disminuir la contaminación que producen, convertirlos en sustancias de valor añadido y por supuesto, cuando es posible, en materiales de partida renovables (9).

Aunque la reutilización de residuos ha sido un continuo en la historia de la humanidad, en la actualidad el conocimiento acumulado, permite la adaptación de los procesos y los temas a la problemática actual. Así, se reconocen estos procesos de valorización como una solución de gran interés medioambiental, ya que presenta ventajas tanto a corto, como a medio y largo plazo. A corto plazo, se reducen y reciclan y se ajusta la tecnología existente para el área en cuestión, consiguiéndose una reducción de emisiones y riesgo. A medio plazo se desarrollan nuevos y eficientes procesos de producción, se da valor añadido a subproductos y se adquiere una mayor responsabilidad medioambiental y unas ventajas competitivas. A largo plazo se consiguen objetivos y productos innovadores y más limpios y una producción medioambientalmente benigna. Idealmente las industrias llegarán a poder reutilizar sus desechos como materia prima para sus propios procesos o de otras, disminuyendo los gastos energéticos, económicos y medioambientales, siendo la utilización de residuos agroindustriales para darles un valor añadido un tema de la máxima importancia en la actualidad (10).

Otro de los procesos abordados hasta el momento ha sido la utilización de calentamiento dieléctrico para la descomposición de sustancias tóxicas cloradas (p.ej. el insecticida Lindano o gamma hexaclorociclohexano, Figura 3), fuente importante de contaminación persistente, evitando, mediante una delicada selección de las condiciones de tratamiento, la formación de dioxinas (mucho más tóxicas que el contaminante original) que se producen cuando se queman los sólidos que contienen estos tóxicos utilizando las elevadas temperaturas necesarias para descomponerlos mediante calentamiento convencional (11).

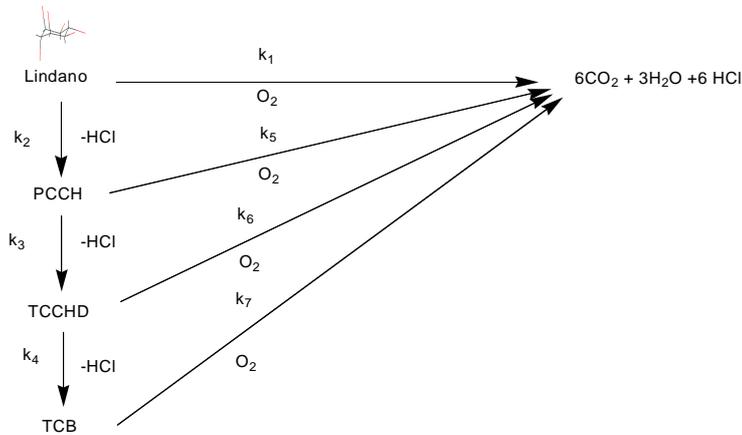


Figura 3. Productos de descomposición de Lindano (PCCH: pentaclorociclohexeno, TCCHD: tetraclorociclohexadieno, TCB: triclorobenceno)

También se ha conseguido obtener catecol e hidroquinona a partir de fenol (Figura 4), en fase acuosa y con H_2O_2 , oxidante “verde” por excelencia, evitando las sustancias oxidantes altamente tóxicas que se emplean en la síntesis convencional, en un proceso con un impacto medioambiental muy bajo comparado con el utilizado convencionalmente para preparar estas sustancias (12). Tanto el catecol como la hidroquinona tienen en sí mismos interesantes propiedades antioxidantes, pesticidas, etc., además de ser precursores de sensores, productos poliméricos y una amplia gama de sustancias de interés farmacológico, actividad antibacteriana, anti fúngica, anti cáncer, etc.,

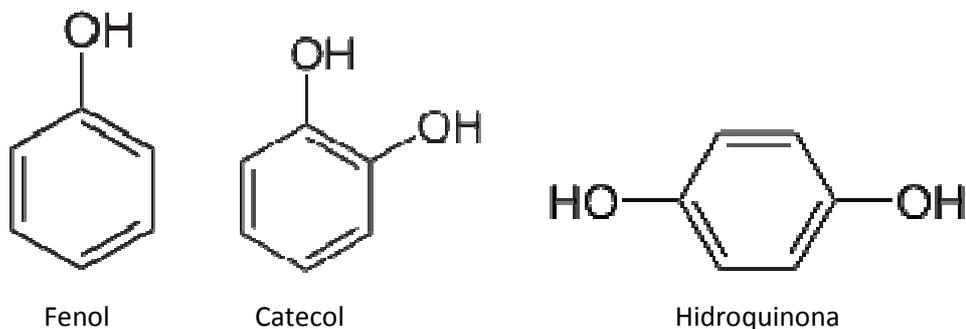


Figura 4. Fenol y productos de hidroxilación en agua con agua oxigenada.

Dentro del uso de materiales de partida renovables líquidos, se ha estudiado la valorización de subproductos de la industria de cítricos, de la que España es el tercer país productor en el mundo (13). Por ejemplo (Figura 5), se ha obtenido p-cimeno e hidrógeno renovables y sostenibles a partir de limoneno (14), un subproducto de bajo coste y toxicidad, evitando su síntesis convencional a partir de derivados de petróleo tóxicos y no renovables (benceno o tolueno), que utiliza catalizadores de paladio o platino

y elevadas presiones de hidrógeno. En la modificación introducida se han preparado catalizadores de hierro (de menor toxicidad que paladio o platino) y se han reducido drásticamente los tiempos de reacción, obteniendo excelentes selectividades y conversiones y convirtiendo esta transformación en un proceso mucho más limpio y económico.

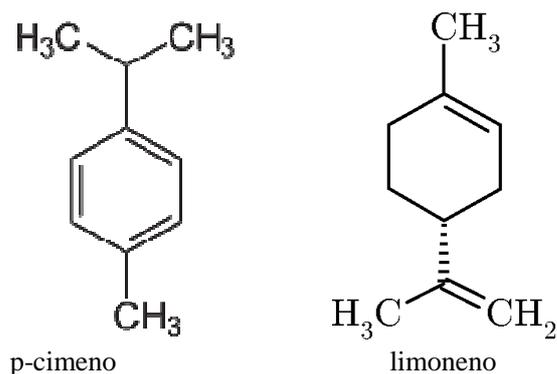


Figura 5. Limoneno y p-cimeno (producto de aromatización controlada).

Profundizando aun más, se han diseñado catalizadores de procedencia renovable preparados a partir de desechos de industria de arroz, para usarlos en la obtención de carvona y carveol (Figura 6), sustancias de valor añadido e importantes intermedios en procesos de química fina, como por ejemplo sustancias farmacéuticas (Figura 7).

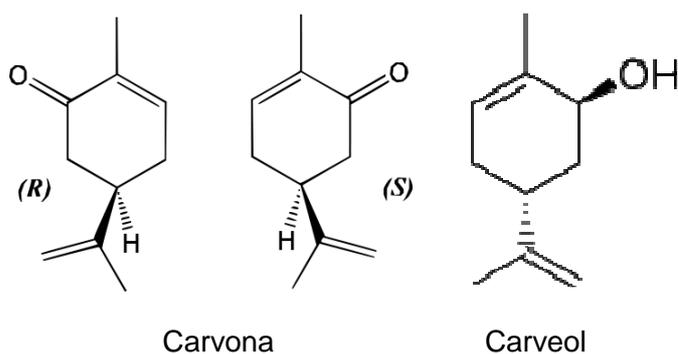


Figura 6. Fórmulas de carvona y carveol, productos de reacción sostenibles, dado el desarrollo de los catalizadores, proceso y materiales de partida.

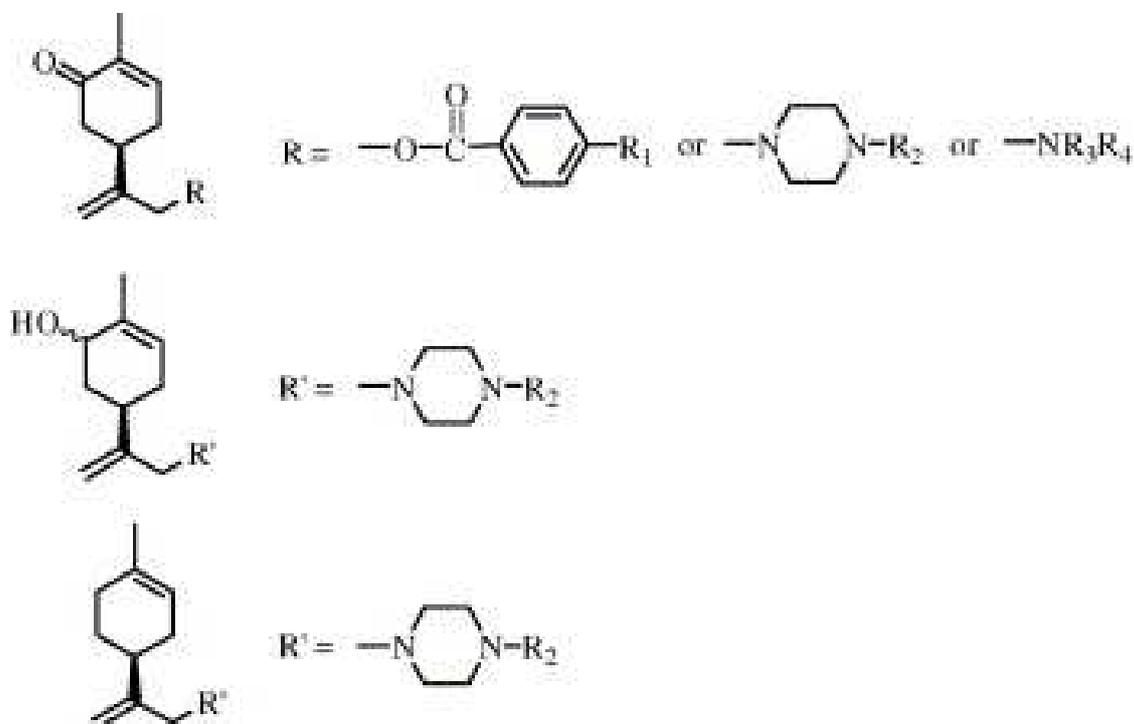


Figura 7 . Drogas anti cáncer derivadas de carvona y limoneno (15).

Los residuos agrícolas se han convertido así en sólidos que pueden ser considerados Ecomateriales, esto es, materiales valiosos preparados a partir de sustancias nacionales (16).

En la actualidad se están desarrollando biomateriales aptos para crecimiento celular utilizando desechos de industrias de preparación de bebidas alcohólicas (17).

Bibliografía

1. M. A. Martín Luengo, J.M.D.Tascón, J.L.García Fierro, J.A.Pajares y L.González Tejuca. *Journal of Catalysis* **71** (1981) 201-205.
2. M. .A. Martín Luengo, J.A.pajares y L.G.Tejuca. *Reac. Kinet. Catal. Let.* **31** (1986) 1-8.
3. P.A. Sermon, M.A.Martin- Luengo, Y. Wang. *Studies in Surface Science and Catalysis*, **75** (1993) 2773-2776.

4. P. Luckow, M.A. Wise, J.J. Dooley, S.H. Kim, *International Journal of Greenhouse Gas Control* **4** (2010) 865-877.
5. P.T. Anastas, J.B. Zimmerman, *Sustainability Sci. and Engineering*, **1** (2006) 11-32.
6. A. Vidal and M. A. Martín-Luengo, *Appl. Catal. B: Env.* **32** (2001) 1-9.
7. "Catálisis Básica sobre soportes minerales: Una contribución a la "Química Verde". E. Perozo Rondon 2008, Tesis doctoral Dir. B. Casal, R. M. Martín Aranda y M.A. Martín Luengo. J. López-Sanz, E. Perozo-Rondón, E. Perez-Mayoral, R. M. Martín-Aranda, B. Casal and M. A. Martín-Luengo ABC-6 World Congress on Catalysis. Genova, mayo 2009.
8. M. Braungart and W. McDonough (2005) "Cradle to cradle", McGraw-Hill.
9. International Biomass valorisation Congress, 20-22 abril 2010, Amsterdam.
10. G. Laufenberg, B. Kunz and M. Nystroem, Transformation of vegetable waste into value added products. *Bioresource Technology* **87** (2003) 167-198.
11. R. Salvador, B. Casal, M. Yates, M. A. Martín-Luengo, E. Ruiz-Hitzky Microwave decomposition of a chlorinated. *Applied Clay Science*, **22** (2002) 103-113.
12. S. Letaief, B. Casal, P. Aranda, M. A. Martín-Luengo, E. Ruiz-Hitzky. *Applied Clay Science*, **22** (2003) 263-277. Y. Yamamoto, H. Kurihara, K. Miyashita, M. Hosokawa *New Biotechnology*, In Press, Corrected Proof, Available online 1 July 2010.
13. J. L. Salgado Comité técnico de la AIZCE, Asociación interprofesional de zumos y concentrados de cítricos de España.
14. M.A. Martín-Luengo, M. Yates, M.J. Martínez Domingo, B. Casal, M. Iglesias, M. Esteban, E. Ruiz-Hitzky, *Appl. Catal. B: Env.* **81** (2008) 218-225. M.A. Martín-Luengo, M. Yates, E. Saez Rojo, D. Huerta Arribas, D. Aguilar, E. Ruiz Hitzky *Appl. Catal. A: Gen.*, In Press, Corrected Proof, Available online 17 August 2010.
15. Jiaojiao Chen, Min Lu, Yongkui Jing, *Jinhua Dong Bioorganic & Medicinal Chemistry*, **14** (2006) 6539-6547.
16. K. Halada. Progress of ecomaterials toward a sustainable society. *Current Opinion in Solid State and Materials Science*, **7** (2003) 209-216.
17. Patente internacional. M. Yates, M. A. Martín-Luengo, M. B. Casal Piga. Preparación y usos de materiales biocompatibles a partir de deshechos: 200803331 8.11.2008 Entidad titular: CSIC.