



AVANCES QUÍMICOS ECOLÓGICOS

Fritz Räuchle y Richard Korswagen
Pontificia Universidad Católica del Perú
Instituto de Estudios Ambientales (IDEA-PUCP)
Apartado 1761 Lima - Perú

RESUMEN

Con este título un poco amplio no se pretende describir íntegramente la Química relevante en la ecología, sino muy modestamente señalar algunos aportes muy recientes de las Químicas básica y aplicada que tendrán impacto en la consecución de una vida y sociedad cada vez más ecológicamente viables.

Se citan tres trabajos recientes de suma importancia.

Las celdas solares serán de compuestos orgánicos, el rodio permitirá la obtención fotónica directa de hidrógeno mediante la energía solar (y no vía electrólisis) y el circonato de lantano posibilitará un mayor rendimiento en los procesos de generación de energía usando "máquinas de calor" convencionales.

INTRODUCCIÓN

La nueva celda solar

Las celdas solares tradicionales son de silicio en su estado amorfo o policristalino, dopado con un elemento del 5º grupo A, p. ej., el fósforo (o arsénico) para obtener el semiconductor "n" o dopado con un elemento del 3er grupo A como el boro (o galio) para la fabricación del equivalente "p".

Generada por la luz incidente, se produce una diferencia de potencial que recorren los electrones en el caso "n" o "huecos positivos" en el caso "p", causando una corriente eléctrica. Este efecto fotovoltaico se ha ido perfeccionando en su magnitud y actualmente el rendimiento fotónico oscila alrededor del 22% en las celdas comerciales, o sea, sólo la quinta parte de la energía de la luz incidente se transforma en electricidad. El resto sufre la menos apreciada conversión fototérmica.

La celda solar novedosa

Las celdas solares tradicionales son entonces de silicio, un elemento de difícil obtención, pero de mucha abundancia en forma combinada en la tierra.

Al recibir energía, sea mediante calor o mediante fotones, el Si libera electrones (su resistencia disminuye al aumentar la temperatura, es decir, es un semiconductor) y se observa un flujo electrónico entre los dos tipos de semiconductores, desde los centros negativos hacia los "huecos positivos".

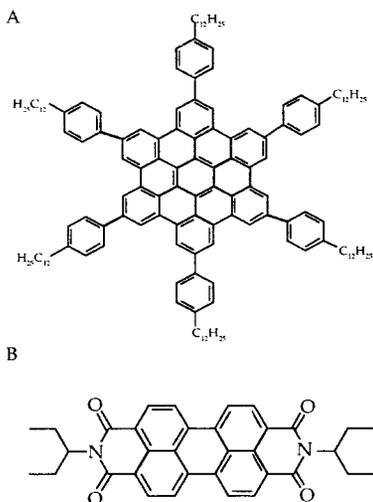
Este fenómeno, la conversión fotovoltaica de la energía solar, se aprovecha para producir directamente, y no mediante el camino de generación de calor, energía eléctrica.

La plusmarca de laboratorio la posee actualmente una combinación de Ga/As ("arseniuro de galio", un sistema que posee también 8 electrones al igual que dos átomos de Si) y está en un rendimiento de 37,5%.

Todas las celdas comerciales acarrean costos muy altos porque los eductos han de ser ultrapuros; como el dopaje se realiza a nivel de ppm, se precisa de un proceso de máximo control en cuanto a impurezas.

Estos costos han sido y son un impedimento para una aplicación masiva.

Entre científicos británicos y alemanes (1) han conseguido ahora materiales orgánicos que pueden ser competitivos con el silicio. Son derivados del perileno y del hexabenzocoroneno.



Fórmulas estructurales del coroneno (A) y perileno sustituidos (B)

El perileno sustituido es la parte negativa del par formado por los dos hidrocarburos, mientras el coroneno, un compuesto benzocondensado en dirección "hacia el grafito", actúa como polo positivo.

Los dos hidrocarburos conducen naturalmente la corriente eléctrica, son resistentes a la luz solar, inclusive a la fracción UV, que normalmente hace desintegrar un plástico, y son relativamente baratos en comparación con el precio del Si puro.

Además poseen una gran ventaja adicional: no son ni rígidos ni quebradizos como el Si (que es como el vidrio) sino flexibles "como un plástico".

Una última gran ventaja consiste en que los dos compuestos orgánicos son solubles en cloroformo (se trabaja en el laboratorio con soluciones de 15 g por litro de disolvente). Esta propiedad permite el hilado de los hidrocarburos, una tecnología que ayuda mucho en su manejo. Se obtienen capas finas, muy regulables en sus dimensiones, por simple evaporación del solvente, por ejemplo.

Pero lo más sorprendente es que el rendimiento luminoso de este par está ya en 37%. Este rendimiento está calculado en base a la luz absorbida, no a la luz total, la incidente.

Si se considera todo el espectro de la luz que llega a la superficie del par, entonces resulta solo el 1,7%.

Sin embargo, hay que recordar que la tecnología fotovoltaica con base en el Si tiene ya unos 50 años de desarrollo, mientras que la de los compuestos orgánicos recién comienza.

Al introducir grupos auxóchromos en una molécula generamos color, o sea absorción de luz visible.

Sabemos que el efecto batocrómico, por ejemplo, desplaza la absorción de un compuesto orgánico hacia longitudes de onda mayor; un enlace doble contribuye en un desplazamiento de 30 nm y un grupo metilo en 5 nm, según la conocida regla de Woodward-Fieser.

En el sentido contrario, el máximo de absorción se mueve hacia longitudes de onda menores, aquí actúa el efecto hipsocrómico.

Mediante una combinación de estos efectos se espera ampliar el espectro de absorción de los dos hidrocarburos para así alcanzar rendimientos mayores en la conversión fotovoltaica.

El coroneno sustituido citado posee la conductividad más alta encontrada en compuestos orgánicos. El máximo voltaje conseguido hasta ahora es de 0,69 V.

El dispositivo de la celda es muy simple: entre dos electrodos se produce por evaporación del disolvente el conjunto entre el perileno y coroneno que en un rearrreglo físico-estructural se autodirecciona (!) de tal forma que permite la buena movilidad de los electrones a través del sistema electrónico π .

Lo interesante es que cualquier superficie, por irregular que sea, puede ser recubierta con el material que promete revolucionar la conversión fotovoltaica de la energía solar, aunque se sabe que hasta la aplicación en la práctica el camino a recorrer será largo.

No olvidemos que nuestro planeta recibe sobre su superficie en treinta minutos la energía que usa la humanidad en un año.

Además, para nuestros fines el sol es inagotable, aunque añadimos, por razones estrictamente científicas, que los astrofísicos calculan el fin de nuestro astro rey dentro de unos $6,5 \times 10^9$ años, cuando colapsará.

La energía eléctrica obtenida a partir de la energía solar por conversión se puede utilizar para la obtención de hidrógeno mediante electrólisis de agua acidificada. La producción de este hidrógeno tiene dos fines: almacenar la energía solar, que de por sí no es almacenable y es relativamente difusa, y servir de combustible ecológico de futuros vehículos entre otros usos.

Un cálculo simple nos dice lo siguiente: el rendimiento de la electrólisis oscila entre 70-72%. La conversión fotovoltaica citada ya, en base al Si, es de 22-25%, entonces summa summarum aprovechamos un 18% de la energía solar incidente sobre la superficie de la celda solar al obtener hidrógeno con electricidad "solar".

Obtención de hidrógeno por fotólisis

Es justamente el bajo rendimiento total del 25% mencionado la razón por la que científicos norteamericanos, Heyduck y Nocera (2),

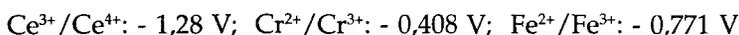
están muy interesados en fotolizar directamente, sin "desvíos", compuestos que poseen hidrógeno.

La meta final es la generación de hidrógeno a partir de agua.

De momento los esfuerzos se concentran en ácidos, como los electrolitos más prometedores

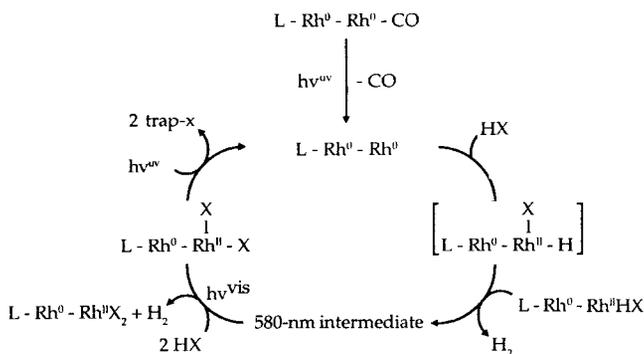
Hasta ahora la liberación de hidrógeno (= reducción del protón) ha sido posible en presencia de ciertos iones como Ce^{3+} , Cr^{2+} o Fe^{2+} , pero en cantidades estequiométricas, lo que equivale a un consumo enorme de estos metales.

Recordamos los potenciales redox de estos tres iones:



Lo novedoso del descubrimiento de Heyduck y Nocera es que en esta fotólisis se trata de una reacción catalítica con rodio que no se ha de regenerar como en los tres casos anteriores.

El mecanismo de la reacción no está detalladamente dilucidado, pero los autores creen que es el siguiente:



Esquema fotocatalítico de un compuesto HX

Esta propuesta es perfectamente plausible, pues guarda similitud con muchos mecanismos de procesos catalíticos cíclicos en los que

intervienen complejos de metales de transición. Así, el primer paso del ciclo es la adición oxidativa de HX a uno de los átomos de Rh (reacción muy común en estos ciclos), seguida de una eliminación reductiva bimolecular (entre dos complejos) de H₂, nueva adición oxidativa de HX y eliminación de H₂, y finalmente una eliminación reductiva de X₂ (como "trap-X", es decir X₂ capturado bajo alguna forma) que regenera el catalizador.

Con este ciclo catalítico estamos en condiciones de obtener el hidrógeno directamente de sus compuestos y no mediante electrólisis, por ejemplo, lo que tiene consecuencias positivas considerables en el rendimiento luminoso.

Cabe señalar que se trata de una reducción bielectrónica, o sea, se liberan dos electrones simultáneamente que permiten la fácil combinación de dos átomos iniciales de hidrógeno, formándose una molécula de hidrógeno. Si fuera una reacción monoelectrónica, la reacción de un hidrógeno *statu nascendi* con otras especies sería la más probable, sufriendo el sistema reacciones del tipo redox no deseadas.

Esta fotólisis abre el camino para dejar de lado nuestro sistema energético tradicional basado en el carbono (combustibles fósiles, como carbón, petróleo y gas natural), lo cual forzosamente termina en la generación del CO₂, que contribuye al efecto invernadero.

Un escudo protector de calor novedoso

Quisiéramos añadir otro logro de la investigación química que también tiene que ver con la solución de problemas energéticos y afines (afección del medio ambiente y la generación de la lluvia ácida por el contenido en azufre del carbón), afines por el aumento de rendimiento de la "máquina térmica" o turbina a gas que opera a temperaturas elevadas.

Se trata de una protección eficaz del calor hasta 1350 °C. Todas las máquinas térmicas desde una locomotora a vapor simple hasta una modernísima turbina a gas obedecen el ciclo termodinámico de Carnot: máquinas de este tipo tienen su rendimiento de potencia definido como el cociente $(T_2 - T_1) : T_2$, siendo T₂ la temperatura absoluta de trabajo (la

podemos llamar temperatura interior del sistema), mientras T_1 es la temperatura ambiental o temperatura exterior absoluta. Por lógica, el rendimiento aumenta a medida que se pueda subir T_2 para así aumentar la diferencia entre las temperaturas. Como no podemos variar grandemente la temperatura ambiental T_1 , los esfuerzos van en dirección de la variación de la T_2 . Así, por ejemplo, sabemos que una locomotora a vapor trabaja mejor en un invierno siberiano que en un verano paraguayo.

La eficacia límite de una turbina convencional que trabaja a una temperatura de 1000°C está en $(1273-298):1273 = 0,77$. La turbina más moderna ahora tendrá una eficacia: $(1523-298): 1523 = 0,87$. Teóricamente sube el rendimiento en un 10%.

Con la nueva protección térmica podemos aislar el sistema interior de una turbina a gas natural, es decir, que la temperatura de la cámara de combustión puede aumentar sensiblemente.

La combinación de circonia (ZrO_2) con circonato de lantano es un aislante térmico (3) que permite una temperatura de trabajo de 1350°C en vez de 1250°C , hasta ahora el tope ingenieril absoluto.

De este material novedoso se emplean películas finas de 150 micrómetros, dos capas alternadas, por encima de la aleación de la cual está hecha la turbina, p.ej., una superaleación a base de níquel con cobalto. La secuencia es aleación – circonia – circonato de lantano. De esta forma se aísla el metal de las condiciones "infernales" de la cámara de combustión, lo cual minimiza la llamada corrosión seca o corrosión a temperatura elevada.

El circonato de lantano posee un punto de fusión de 2300°C , lo cual significa una cómoda reserva frente a la temperatura de trabajo de un poco por encima de 1200°C .

El circonato exhibe un coeficiente de dilatación menor que el del metal base y de la zirconia, evitando de esta manera la deslaminación del escudo protector. Además exhibe una conducción de calor en un 20% menor que el ZrO_2 .

El lector se preguntará entonces por qué intercalar la circonia y no colocar directamente el circonato sobre la aleación metálica. La respuesta es que el dióxido transfiere al sistema de tres fases un óptimo anclaje que a su vez depende de las estructuras reticulares dadas. Recordemos que este principio de colocar "amortiguadores reticulares" se usa hace mucho tiempo en la galvanoplastia, v.g., al cromar acero común (en la fabricación de un parachoque, por ejemplo) también se intercala unas capas finas de Cu y Ni entre el cromo y el acero para suavizar previsibles tensiones reticulares.

Finalmente un comentario ecológico al respecto de lo dicho sobre turbinas: no pretendemos favorecer la combustión del gas natural que es un combustible fósil con fines de generación de energía eléctrica lo cual, insistimos, contribuye al efecto invernadero, sino de utilizar la combustión de biomasa con un rendimiento energético mayor.

BIBLIOGRAFÍA

1. Schmidt-Mende, L.; Fechtenkötter, A.; Müllen, K.; Moons, E.; Friend, R.H.; Mac Kenzie, J.D.; *Science*, vol. 293, Nr. 5532, 1119-1122 (2001).
2. Heyduk, A.F.; Nocera, D.G.; *Science*, 293, Nr. 5535, 1639-1641.
3. *Frankfurter Rundschau* Nr. 175, p. 24, (31/07/01).

