

El laser en la industria química del futuro

Por José Manuel Calzado Puertas

Como todos sabemos: La Química es la ciencia que se ocupa de las transformaciones químicas. Una de las características de las transformaciones químicas es la ganancia o pérdida de una determinada cantidad de energía. Para conocer y controlar una determinada transformación química es indispensable conocer exactamente su energía transferida. Cuando los átomos o las moléculas que contiene un recipiente se excitan adecuadamente, utilizando calor o presiones elevadas, la reacción deseada se producirá en varias etapas con la formación de numerosos subproductos. Para que la reacción transcurra en una dirección concreta, el químico recurre con frecuencia a un catalizador. Puesto que uno de los objetivos básicos de la Química consiste en debilitar o romper unos determinados enlaces químicos, como preludeo de una reacción, cabe pensar en la posibilidad de que la energía necesaria sea aportada en el nivel o frecuencia que resulten más adecuados para conseguir este fin. Este control explícito de los cambios energéticos se está haciendo posible gracias a la utilización del LASER.

Los LASERES son capaces de producir fuentes de energía extremadamente intensas para prácticamente cualquier longitud de onda de las regiones del ultravioleta, visible, infrarrojo o microondas. Las características más importantes del LASER (monocromaticidad y alta intensidad) son ideales para el control de los cambios específicos de energía que provocan o catalizan las reacciones químicas.

Con el fin de poder apreciar el impacto que los LASERES han producido ya en la Química y poder especular sobre el futuro que se

abre ante nosotros en este sentido, es conveniente estudiar más detenidamente la forma en que la energía de las moléculas, los átomos y los electrones resulta afectada por la aportación de la energía LASER. Vamos a ver cómo las limitaciones de la tecnología química convencional se pueden superar o evitar con facilidad mediante un sistema LASER adecuado.

En Química hay dos tipos fundamentales de reacciones: las que transcurren espontáneamente, que no necesitan aporte exterior de energía y por tanto no resultan interesantes para la utilización del sistema LASER; y las, probablemente mayoría de las reacciones químicas de interés industrial en la actualidad y en el futuro, que deben contar con la acción del calor, presión o catalizadores, incluso combinación de ellos. La eficacia con que dichos factores se acoplen a las moléculas reaccionantes determina el rendimiento de la reacción. Por tanto el objetivo va a ser siempre el de comunicar la energía al canal de reacción adecuado, en lugar de hacerlo al azar, con lo que parte de esta energía se pierde en otros posibles canales de reacción. Como el LASER es capaz de suministrar cantidades importantes de energía en una determinada frecuencia, cuyo valor puede corresponder a un canal de reacción en particular, se está convirtiendo en una nueva herramienta de precisión para producir transformaciones químicas.

Una de las propiedades fundamentales de los átomos y las moléculas consiste en que estos cuerpos emiten o absorben energía sólo en cantidades cuantificadas o discretas. Cuando un átomo o una molécula absorbe un cuanto de energía sufre una transformación desde un estado de menor energía hasta otro de mayor energía. Según la energía del cuanto el salto será grande o pequeño y afectará de forma diferente a la molécula. Así: la absorción de un cuanto de energía correspondiente a radiaciones del visible o del ultravioleta se traducen en la elevación de un electrón a un nivel superior; si la absorción del cuanto es de radiación infrarroja altera los niveles energéticos del sistema representado por los átomos de la molécula. En consecuencia, resulta evidente que una fuente LASER puede suministrar a la molécula una cantidad de energía perfectamente cuantificada, dando lugar a una transición específica desde un estado energético determinado (en general fundamental o no excitado) hasta un estado energético superior.

El conocimiento detallado de los niveles energéticos es absoluta-

mente ineludible para proceder a la utilización del LASER con el fin de producir la excitación de determinados estados energéticos para producir o provocar una determinada reacción química. Con anterioridad a la introducción del LASER, la única opción de la que disponía el químico para proporcionar energía a una reacción química consistía en usar una fuente de calor convencional; estas fuentes excitan de una manera indiscriminada y simultánea todos los estados vibracionales de la molécula. Evidentemente las fuentes convencionales de calor y luz pueden ser en cierto modo controladas haciendo que la radiación que emiten pasen a través de sistemas capaces de seleccionar determinadas longitudes de ondas; no obstante este resultado se obtiene a costa de perder la mayor parte de la energía que puede proporcionar un LASER en cualquier intervalo de frecuencia es millones e incluso billones de veces más intensos que el que proporciona cualquier otra fuente de energía convencional aunque utilicemos filtros. Hoy se tienen ya, LASER capaces, en laboratorios y con un tamaño pequeño, de emitir muchos más fotones por unidad de superficie de su haz que los que emite el Sol también por unidad de superficie para una misma longitud de onda.

A raíz de lo que acabamos de exponer, se podría sacar la impresión de que el LASER es capaz de satisfacer todos los sueños de los químicos, proporcionándoles el medio de excitar selectivamente a los reaccionantes, según sus deseos, y controlar una reacción en la forma apropiada para evitar la formación de subproductos. En la práctica sin embargo, la química del LASER resulta afectada frecuentemente por ciertas restricciones que deben superarse antes de que el LASER sea realidad.

Un átomo puede, o una molécula, absorber radiación sólo en forma de cuantos discretos, y puede hacerlo así sólo para aquellos estados energéticos que permite la Mecánica Cuántica. Las absorciones secuenciales de fotones pueden llevar a un átomo o molécula hasta niveles energéticos muy elevados. En última instancia, la energía provocará la extracción de uno o más electrones del átomo, con lo que llevamos al átomo al estado de ión. De una forma análoga una molécula puede disociarse en fragmentos o incluso sus átomos constituyentes. Si observamos este fenómeno desde el prisma de la Mecánica Cuántica podemos considerar que la ionización y la disociación conducen a un estado en el

que existen niveles continuos de energía en lugar de los niveles discretos convencionalmente admitidos.

Por tanto la cuestión que debe plantearse el químico que trabaja con el LASER es ¿Qué sucede con el exceso de energía que ha sido depositado selectivamente por el LASER en un átomo o molécula durante el intervalo de tiempo que transcurre hasta que la reacción se lleva a cabo? ya que en el caso de que la energía se disipa con excesiva rapidez por canales de reacción secundarios, la reacción principal no se llevaría a cabo o si se produce, su velocidad será muy lenta.

Un átomo o una molécula puede perder su excitación a través de diferentes mecanismos. Puede producirse una reemisión de un fotón con la misma energía que la del fotón absorbido originariamente, con lo que volvemos a los estados iniciales de los reactivos. También pueden liberarse de esa energía adicional por choques con otras moléculas o átomos vecinos.

Podemos concebir tres formas de llevar a cabo una experiencia LASER. En la primera de ellas, la reacción en cuestión transcurre en un tiempo menor o igual que el tiempo necesario para que se produzca la transferencia de energía de vibración desde el estado vibracional excitado inicialmente hasta cualquier otro estado de vibración de la molécula. En el segundo tipo de experiencia, la reacción transcurre a lo largo de un tiempo considerablemente mayor compatible con el tiempo que dura la transferencia de energía desde el estado de vibración inicial hasta los estados rotacionales y traslacionales de energía menor. El tercer tipo de experiencia reviste una importancia enorme, ya que se refiere a la disociación molecular que tiene lugar antes de que se produzca cualquier degradación de energía debido a choques moleculares. Bajo estas condiciones, la energía del LASER se utiliza en su totalidad y de una forma selectiva para provocar sólo las reacciones deseadas.

Las reacciones del primer tipo, resultan particularmente adecuadas a la activación con LASER, ya que resulta excitado de una forma preferente un canal de reacción único. En el segundo tipo de reacción, no cabe esperar un alto grado de selectividad; este segundo tipo de experiencia se puede considerar básicamente de calentamiento, ya que la reacción no depende de un estado de vibración específico sino más bien de todos los estados de vibración de alta energía. Este efecto podríamos conseguirlo por un calentamiento convencional. La diferen-

cia la encontramos en el tiempo empleado para conseguir la excitación total; si utilizamos un LASER podemos reducir el tiempo a un microsegundo, mientras que si utilizamos un método convencional el tiempo mínimo rondará el segundo, y esta diferencia es importante ya que cuanto más corto sea el tiempo que transcurre a lo largo de la reacción, más fácil es eliminar los canales secundarios de reacción.

Vamos a considerar ahora los dos tipos de reacciones cuyo estudio resulta ventajoso en fase gaseosa: las reacciones monomoleculares y las reacciones bimoleculares. Los dos tipos de reacción nos llevan a las dos formas diferentes de actuación del LASER en Química: la inducción y la catálisis. Al hablar de la inducción de una reacción por el LASER, nos referimos no sólo al hecho de que provoca la realización de la reacción, sino que además suministra toda la energía termodinámicamente necesaria para llevar a cabo la reacción. Se dice, en cambio, que una reacción está catalizada por un LASER, si este proporciona sólo la energía inicial, tras de lo cual la reacción transcurre por sí misma, sin necesidad de aporte exterior de energía. Las reacciones catalizadas, al no hacer uso del LASER como fuente de energía, son mucho más fáciles de estudiar. Las reacciones inducidas por LASER en cambio, son únicas; y no pueden reproducirse por métodos convencionales de aporte de energía.

Generalmente las reacciones monomoleculares, exigen un elevado aporte inicial de energía, por lo que se les clasifica más bien, como reacciones inducidas por LASER. Las reacciones bimoleculares, las podemos englobar en los dos tipos a la vez. Como todos sabemos para que toda reacción se produzca, debe pasar primero el reactivo (si es monomolecular) o los reactivos (si la reacción es bimolecular) por un estado intermedio de máxima energía llamado: estado de complejo activado. Este estado de transición representa una configuración crítica. Para muchas reacciones de interés nos gustaría saber si el estado de transición al que se llega a través de una excitación con LASER es idéntico al alcanzado por medios convencionales. La respuesta no está aún muy clara, debido a la poca información que sobre reacciones inducidas por LASER se tienen hoy en día.

En estos últimos años se ha dedicado gran atención a las reacciones monomoleculares inducidas por LASERES infrarrojos. El aspecto más interesante de este problema estriba en el hecho de que la

energía que transporta un fotón infrarrojo individual es insuficiente para disociar una molécula que se encuentre en su estado fundamental.

Hoy día se sabe que la absorción de un sólo fotón infrarrojo sólo permite que la molécula suba una pequeña cantidad en lo que a su energía se refiere. Por lo tanto para conseguir la disociación de la molécula se deben absorber varios fotones de la gama del infrarrojo de una manera o forma consecutiva. Este efecto de elevación de energía de la molécula se puede conseguir también si en lugar de utilizar fotones infrarrojos utilizamos fotones de luz visible o del ultravioleta, mucho más energéticos, con lo que con menos fotones y menos tiempo conseguimos el mismo efecto. La mayor parte del trabajo que se ha llevado a cabo hasta ahora se refieren al estudio de las reacciones inducidas o catalizadas por LASER en procesos de excitaciones multifotónicas (absorción de varios fotones consecutivos) con luz en la gama del infrarrojo. Entre las diferentes razones que justifican la realización de dichos estudios cabe destacar fundamentalmente dos. La primera se refiere a la fácil disponibilidad de LASER de infrarrojos de alta potencia y fácil regulación y control; así tenemos que el LASER de dióxido de carbono, el más utilizado en la industria hoy día, es capaz de suministrar un mol de fotones ($6,023 \times 10^{23}$ fotones) a un coste final de unos cuantos centavos de dólar. La segunda razón estriba en la necesidad de investigar el papel que desempeñan los estados excitados de vibración de alta energía en la realización de las reacciones químicas incógnita ésta que no ha sido posible desvelar a lo largo de varias décadas.

El estudio de gran cantidad de reacciones por procesos de inducción o catálisis con LASER han dejado a la luz algunos problemas que solucionar, principalmente, debido a que las reacciones de este tipo transcurren en fracciones de tiempo del orden de microsegundos, tales como las vibraciones de los enlaces, las colisiones moleculares y la distribución de energía en el seno de las moléculas que sufren una disociación con o sin que tengan lugar choques con otras moléculas. No obstante, la síntesis de especies químicas con ayuda del LASER, en pequeños volúmenes, es ya una realidad. En la actualidad se han conseguido preparar ciertos compuestos que, a nivel de los métodos usuales de detección, parecen estar totalmente exentos de subproductos. Incluso algunos productos, difíciles de aislar por métodos convencionales, han sido separados con éxito con la utilización del LASER.

El principal obstáculo que presenta la introducción a gran escala del LASER en la industria química es de orden económico. Hoy día los fotones producidos por un LASER son considerablemente más caros que los que llegan a la reacción por medios convencionales, como son las corrientes de vapor o los que proceden de la combustión de combustibles fósiles. Los LASERES comerciales de dióxido de carbono operan en el infrarrojo con una eficiencia del orden de 5×10^{19} fotones por cada impulso de un microsegundo, por lo que necesitan unos diez mil impulsos para producir un mol de fotones, si la reacción se produce gracias a la acción del LASER, el coste energético será aproximadamente de algunos centavos por varias decenas de gramos del producto. Evidentemente las primeras aplicaciones de este método consistirán en la preparación de productos químicos especiales, farmacéuticos, catalizadores, isótopos raros y en general sustancias cuyo coste supera ampliamente el valor de algunos dólares por kilo.

Por otra parte, cuando el LASER se utiliza como catalizador, en cuyo rol proporciona gran cantidad de moles de producto por mol de fotones, el aspecto económico resulta aún mucho más atractivo. El problema está en encontrar reacciones que se puedan producir con relativa facilidad por encima de la energía umbral necesaria para la formación de un estado excitado que a continuación inicie una reacción en cadena. Estas reacciones se utilizan en la preparación de muchos productos industriales y sólo requieren pequeñas cantidades de catalizador por mol de producto.

Además de los dos mecanismos ya mencionados, en los que interviene el LASER; hay un tercero. El fenómeno en cuestión se conoce desde los primeros estudios del LASER, aunque no se le concedió ninguna importancia; hoy esa postura ha sido reconsiderada. El proceso al que nos estamos refiriendo se le conoce como ruptura óptica o ruptura dieléctrica. El impulso de un LASER extremadamente intenso produce un campo eléctrico alterno muy fuerte. Cuando la intensidad de este campo supera el millón de voltios por centímetros, el gas presente se convierte en un plasma, en el cual todos los electrones son extraídos de sus átomos o moléculas. Bajo estas condiciones, los fotones de un LASER infrarrojo o de radiación visible pueden interaccionar con una molécula aunque su frecuencia no se corresponda con las frecuencias específicas de absorción de dicha molécula y pueden dar lugar a una

reacción relativamente específica a través de un proceso de ruptura. Las reacciones producidas por la acción de dichos campos eléctricos intensos, que interaccionan con la molécula como un todo, son similares a las reacciones químicas que se producen mediante temperaturas muy elevadas, y que tienen lugar en una escala de tiempo del orden de un microsegundo.

Los resultados encontrados en diferentes estudios han demostrado que la ruptura óptica que se produce en el campo intenso de un LASER de dióxido de carbono consiste en una reacción en cadena conocida como ionización en avalancha. Este mecanismo exige la presencia de un pequeño número inicial de electrones. Al sufrir dichos electrones una aceleración en el campo del LASER, inician una avalancha que culmina en una chispa de plasma ionizado. Los pocos electrones iniciales se pueden suministrar mediante partículas de polvo, rayos cósmicos o incluso a través de las mismas ventanas del recipiente de reacción.

Cualesquiera que sean las características precisas de este mecanismo de reacción, podemos afirmar que la ruptura inducida por el LASER se puede llevar a cabo en principio con cualquier especie molecular capaz de ser llevada al estado gaseoso. Esto significa que las reacciones químicas inducidas por el LASER se pueden estudiar para muchas sustancias que carecen de estados energéticos capaces de absorber fotones con longitudes de onda específicas disponibles en los LASERES. Evidentemente, se hace necesario proceder a un estudio caso por caso con el fin de determinar si la ruptura inducida por el LASER resulta ventajosa o no respecto a la aplicación directa del calor o de simples descargas eléctricas continuas. Sin embargo, algunos estudios han demostrado que la ruptura inducida por el LASER es capaz de proporcionar ciertos productos específicos que resultan más difíciles de obtener recurriendo a otros métodos de excitación.

Por otra parte, las reacciones inducidas por una ruptura dieléctrica producida por un LASER pueden ofrecer ciertas ventajas económicas con las reacciones de excitación específicas. La eficiencia de las reacciones de este último tipo resulta ser máxima cuando los reactivos gaseosos están sometidos a baja presión. Esto produce una seria limitación en relación con los volúmenes de producto que se pueden obtener. Pero si esta ruptura dieléctrica está inducida por un LASER permite que los gases reaccionantes estén a presiones muy elevadas, con lo que

el rendimiento se hace mucho mayor. Como a esto hay que añadir la posibilidad de que la reacción se pueda producir en cadena, las perspectivas económicas resultan ser aún mayores. Ultimamente se ha comprobado que las rupturas ópticas, inducidas por el LASER se pueden aplicar también a la preparación de sólidos finamente divididos.

Varias ramas de la industria química estudiando con gran atención las aplicaciones del LASER a los procesos comerciales. Los éxitos conseguidos a escala de laboratorio mediante el LASER en la separación de isótopos, la separación química, síntesis química y la extracción de sustancias trazas de corrientes gaseosas a las que se exige un grado de pureza muy elevado, exigen un esfuerzo muy considerable en el aspecto de desarrollo.

El motivo por el cual los LASERES no han producido un impacto aún mayor en la industria química es puramente económico. Sin embargo, la tecnología del LASER sigue progresando de forma continua y muy positiva, consiguiendo que los costes de los dispositivos utilizados disminuyan en términos relativos a medida que aumenta su eficacia. En la actualidad los costes son ya competitivos para el caso de productos farmacéuticos y otros productos químicos delicados. Es más que probable que en unos años asistamos a un gran avance y desarrollo de los rayos LASER en el campo de la Química Industrial.