

QUÍMICA SOSTENIBLE

PROYECTO EDITORIAL
BIBLIOTECA DE QUÍMICAS

Director:

Carlos Seoane Prado

Catedrático de Química Orgánica
Universidad Complutense de Madrid



Queda prohibida, salvo excepción prevista en la ley, cualquier forma de reproducción, distribución, comunicación pública y transformación de esta obra sin contar con autorización de los titulares de la propiedad intelectual. La infracción de los

derechos mencionados puede ser constitutiva de delito contra la propiedad intelectual (arts. 270 y sigs. Código Penal). El Centro Español de Derechos Reprográficos (www.cedro.org) vela por el respeto de los citados derechos.

QUÍMICA SOSTENIBLE

Ramón Mestres



EDITORIAL
SINTESIS

Consulte nuestra página web: www.sintesis.com
En ella encontrará el catálogo completo y comentado

© Ramón Mestres

© EDITORIAL SÍNTESIS, S. A.
Vallehermoso, 34 - 28015 Madrid
Teléf.: 91 593 20 98
<http://www.sintesis.com>

ISBN: 978-84-975678-6-2
Depósito Legal: M. 43.972-2011

Impreso en España - Printed in Spain

Reservados todos los derechos. Está prohibido, bajo las sanciones penales y el resarcimiento civil previstos en las leyes, reproducir, registrar o transmitir esta publicación, íntegra o parcialmente, por cualquier sistema de recuperación y por cualquier medio, sea mecánico, electrónico, magnético, electroóptico, por fotocopia o por cualquier otro, sin la autorización previa por escrito de Editorial Síntesis, S. A.

ÍNDICE

PRÓLOGO	13
INTRODUCCIÓN	15
1. NATURALEZA Y FINES DE LA QUÍMICA SOSTENIBLE	17
1.1. Introducción.....	18
1.2. Finalidad de la Química Sostenible	20
1.3. Campos de aplicación de la Química Sostenible	22
1.4. Objetivos globales de la Química Sostenible	25
1.5. Materiales fósiles y generación de dióxido de carbono	25
1.5.1. Reducción del consumo energético	25
1.5.2. Fuentes alternativas de energía	26
1.5.3. Empleo de la biomasa	26
1.5.4. Descarbonización de combustibles	27
1.6. El proceso químico y sus productos	28
1.6.1. Materiales de partida fósiles y escasos	29
1.6.2. Generación de productos contaminantes y peligrosos	29
1.6.3. Disolventes	30
1.6.4. Reactivos peligrosos	31
1.7. Efectos nocivos de los productos químicos	32
1.8. Los “12 Principios” y las estrategias de la Química Sostenible	34
1.9. Ingeniería Química Sostenible	34
1.10. Perspectiva	36
Cuestiones	37
Bibliografía	37
2. EL PROCESO QUÍMICO COMO ORIGEN DE CONTAMINACIÓN	39
2.1. Productos secundarios y concomitantes	40
2.2. Generación de productos secundarios	43

2.2.1. Número de pasos	44
2.2.2. Selectividad	45
2.2.3. Selectividad y reactividad	54
2.2.4. Selectividad y condiciones de reacción	57
2.2.5. Selectividad y escalado a planta	59
2.3. Eficiencia del proceso. Productos concomitantes	60
2.3.1. Economía atómica	60
2.3.2. Porcentaje de conversión	62
2.4. Proceso químico y energía	64
2.4.1. Temperatura y constante de equilibrio	64
2.4.2. Temperatura y velocidad de reacción	65
2.4.3. Aprovechamiento de la energía química	66
2.5. Perspectiva	67
Cuestiones	67
Bibliografía	68
3. EL PROCESO QUÍMICO COMO ORIGEN DE RIESGOS	69
3.1. Peligrosidad de la reacción	70
3.2. Intensificación del proceso	72
3.3. Sustitución	73
3.4. Atenuación y limitación	77
3.5. Perspectiva	78
Cuestiones	79
Bibliografía	79
4. FUENTES RENOVABLES DE COMBUSTIBLES Y DE PRODUCTOS QUÍMICOS	81
4.1. El ciclo del carbono	82
4.2. Fuentes de las materias carbonadas	83
4.3. Biorrefinerías	84
4.4. Materiales a partir de la biomasa	90
4.5. Productos químicos a partir de la biomasa	90
4.6. Combustibles a partir de la biomasa	93
4.6.1. Biogasóleo	94
4.6.2. Etanol	95
4.6.3. Tratamientos termoquímicos	97
4.6.4. Fermentación anaeróbica	98
4.7. Reciclado de los plásticos	98
4.7.1. Reciclado mecánico	99
4.7.2. Reciclado químico	100
4.8. Perspectiva	102
Cuestiones	103
Bibliografía	103

5. DISOLVENTES	105
5.1. Introducción	106
5.2. Los disolventes en el proceso químico	106
5.2.1. Utilidad de los disolventes en el proceso químico	106
5.2.2. Inconvenientes de los disolventes en el proceso químico	107
5.3. Estructura y propiedades de los disolventes	111
5.3.1. Clasificación de los disolventes	111
5.3.2. Solubilidades	113
5.3.3. Disolventes y reactividad	116
5.3.4. La elección del disolvente	117
5.4. Nuevos disolventes orgánicos de fuentes renovables	118
5.5. El agua como disolvente	119
5.5.1. Agua a temperaturas moderadas	121
5.5.2. Agua en condiciones subcríticas	124
5.6. Reacciones sin disolvente	125
5.7. Líquidos iónicos	128
5.7.1. Estructura y propiedades de los líquidos iónicos	129
5.7.2. Riesgos de los líquidos iónicos	133
5.7.3. Aplicaciones de los líquidos iónicos	134
5.8. Disolventes perfluorados	134
5.9. Fluidos en estado supercrítico	136
5.9.1. Dióxido de carbono supercrítico	138
5.9.2. Agua supercrítica	139
5.10. Líquidos expandidos por gases	140
5.11. Perspectiva	143
Cuestiones	144
Bibliografía	144
6. MÉTODOS CATALÍTICOS	145
6.1. Catalizadores	146
6.1.1. Clases de catalizadores	147
6.1.2. Actividad del catalizador	148
6.1.3. Catalizadores y velocidad de reacción	149
6.1.4. Catalizadores y selectividad	150
6.2. Catálisis homogénea y heterogénea	154
6.2.1. Catalizadores homogéneos	155
6.2.2. Catalizadores heterogéneos	156
6.2.3. Catalizadores soportados	160
6.3. Catálisis ácida	163
6.3.1. Catalizadores ácidos sólidos	164
6.3.2. Procesos industriales con catalizadores ácidos sólidos	165
6.4. Catálisis básica	170
6.5. Hidrogenación catalítica	170
6.5.1. Hidrogenación con catálisis heterogénea	171

6.5.2. Hidrogenación con catálisis homogénea	173
6.5.3. Hidroformilación y procesos relacionados	174
6.6. Oxidaciones catalíticas	176
6.6.1. Los oxidantes	177
6.6.2. La epoxidación de los alquenos	179
6.6.3. La hidroxilación de los alquenos	183
6.6.4. El proceso Wacker y procesos relacionados	183
6.6.5. La oxidación de alcoholes	186
6.7. Reacciones catalíticas de formación de enlace C-C	188
6.7.1. La metátesis olefínica	188
6.7.2. La reacción de Heck y otras relacionadas	191
6.8. Organocatalizadores	192
6.9. Perspectiva	195
Cuestiones	196
Bibliografía	196
7. BIOCATÁLISIS	197
7.1. Fermentaciones, biotransformaciones, enzimas	198
7.2. Fundamentos de biocatálisis	203
7.2.1. Clases de enzimas	204
7.2.2. Coenzimas y cofactores	205
7.3. Aspectos cinéticos	206
7.3.1. Ecuación de Michaelis-Menden	207
7.3.2. Inhibición enzimática	208
7.4. Selectividad enzimática	209
7.4.1. Resolución enzimática de racémicos	211
7.4.2. Enantioselectividad facial	216
7.4.3. Desimetrización de grupos enantiotópicos	218
7.5. Metodologías experimentales	218
7.5.1. Inmovilización de enzimas	219
7.5.2. Disolventes orgánicos	220
7.6. Aplicaciones industriales	223
7.7. Perspectiva	229
Cuestiones	230
Bibliografía	230
8. ACTIVACIÓN SELECTIVA POR MICROONDAS	231
8.1. Microondas	232
8.2. Fundamento de la calefacción por microondas	234
8.3. Técnicas de los equipos de microondas	238
8.3.1. Medidas de seguridad	240
8.4. Técnicas químicas	241
8.4.1. Reactores	241
8.4.2. Reacciones a presión	242

8.4.3. Reacciones sin disolvente	242
8.4.4. Reacciones en agua	243
8.4.5. Reacciones en líquidos iónicos y en disolventes perfluorados	244
8.4.6. Empleo de sensibilizadores	244
8.4.7. Sinergia con otras formas de activación selectiva	245
8.5. Aplicaciones en síntesis orgánica	245
8.6. Otras aplicaciones de las microondas	249
8.7. Perspectiva	249
Cuestiones	250
Bibliografía	250
9. ACTIVACIÓN SELECTIVA POR SONICACIÓN	251
9.1. Sonoquímica	252
9.2. Fundamentos	253
9.3. Equipamiento	256
9.4. Aplicaciones en síntesis	258
9.5. Aplicaciones de la sonicación en la preparación de materiales	262
9.6. Perspectiva	263
Cuestiones	263
Bibliografía	264
10. ACTIVACIÓN SELECTIVA. ELECTROQUÍMICA	265
10.1. Electroquímica en la industria	266
10.2. Fundamentos	267
10.3. Aspectos prácticos	268
10.4. Conversiones electroquímicas de compuestos orgánicos	269
10.5. Perspectiva	278
Cuestiones	279
Bibliografía	279
11. ACTIVACIÓN SELECTIVA. FOTOQUÍMICA	281
11.1. Introducción	282
11.2. Principios básicos de fotoquímica	283
11.2.1. Excitación directa de la molécula	284
11.2.2. Activación por sensibilización	286
11.2.3. Rendimiento cuántico	287
11.3. Aspectos prácticos	287
11.4. Reacciones fotoquímicas	288
11.4.1. Fotólisis. Reacciones radicalarias	288
11.4.2. Reducción	289
11.4.3. Reacciones pericíclicas	291
11.4.4. Sustitución aromática	293
11.4.5. Fotocatálisis	295

11.4.6. Oxigenaciones	297
11.5. Perspectiva	299
Cuestiones	300
Bibliografía	300
12. EFECTOS NOCIVOS DE LAS SUSTANCIAS QUÍMICAS. CONTAMINACIÓN	301
12.1. Efectos nocivos de las sustancias sintéticas	302
12.2. Peligrosidad de las sustancias	303
12.3. Productos industriales contaminantes	306
12.4. Difusión en el ambiente	310
12.5. Transformación ambiental	317
12.5.1. Agentes y transformaciones ambientales	317
12.5.2. Oxidaciones y reducciones ambientales	320
12.6. Degradación de clases de contaminantes	322
12.6.1. Degradación de los hidrocarburos	322
12.6.2. Degradaciones de los compuestos halogenados	326
12.6.3. Degradación de funciones oxigenadas y nitrogenadas	330
12.7. Perspectiva	333
Cuestiones	333
Bibliografía	334
13. EFECTOS NOCIVOS DE LAS SUSTANCIAS QUÍMICAS. TOXICIDAD	335
13.1. Intoxicación	336
13.2. Relaciones dosis-respuesta	340
13.3. Potencial tóxico de los compuestos orgánicos	342
13.4. Perspectiva	349
Cuestiones	349
Bibliografía	350
14. MEJORES PRODUCTOS	351
14.1. Introducción	352
14.2. Relaciones cuantitativas estructura-actividad	353
14.3. Sustancias menos tóxicas	355
14.3.1. Menor toxicidad por reducción de la absorción	355
14.3.2. Menor toxicidad por interferencia en los mecanismos de toxicidad	355
14.4. Plásticos biodegradables	358
14.5. Control de plagas de insectos	363
14.6. Perspectiva	366
Cuestiones	366
Bibliografía	366

15. ESTIMACIONES DE SOSTENIBILIDAD	367
15.1. Sostenibilidad e impacto ambiental	368
15.2. Sostenibilidad de procesos	369
15.3. Análisis del ciclo de vida	373
15.4. Perspectiva	376
Cuestiones	377
Bibliografía	378