



industriales
etsii

Escuela Técnica
Superior
de Ingeniería
Industrial

UNIVERSIDAD POLITÉCNICA DE CARTAGENA

Escuela Técnica Superior de Ingeniería Industrial

Fluidos supercríticos y líquidos iónicos: ventajas y aplicaciones a bajo impacto ambiental

TRABAJO FIN DE MASTER

Master en Ingeniería Ambiental y de Procesos Sostenibles

Autor: Roberto Barberio
Director: José Manuel Moreno Angosto
Codirector: Joaquin Angel Maria Juan Aguera



Universidad
Politécnica
de Cartagena

CURSO 2018/2019

Índice

1. Objetivo de la tesis	4
1.1 ¿Qué es la Química Verde?	5
1.2 Los 12 principios de la Química Verde	6
2. Líquidos iónicos.....	7
2.1 Efecto del anión y del catión	8
2.2 Síntesis Verde.....	9
2.3 Líquidos iónicos como medios de reacción verdes	10
2.4 Proceso BASIL	10
2.5 Proceso DIFASOL	11
2.6 Poder disolvente	13
2.7 Polaridad	13
2.8 Minimización de residuos	16
3. Fluidos supercríticos.....	17
3.1 Notas históricas	18
3.2 Generalidades	18
3.3 El CO ₂ supercrítico.....	22
3.4 Agua supercrítica.....	24
3.5 SCWO - Oxidación por agua supercrítica	25
3.6 Inertización de residuos que contengan amianto con SCWO	26
4. Los proyectos “Cluster” en la química verde	28
4.1 Ejemplos de clusters que utilizan disolventes verdes.....	29
5. Conclusiones	36
6. Bibliografía	37

1. Objetivo de la tesis

La utilización de la tecnología de fluidos supercríticos en la industria química está despertando un gran interés por sus importantes ventajas, entre las que destaca la no generación de efluentes orgánicos ni acuosos, evitando tratamientos y gestiones de residuos posteriores. Por otro lado, los líquidos iónicos presentan una gran utilidad como disolventes, a la vez que han dado excepcionales resultados en otras aplicaciones donde constituyen un nuevo medio para las reacciones químicas. Todas sus aplicaciones están basadas en sus propiedades únicas entre las que destacan su presión de vapor prácticamente nula y una alta estabilidad química y térmica que permite su reutilización.

La implementación de nuevos procesos ambientalmente sostenibles debe ser el objetivo principal de las actividades químicas modernas. La búsqueda de nuevos disolventes en los que se puedan obtener procesos eficientes y selectivos, incluidos los industriales, es un excelente candidato para este fin.

El desarrollo de nuevos procesos químicos ambientalmente sostenibles es uno de los principales problemas en la industria química[1]. Un curso de acción útil para lograr procesos sostenibles se obtiene siguiendo los doce principios de la “Química Verde”. De hecho, la consecución de nuevos y atractivos procesos industriales pasa por la posibilidad de minimizar los residuos de los propios procesos. En particular, hay que recordar que el uso de disolventes moleculares volátiles, VOCs, es probablemente la mayor fuente de residuos tanto en la industria química fina como en la farmacéutica.

Volviendo a los doce principios de la "Química Verde", también debemos recordar que *"Catalytic reagents (as selective as possible) are superior to stoichiometric ones"* es decir, las reacciones catalíticas selectivas, si es posible separar eficientemente los productos y reutilizar el catalizador en varios ciclos de reacción, son sin duda las que mejor cumplen los requisitos de la química sostenible. En este sentido, muchos trabajos recientes han aparecido en la literatura sobre el uso de sistemas bifásicos donde los reactivos y productos se disuelven en una fase y el catalizador se relega a la otra fase. Al final de la reacción, por lo tanto, la simple separación de las fases permite tanto la purificación de los productos como el reciclaje del catalizador. Estos procedimientos se basan generalmente en el uso de un par de disolventes orgánicos acuosos, lo que significa, sin embargo, que a nivel industrial se utilizan grandes cantidades de VOCs. Sobre la base de lo anterior, está claro por qué existe recientemente un gran interés en el desarrollo de sistemas catalíticos eficientes y selectivos que funcionen en medios de reacción con un impacto medioambiental bajo o nulo. Esta es el área de investigación

que utiliza líquidos iónicos como solventes, fluidos supercríticos y, más recientemente, el acoplamiento de estos dos medios de reacción[2]. En este trabajo se presentan las principales características de los líquidos iónicos (LIs) y de los fluidos supercríticos (FSCs). También ilustrará las diferentes aplicaciones con el uso de estos disolventes y sus implicaciones tanto en términos técnicos como económicos, para definir su potencial y posibles escenarios futuros, centrados en la *Química verde*. Dentro de las alternativas a los tradicionales disolventes orgánicos, el uso de “disolventes verdes” de alta eficiencia con bajo impacto ambiental, supone un reto para desarrollar procesos comerciales más seguros, más limpios, más respetuosos con el ambiente y probablemente, más económicos.

1.1 ¿Qué es la Química Verde?

La “*Química Verde*” (Green Chemistry) es un nuevo enfoque tecnológico que aplica principios innovadores en el diseño de procesos químicos industriales y que hoy en día es una herramienta fundamental para lograr un desarrollo industrial sostenible, previniendo y reduciendo sustancialmente la contaminación y el impacto ambiental de la industria. El enfoque de *Green Chemistry* promueve el diseño, la fabricación y el uso de productos químicos y procesos que eliminan o reducen el uso o la generación de sustancias que son perjudiciales para el medio ambiente o la salud.

Por lo general, los residuos producidos por las industrias durante la fabricación de productos químicos son tratados con sistemas adecuados, que tienen como finalidad la eliminación de dichos residuos y la eliminación del impacto ambiental asociado a los mismos, sólo al final de todo el proceso de producción. La aparición y el crecimiento de los requisitos normativos medioambientales que regulan el tratamiento de los residuos ha hecho que los costes de los procesos de eliminación hayan aumentado en los últimos años, encareciendo así todo el proceso de producción y, sobre todo, socavando la idea de alcanzar los objetivos exigidos por la normativa a través de acciones dirigidas únicamente a la parte final de todo el proceso de producción. El objetivo de Green Chemistry es proporcionar las herramientas para responder a las nuevas necesidades medioambientales en uno de los sectores de mayor impacto, como es el de la industria química.

La historia de la Química Verde empieza a principios de los años 90, la EPA (Environmental Protection Agency), tras la promulgación de la Ley de Prevención de la Contaminación en Estados Unidos, lanzó el programa de Química Verde con la ayuda de la OPPT (Office of

Pollution Preventing & Toxics) que ya estaba trabajando en proyectos de investigación con el objetivo de reducir el impacto ambiental de productos y procesos en la industria química.

En 1992, la OPPT creó un programa de ayuda a la investigación que, por primera vez, financió proyectos relativos a la prevención de la contaminación causada por la síntesis de productos orgánicos.

En 1995, tras el apoyo de la administración americana a la nueva política ambiental, se creó un consorcio para reconocer a las industrias y empresas que han logrado éxitos significativos en el campo de la Química Verde, y luego se creó un centro, el Instituto de Química Verde, que recoge las experiencias e iniciativas científicas de todo el mundo.

En Europa, el desarrollo de la Química Verde avanza más lentamente, a pesar de lo cual existen importantes centros de investigación en Venecia, en el Consorcio Interuniversitario "Química para el Medio Ambiente" (INCA) y en Gran Bretaña.

Por otra parte, en España, el Instituto Universitario de Barcelona (IUCT), que se ocupa de la ciencia y la tecnología desde su fundación a mediados de los años noventa, considera que las líneas de desarrollo sugeridas por Green Chemistry son estratégicas para su desarrollo y se ha mostrado activo en el mantenimiento de estrechos contactos con organizaciones activas en este campo.

1.2 Los 12 principios de la Química Verde

1. Prevención: Es mejor prevenir la contaminación que reducirla una vez producida.
2. Economía de los átomos: Los métodos de síntesis deben diseñarse de manera que se maximice la incorporación de todos los átomos utilizados en el proceso en el producto final.
3. Reacciones químicas menos peligrosas: Siempre que sea posible, la síntesis de químicos debe ser diseñada para usar y generar sustancias que no tengan o tengan baja toxicidad para la salud humana o el medio ambiente.
4. Productos químicos más seguros: Los productos químicos deben estar diseñados para mantener su función y eficacia deseadas y, al mismo tiempo, minimizar la toxicidad.
5. Disolventes y productos auxiliares más seguros: El uso de disolventes y productos auxiliares debe ser innecesario y, si esto es imposible, debe ser inofensivo.
6. Eficiencia energética: El consumo de energía de los procesos químicos debe ser minimizado por razones económicas y ambientales. Si es posible, las síntesis deben realizarse a temperatura y presión ambiente.

7. Materias primas renovables: Siempre que sea técnica y económicamente posible, las materias primas y los recursos naturales deben proceder de fuentes renovables.
8. Reducción de derivados: Las derivaciones innecesarias deben ser eliminadas o minimizadas porque estos pasos requieren reactivos adicionales y generan residuos.
9. Catálisis: Los reactivos catalíticos son preferibles a los reactivos estequiométricos.
10. Fuentes ambientales no persistentes: Los productos químicos deben diseñarse de manera que al final de su vida útil no sean persistentes y sus productos de degradación sean inofensivos.
11. Análisis en tiempo real de procesos químicos: Deben desarrollarse metodologías analíticas que permitan el control y seguimiento en tiempo real de los procesos antes de la formación de sustancias indeseables.
12. Química más segura para la prevención de accidentes: Las sustancias y la forma en que se utilizan en los procesos químicos deben elegirse de manera que se reduzca al mínimo el riesgo de accidentes químicos.

2. Líquidos iónicos

El desarrollo de los líquidos iónicos comienza en 1914 con una observación de Paul Walden que informa de las propiedades físicas del nitrato de etilo y amonio ($[\text{EtNH}_3][\text{NO}_3]$; mp 13-14 °C), sintetizado por neutralización de la etilamina con ácido nítrico[3].

En los primeros trabajos, los líquidos iónicos fueron descritos como materiales compuestos enteramente de iones, que se funden por debajo o alrededor de los 100 °C. Más recientemente, en cambio, los líquidos iónicos se consideran como tales si son líquidos a la temperatura de descomposición o a la temperatura de uso[4].

El término líquido iónico incluye una definición adicional que los distingue de las sales fundidas: mientras que una sal fundida se considera un medio con un punto de fusión alto y una viscosidad y corrosividad altas, un líquido iónico es líquido a bajas temperaturas y tiene una viscosidad relativamente baja[5].

Entre las propiedades más interesantes de los líquidos iónicos, se encuentra la presión de vapor de casi nada en temperatura y presión ambiente, lo que hace que estos materiales sean extremadamente confinables y no inflamables. Además, pueden tener un rango muy amplio de fase líquida (también de 300 °C) y una excelente capacidad de disolvente para sustancias orgánicas, inorgánicas y materiales polimérico. Pueden utilizarse como catalizadores en

reacciones altamente selectivas, algunos son superácidos, térmicamente estables hasta 200 °C y fáciles de preparar.

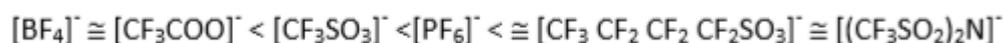
Entre los líquidos iónicos conocidos, las sales de amonio o fosfonio tienen una ventana de estabilidad electroquímica muy amplia, buena conductividad eléctrica, alta movilidad de iones y excelente estabilidad química y térmica[6-7].

2.1 Efecto del anión y del catión

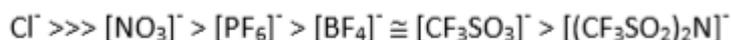
La naturaleza del catión y del anión que constituyen el líquido iónico influye en las propiedades como punto de fusión, a menudo potencia, polaridad e hidrofiliidad/hidrofobia. Primero podemos decir que el catión es responsable de las propiedades físicas, mientras que el anión controla las propiedades químicas y la reactividad[8].

Los cationes orgánicos de baja simetría impiden el envasado en estructuras cristalinas, reduciendo así el punto de fusión[9]. Con el mismo anión, con el aumento de la longitud de las cadenas alquílicas corresponde a un aumento de las interacciones de van der Waals, y con cadenas de diez o más átomos de carbono, la sal presenta propiedades anfípticas.

Esto produce un aumento del punto de fusión y la formación de una separación. Microfase de la cabeza hidrofílica de la cadena hidrófoba que orienta las moléculas y conduce a una estructura en capas[10] (Figura 1). En un trabajo de Seddon et al[11], se analizan la densidad y la viscosidad de los líquidos iónicos que tiene un catión de 1,3-dialquilimidazol. De este trabajo se desprende que en los líquidos iónicos de segunda generación también el anión influye en la densidad y la viscosidad, mientras que en los de la primera generación influye en la acidez de Lewis. Tomando como ejemplo los sistemas comunes, la densidad varía según la escala dictada por los aniones:



La viscosidad, por otra parte, depende de la longitud de la cadena alquílica del catión, así como de la longitud del de la basicidad y estructura del anión. Considerando el efecto del anión, la viscosidad sigue a la siguiente tendencia (se muestran los aniones más comunes):



La posición relativa de los líquidos iónicos también tiene una gran influencia en sus propiedades. anión y catión. El punto de fusión, por ejemplo, cambia para los líquidos iónicos con diferentes aniones y por lo tanto diferentes energías de interacción. De hecho, algunos estudios han demostrado que la La distancia del anión respecto al catión depende tanto de su capacidad para formar puentes de hidrógeno como de sus dimensiones[12].

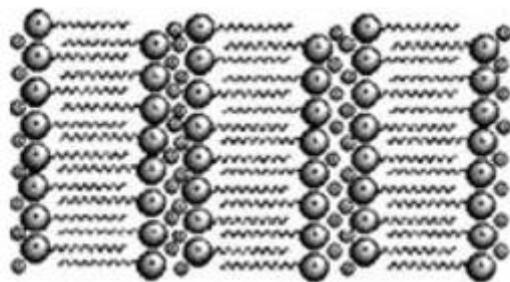


Figura 1. Estructura en capas de un líquido iónico con largas cadenas alquiloideas

2.2 Síntesis Verde

A lo largo de las décadas, los líquidos iónicos (LIs) producidos han cambiado en términos de tipo de síntesis y tipo de iones constituidos: los llamados líquidos iónicos de primera generación se obtienen por reacción entre el imidazolio y los bromo o los cloro-alcanos y la subsiguiente metátesis del anión, mientras que los de segunda generación están completamente libres de halógenos.

La preparación de los LIs suele prever dos etapas sucesivas: la primera prevé la formación del catión por alquilación de aminas, fosfinas, sulfuros o imidazoles con halógenos alcanos para obtener líquidos iónicos de primera generación; la segunda consiste en el intercambio del anión con ácido, por metátesis, o vía carbeno[13]. Técnicas no convencionales como la irradiación con microondas[14], o los ultrasonidos[15] utilizados solos o combinados[16-17] han mejorado la síntesis de los líquidos iónicos disminuyendo los tiempos de reacción y aumentando los rendimientos y la pureza.

En otra forma de síntesis[18] de los líquidos iónicos de segunda generación, la alquilación de las aminas terciarias o fosfinas se realiza con carbonatos de dialquilo. En particular, la metilación se realiza por reacción con DMC a 140 °C durante 20 horas, utilizando metanol como disolvente de mezcla. Se obtiene así la correspondiente sal de amonio o fosfonio carbonato de metilo (comercializado en una solución de agua y metanol bajo la marca CBILS[19]), con la que el intercambio aniónico se produce simplemente por reacción con el ácido precursor. El ácido carbónico metílico resultante se descompone en CO₂ y metanol (este último fácilmente removible y reciclable), mientras que la base conjugada del ácido genera el nuevo contraanión de la sal de onio.

Debido a sus excelentes capacidades solventes y su viscosidad, la purificación de líquidos iónicos es un proceso difícil. Esta metodología es muy ventajosa porque le permite para obtener

líquidos iónicos de alta pureza, tanto por la ausencia de subproductos, como por estar libre de haluros[18, 20].

2.3 Líquidos iónicos como medios de reacción verdes

Los líquidos iónicos de segunda generación no contienen halógenos, son estables al aire y a la humedad[21-22]. Estudios recientes han demostrado que los fluidos iónicos pueden ser usados como un medio para conducir un amplio rango de reacciones tales como hidrogenación[23-28], dimerización[29], polimerización[30], alquilación[31], reacción de Friedel-Crafts[32-34] y acoplamiento Heck[35-36].

La ventaja de utilizar los líquidos iónicos como disolvente o como medio de reacción reside principalmente en su insignificante presión de vapor que los hace menos volátiles en comparación con los disolventes más comúnmente utilizados[37], que a menudo son también tóxicos e inflamables[38]. Industrialmente, esto implica potencialmente menos daños a la salud y al medio ambiente debido a las emisiones de solventes durante los procesos químicos[39]. Para ello los líquidos iónicos han encontrado un discreto desarrollo en las aplicaciones industriales[40-42] que van desde la industria petrolera hasta la nuclear[43], pasando por la producción de compuestos de amplio consumo (bulk chemicals), la química fina y la farmacéutica[44].

Ejemplos de cómo se pueden utilizar los líquidos iónicos en procesos industriales con una excelente intensificación del proceso son el proceso BASIL y el proceso DIMERSOL/DIFASOL.

2.4 Proceso BASIL

Alkoxyphenylphosphine es un fotoiniciador intermedio que se sintetiza a partir de clorodifenilfosfina y etanol. El ácido clorhídrico producido debe eliminarse de la mezcla. reacción para evitar la formación de subproductos. Una extracción acuosa llevaría a hidrólisis del producto deseado, luego en el proceso antiguo se realizaba la reacción en un medio no acuoso en presencia de una cantidad equimolar de trietilamina. El La formación de sal de amonio, sin embargo, lleva a numerosas desventajas, incluyendo la formación de una masa difícil de tratar para separar la sal formada. En el proceso BASIL[45] (Biphasic Acid Scavenging using Ionic Liquids), desarrollado por el BASF (Badische Anilin und Soda Fabrik), la trietilamina se sustituye por 1-metilimazol, que actúa como un secuestrador de ácido (Figura 2). Entonces se forma el cloruro de metilimazol, un líquido iónico con un punto de fusión

inferior a la temperatura de trabajo (80 °C). A el producto puede ser recuperado mediante una simple separación de fases, sin necesidad de un el uso de disolventes de reacción adicionales. El líquido iónico también puede ser desprotonado por reacción con hidróxido de sodio, regenerando el metilimidazol que se reutiliza.

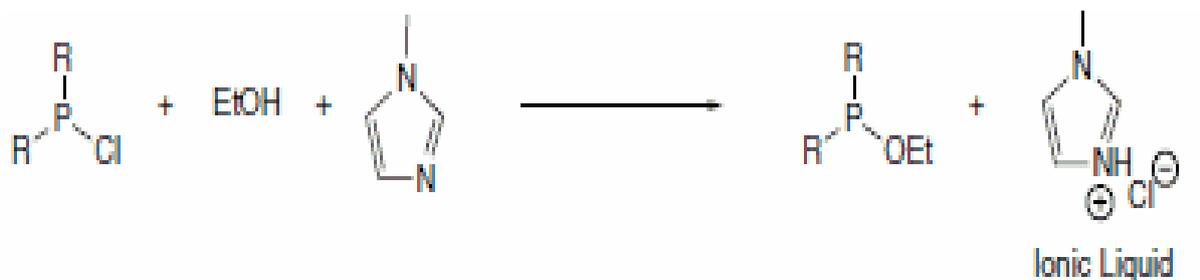


Figura 2. Proceso BIFASIL

El "rendimiento espacio-tiempo" (space-time yield), se ha incrementado de 8 kg m⁻³ h⁻¹ del antiguo proceso (sin líquidos iónicos) a 690.000 kg m⁻³ h⁻¹ con el proceso BASIL, con lo que se ha conseguido un rendimiento global de a un aumento de la productividad de un factor de 80.000. Además, el rendimiento químico obtenido con el proceso BASIL es del 98%, mientras que con el proceso convencional es del 50% [47].

2.5 Proceso DIFASOL

El proceso Dimersol[46], del que se deriva el proceso DIFASOL (Figura 2), es la tecnología convencional para la dimerización y oligomerización de olefinas ligeras.

Hay tres procesos:

- Dimersol-E
- Dimersol-G
- Dimersol-X

que difieren entre sí del sustrato inicial.

Los productos obtenidos a partir de Dimersol se utilizan en la industria petroquímica como intermediarios en la síntesis de precursores alcohólicos de materiales plásticos. El catalizador es un complejo a base de níquel al estilo de Ziegler, y la oligomerización tiene lugar por eliminación de beta-hidruro[48].

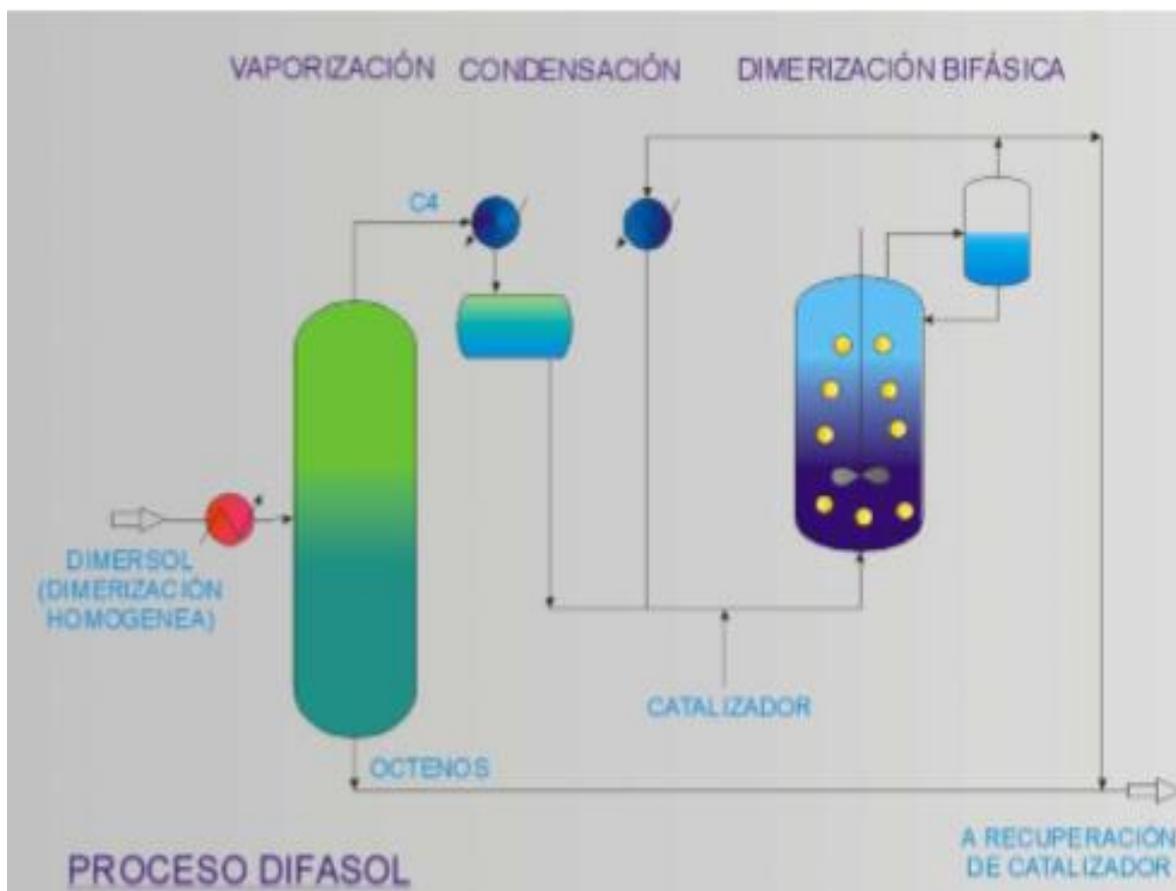


Figura 2. Esquema de proceso DIFASOL

El proceso Difasol nació en el Instituto Francés del Petróleo (FPI) en marzo de 1998 y, a diferencia del Dimersol, utiliza el mismo catalizador, pero disuelto en un líquido iónico de cloraluminato de butilo y metilo que consiste en una mezcla de cloruro de imidazol de butilo ($[C_4C_{1im}]Cl$), $AlCl_3$ y $EtAlCl_2$. El líquido iónico tiene la doble función de disolvente y co-catalizador. Además, el producto forma una fase separada del catalizador, permitiendo la separación de las olefinas producidas y el reciclaje completo del sistema catalítico[50]. El proceso Difasol, además, utiliza un reactor más pequeño, permite una mayor conversión, una mayor selectividad hacia el dímero que el oligómero y una menor producción de residuos. Todo esto se permite gracias al sistema bifásico que caracteriza este nuevo proceso a partir del convencional que se produjo en fase homogénea[49].

2.6 Poder disolvente

La eco-compatibilidad de los líquidos iónicos es objeto de muchas discusiones, en parte porque aún no se han investigado sus características de toxicidad y biodegradabilidad en su totalidad, sino también porque la predicción de sus propiedades para la comparación con las sustancias con una estructura similar es difícil. Esto se debe a la gran cantidad de pares posibles componentes catiónicos-aniónicos del líquido iónico, cada uno de los cuales se comporta de forma diferente que la suma de las características de los iones individuales; además, cada ión tiene propiedades diferentes. Cualquier predicción, por lo tanto, debe ser confirmada empíricamente.

Lo que los hace atractivos en comparación con los disolventes moleculares, es la posibilidad de cambiar sus propiedades físicas simplemente variando su estructura o uno de los iones. Esto permite adaptarlos al uso específico que se quiera hacer de ellos[51] y por lo tanto se denominan "diseñadores-solventes".

Por ejemplo, la miscibilidad en el agua cambia a medida que cambia la estructura: las sales de 1-alkuil-3-tetrafluoroborato de metilimidazol son miscibles con agua a 25 °C cuando las cadenas alquílicas no constará de más de 5 átomos de carbono, pero si consta de 6 o más átomos de carbono forman una fase separada. Este comportamiento es útil en la extracción o en el separación del producto final, ya que la solubilidad relativa de la fase iónica puede modificarse para que la separación sea lo más sencilla posible[52].

2.7 Polaridad

Una de las propiedades más importantes que se evalúa en la elección del disolvente correcto es la polaridad. En los disolventes convencionales (moleculares), la polaridad depende de desde el momento del dipolo y de los posibles enlaces de hidrógeno que puedan establecerse entre las moléculas individuales del disolvente y las del producto[53].

Este tipo de interacciones se establecen a largo plazo y son generadas por los diferentes átomos o grupos funcionales; por lo tanto, son diferentes según el tipo de disolvente que se esté examinando. Existen principalmente tres tipos de disolventes moleculares[54]:

- Disolventes polares proticos: una molécula polar protica se caracteriza por la presencia de grupos polares hidroxilo y una parte de hidrocarburo (ROH). Estos disolventes disuelven las sustancias polares y son generalmente miscibles con agua (hidrófilos). Ejemplos de disolventes polares proticos son el agua (H-OH), el ácido acético (CH₃CO-OH) y los alcoholes (R-OH).

- Disolventes polares apropiados: las moléculas polares apropiadas tienen un gran momento de dipolo y no contienen grupos capaces de producir protones. Ejemplos de solventes de dipolo aprotico son dimetilsulfóxido ((CH₃)₂SO), acetonitrilo (CH₃CN), acetona ((CH₃)₂C=O).
- Disolventes no polares: en un disolvente apolar las cargas eléctricas están más uniformemente distribuidas, por lo que las moléculas tienen una baja constante dieléctrica. Los disolventes apolares son inmiscibles en agua (hidrofóbicos o lipofílicos) y solubilizan las sustancias apolares (como aceites, grasas e hidrocarburos). Ejemplos de disolventes no polares o ligeramente polares son el benceno (C₆H₆), tetracloruro de carbono (CCl₄), éter dietílico (CH₃CH₂OCH₂CH₃), hexano (CH₃(CH₂)₄CH₃) y diclorometano (CH₂Cl₂)

Los líquidos iónicos son sales y, por lo tanto, están compuestos en su totalidad por iones (A+B⁻). Por definición los iones poseen un momento de monopolo electrostático (carga total) que domina en el momento del dipolo en cuanto la energía de interacción entre los iones disminuye más rápidamente cuanto más alto es el orden del multipolo[55].

En estos sistemas, además, las interacciones ión-ión llevan a una clasificación considerable de las cargas[56], produciendo un entorno cualitativamente diferente con respecto a el creado por el conjunto de interacciones dipolo-dipolo de un solvente molecular.

La naturaleza coulombiana de los líquidos iónicos impone un alto grado de orden de corto alcance, mientras que a largo plazo las interacciones dependen de la combinación anfifílica de componentes polares y no polares[57]. Este tipo de distribución a nivel de mesoscopio dificulta la cristalización y se denomina estructura nano-segregada (Figura 3)[58].

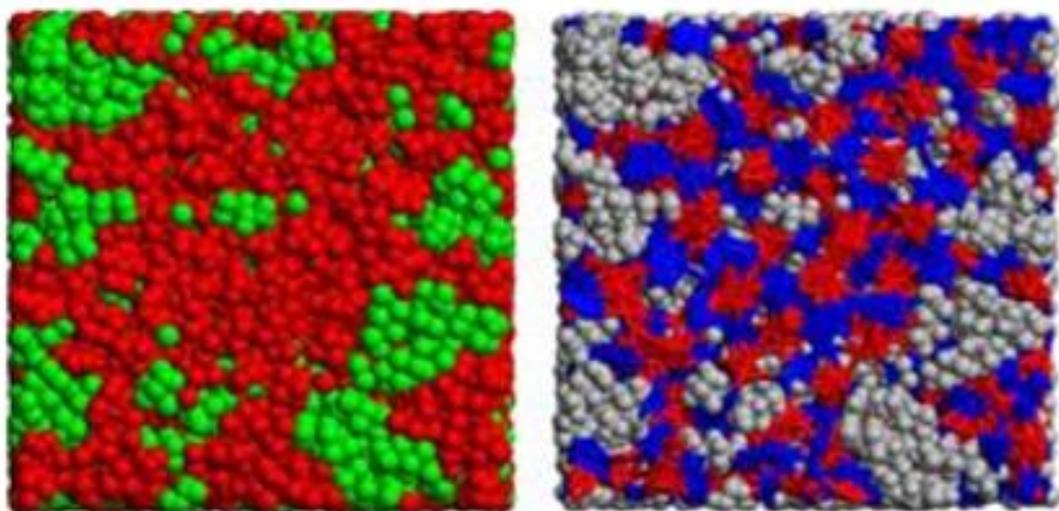


Figura 3. Instantánea de la simulación del fluido iónico [C4mim][PF6]

El antiguo código de color rojo-verde (en rojo las zonas polares, en verde las no polares), se compara con un esquema alternativo en el que las conexiones dentro y entre cationes y aniones de los canales polares se acentúan en azul y rojo respectivamente, mientras que las regiones apolares que consisten en átomos de cadenas alquílicas se muestran en gris. La electroneutralidad local dentro de los canales polares se puede apreciar por la alternancia de los colores azul y rojo. La estructura nanosegregada de las cadenas alquílicas del catión en áreas no polares es evidente en ambos casos.

La existencia de la estructura nano-segregada es apoyada por análisis de rayos X y simulaciones de dinámica molecular. Estudios computacionales de la estructura de los líquidos también pueden ser importantes para explicar las propiedades macroscópicas (tales como punto de fusión, densidad, etc.), aunque todavía existen dificultades para simular propiedades como la viscosidad o la conductividad eléctrica[59].

Además de las interacciones dipolares, en algunos líquidos iónicos se pueden establecer interacciones como el enlace de hidrógeno. Esto es mecánicamente similar tanto en disolventes moleculares que en los iónicos, pero la presencia de un contra-anión cercano complica las interacciones de los solutos solvente.

La posibilidad de variar el anión y el catión, de hecho, le permite controlar la fuerza de las interacciones disolvente-solvente, creando una competencia entre éstas y las disolventes.

Una forma de determinar el poder disolvente de un compuesto es calcular el parámetro de solubilidad. Esto se define a veces como un parámetro de la energía de cohesión, ya que deriva de la energía necesaria para convertir un líquido en gas: puesto que todos los tipos de enlaces que mantienen las moléculas juntas en el líquido se rompen en la evaporación, la energía de vaporización es la medida directa de la energía de cohesión total que mantiene las moléculas unidas[60]. En el caso de los líquidos iónicos esto no puede ser solicitado la presencia de la estructura nanosegregada.

De todo ello resulta que para los líquidos iónicos conceptos convencionales como la esfera de son poco claras y no pueden ser útiles para describir la naturaleza de la solución, que es mucho más compleja.

2.8 Minimización de residuos

Entre los principales objetivos de la *Química Verde* se encuentran los de minimizar o eliminar producción de residuos, evitar el uso de reactivos y disolventes tóxicos y/o peligrosos y desarrollar tecnologías que exploten los materiales renovables.

Se concede gran importancia a la reducción de los residuos en origen. Una consecuencia directa de esta forma de trabajar es la sustitución del concepto de eficiencia del proceso, basado exclusivamente en el rendimiento químico, con un paradigma basado en la un mejor desempeño ambiental (y por lo tanto económico) debido tanto a la eliminación de residuos como al uso de sustancias nocivas y peligrosas[61].

Dos medidas del impacto ambiental potencial de los procesos químicos son el *E-factor*, definida como la relación entre las masas de desechos y el producto deseado, y la *Atom Economy*, calculado dividiendo el peso molecular del producto deseado por la suma de los pesos moleculares de todos los reactivos en la ecuación estequiométrica[62].

$$E - Factor = \frac{\text{masas de desechos (Kg)}}{\text{producto deseado (Kg)}}$$

$$Atom Economy = \frac{PM \text{ producto deseado}}{PM \text{ reactivos}}$$

Una primera causa del alto E-factor de un proceso es el uso de reactivos inorgánicos en cantidades equimolares: las tecnologías de química fina y farmacéutica, por ejemplo, producen grandes cantidades de sales inorgánicas residuales. Las reacciones que utilizan ácidos minerales o bases inorgánicas, a menudo en cantidades estequiométricas, son la principal fuente de residuos inorgánicos, que son difíciles de reciclar y eliminar.

3. Fluidos supercríticos

Un fluido supercrítico se define como cualquier sustancia más allá del punto crítico (PC) definido por los parámetros temperatura crítica (T_c) y presión crítica (P_c) (que es la presión de vapor del gas a la temperatura crítica).

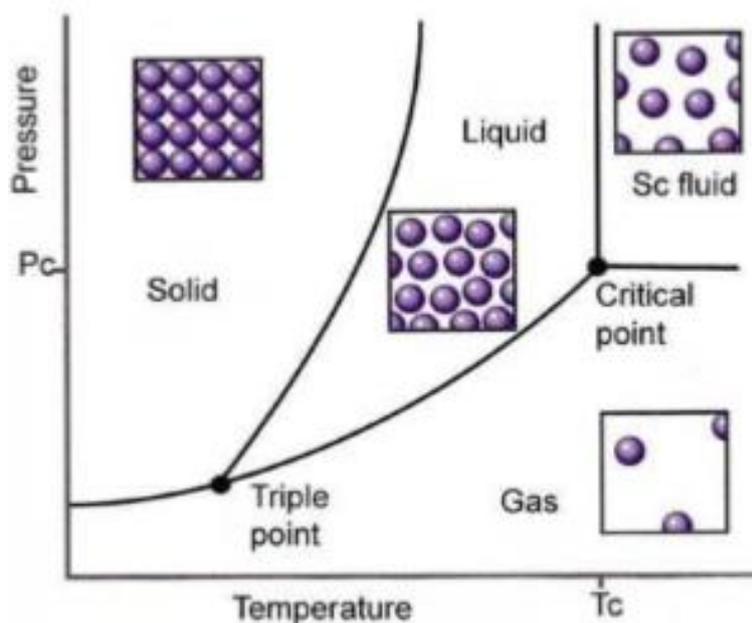


Figura 4. Diagrama de estado con visualización de los estados de agregación

El punto crítico se identifica en el diagrama de estado o de fase (Figura 4) donde se representan los campos de estabilidad de los diferentes estados de agregación en los que se encuentra cada sustancia (sólida, líquida y vapor/gas). El PC representa los valores más altos de temperatura y presión a los que la fase líquida está en equilibrio con el vapor. Más allá de este punto una sustancia no puede ser condensada ni por una simple disminución de la temperatura ni por medio del aumento de la presión [63].

Se han llevado a cabo numerosos estudios en una gran variedad de campos sobre la situación de la "supercrítica" para encontrar una tecnología limpia, ambientalmente aceptable y también segura para la salud humana (muchas de las sustancias utilizadas en los procesos convencionales, de hecho, son tóxicas y/o peligrosas).

3.1 Notas históricas

El punto crítico fue descubierto por el barón Charles Cagniard de la Tour en 1822. El estado supercrítico, sin embargo, sólo fue descrito correctamente en 1869 por Thomas Andrews, quien utilizó el término "punto crítico" por primera vez. Durante muchos años, los fluidos supercríticos siguieron siendo en gran medida una curiosidad con un nombre exótico, y fueron ignorados tanto por los químicos analíticos como por los químicos sintéticos, quizás también debido a las altas temperaturas y presiones requeridas. Durante los años 20, se realizaron estudios de aplicación en los campos de la petroquímica. El primer reconocimiento del potencial analítico de los fluidos supercríticos se encuentra probablemente en una nota de James Lovelock en 1958, quien observó la posibilidad de realizar cromatografía en un estado crítico, pero este trabajo no continuó durante muchos años. En la década de 1960, Kurt Zosel, del Instituto Max Planck de Investigación del Carbono, utilizó $scCO_2$ (CO_2 supercrítico) para la extracción de un producto natural como la cafeína. La primera aplicación industrial del $scCO_2$, vino con la descafeinización del café, a finales de los '70. En el mismo período los procesos de extracción del lúpulo y de los productos descafeinado del té. Durante la década de los ochenta, hubo una primera fuerte interés en la tecnología supercrítica, de hecho se construyeron enormes unidades la introducción de los nuevos sistemas de extracción industrial, que han permitido a la empresa extractos de especias en el mercado. A finales de los noventa, los fluidos supercríticos encontrados aplicación en otros sectores: limpieza de precisión, aerogel, generación de partículas, microencapsulación[64].

3.2 Generalidades

Un fluido supercrítico (FSC) es una sustancia de bajo peso molecular (normalmente se utilizan sustancias líquidas o gaseosas a temperatura ambiente).

Tiene la propiedad de un gas de penetrar cualquier cosa, que la propiedad de un líquido de disolver ciertas sustancias en sus componentes[65].

Además, ofrece la ventaja de poder cambiar continuamente la densidad sobre un amplio rango. Los hidrocarburos ligeros tienen estas propiedades físicas pero tienen el problema de la inflamabilidad y la toxicidad, como el xenón, el etano y el dióxido de carbono, ofrecen una gama de nuevos métodos químicos tanto en química sintética como analítica.

La posibilidad de modular la densidad de los FSCs gracias a variaciones modestas de la temperatura y la presión, especialmente alrededor del punto crítico, representa el factor

característico de estos fluidos. De esta manera se introduce la presión como variable adicional en el control de un proceso de separación y/o extracción.

Para tener un disolvente con diferentes propiedades (el poder disolvente de los FSCs es ajustable) no será necesario sustituir el disolvente en uso, de hecho, la solubilidad de un compuesto en el fluido está relacionada con la presión y la temperatura: un aumento de la presión genera un aumento de la densidad y, a continuación, un aumento global del poder disolvente. En algunos casos, el poder solvente de un fluido supercrítico varía de manera diferente al de un solvente tradicional.

Cuando se utiliza un disolvente orgánico habitual, se puede aumentar el poder de disolución aumentando la temperatura del disolvente.

En el caso de los fluidos supercríticos el efecto de la temperatura no está claro: cuando la temperatura aumenta, la densidad del fluido disminuye, pero la presión de vapor del soluto aumenta causando una reducción de la solubilidad, especialmente en proximidad del punto crítico.

En cualquier caso, hay una temperatura (llamada crossover) más allá de la cual la potencia de disolución aumenta con la temperatura, incluso en fluidos supercríticos. El La temperatura de cruce no sólo varía para cada fluido supercrítico, sino que también varía incluso de acuerdo con el soluto disuelto.

La potencia de disolución de un fluido supercrítico varía en función de las interacciones soluto-solvente. Una reducción en la densidad del fluido resulta en un reducción de la potencia de disolución simplemente porque a menor densidad es menos probable que el solvente y el soluto interactúen. La relación entre el aumento de temperatura y la reducción de densidad no es lineal. Es precisamente este conjunto de propiedades características las que dan a los fluidos un interés particular, configurando sus posibilidades de uso en diferentes sectores (química, ingeniería, medicina, protección del medio ambiente, etc.).

Estado físico	Densidad	Viscosidad	Difusividad
Gas	0.001 - 0.005	0.06 - 1.75	$300 - 10^5$
FSC	1	1	1
Líquido	0.9 - 5	3 - 120	0.02 - 2

Tabla 1. Comparación de las propiedades físicas de los gases, líquidos y FSCs en relación con un FSC

Los fluidos supercríticos tienen una viscosidad cercana a la de los gases, una densidad cercana a la de los líquidos y una alta difusividad (Tabla 1). Los FSCs son una alternativa ventajosa a los solventes industriales tradicionales tales como: fosgeno, tetracloruro de carbono, clorofluorocarbonos, cuyo uso parece tener un alto impacto ambiental (estos compuestos son precursores de especies radicales que contribuyen a la "destrucción" de la capa de ozono troposférico).

Los disolventes orgánicos también presentan un riesgo para el medio ambiente y la salud de los operadores, ya que muchos son volátiles, altamente inflamables y tóxicos. Por otra parte, el uso de los marcos de financiación de las cadenas de suministro no sólo genera ventajas medioambientales, sino también económicas.

Los procesos basados en FSC consumen mucha menos energía que los basados en disolventes orgánicos, ya que evitan las altas temperaturas y los cambios de fase en la destilación y la condensación. De hecho, solubilizan compuestos de alto punto de ebullición o que requieren altas presiones, reduciendo así la demanda de energía.

Entre los diferentes fluidos utilizados en estado supercrítico, el CO₂, con datos críticos no muy elevados en comparación con los de otros FSCs, como el H₂O (T_c = 347 °C, P_c = 220,6 bar), CH₄ (T_c = - 82,6 °C, P_c = 46,0 bar) y los hidrofluorocarbonos (que en cualquier caso son una promesa considerable para la síntesis), ofrece propiedades ventajosas que lo convierten en el fluido más utilizado en aplicaciones supercrítico:

- abundancia;
- fácil transportabilidad;
- no inflamabilidad;
- la aceptabilidad medioambiental;
- no toxicidad (producida y metabolizada en la naturaleza por organismos vivos);
- bajo coste incluso a altas purzas.

La Tabla 2, muestra varios valores, incluyendo temperatura, presión y densidad crítica de los diferentes fluidos utilizados en el estado supercrítico.

Disolvente	Peso molecular	Temperatura crítica	Presión crítica	Densidad crítica
	g/mol	K	MPa (bar)	g/cm ³
Dióxido de carbono (CO ₂)	44,01	304,1	7,38 (73,8)	0,469
Agua (H ₂ O)	18,015	647,096	22,064 (220,64)	0,322
Metano (CH ₄)	16,04	190,4	4,60 (46,0)	0,162
Etano (C ₂ H ₆)	30,07	305,3	4,87 (48,7)	0,203
Propano (C ₃ H ₈)	44,09	369,8	4,25 (42,5)	0,217
Etileno (C ₂ H ₄)	28,05	282,4	5,04 (50,4)	0,215
Propileno (C ₃ H ₆)	42,08	364,9	4,60 (46,0)	0,232
Metanol (CH ₃ OH)	32,04	512,6	8,09 (80,9)	0,272
Etanol (C ₂ H ₅ OH)	46,07	513,9	6,14 (61,4)	0,276
Acetona (C ₃ H ₆ O)	58,08	508,1	4,70 (47,0)	0,278

Tabla 2. Propiedades críticas de varios disolventes. (Reid et al., 1987)

3.3 El CO₂ supercrítico

La propiedad física de enorme interés industrial del CO₂ se basa en el drástico cambio de densidad con una presión cercana al punto crítico, como se muestra claramente en la figura 5, que destaca la densidad en función de la temperatura y la presión.

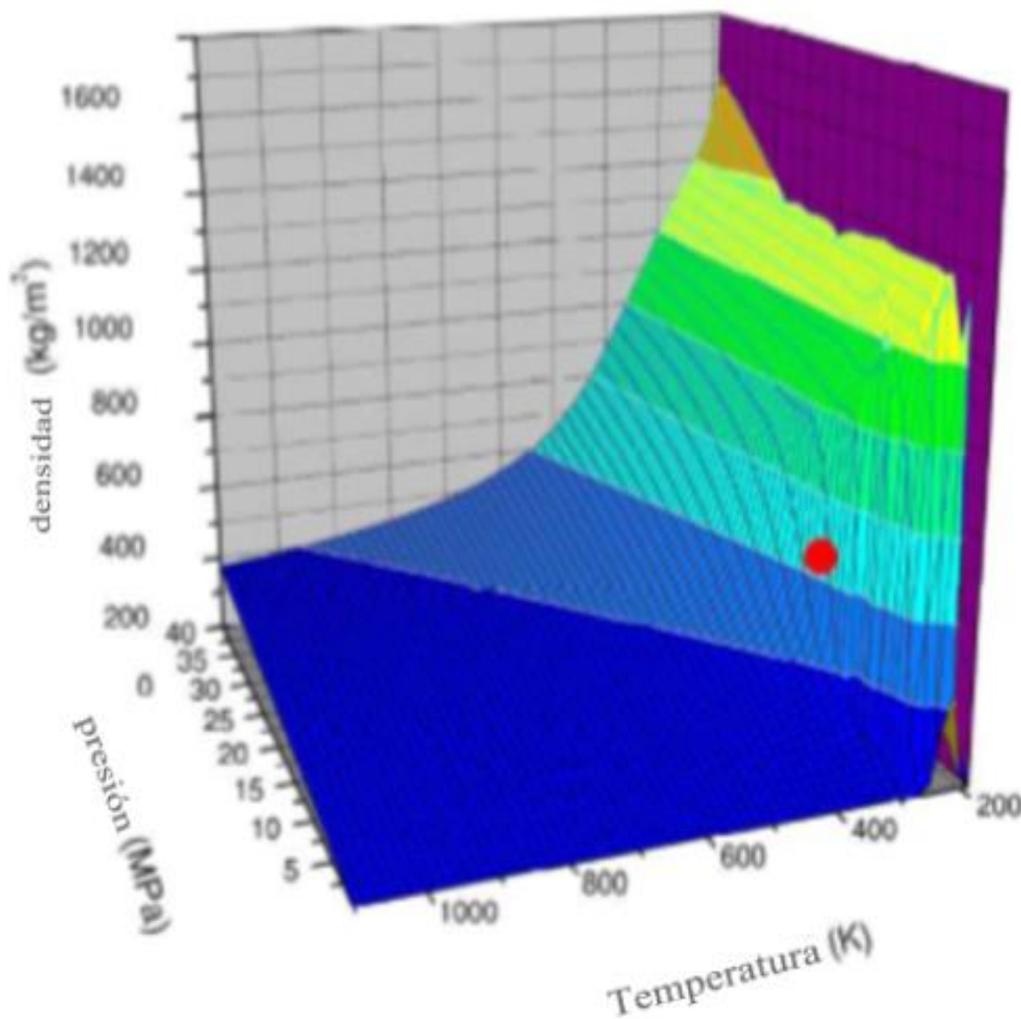


Figura 5. Densidad del CO₂ en función de la presión y la temperatura (el punto rojo identifica el punto crítico)

El bajo punto crítico del CO₂ ($T_c = 31,1^\circ\text{C}$; $P_c = 73,8 \text{ bar}$) lo hace más interesante que otros fluidos supercríticos: permite el desarrollo de procesos de baja temperatura para productos termosensibles (un aspecto importante para la industria alimentaria)[66]. En comparación con el hexano (un disolvente utilizado con frecuencia en la industria alimentaria), el CO₂

supercrítico es el disolvente más utilizado en la industria alimentaria, no es inflamable y plantea menos problemas de seguridad.

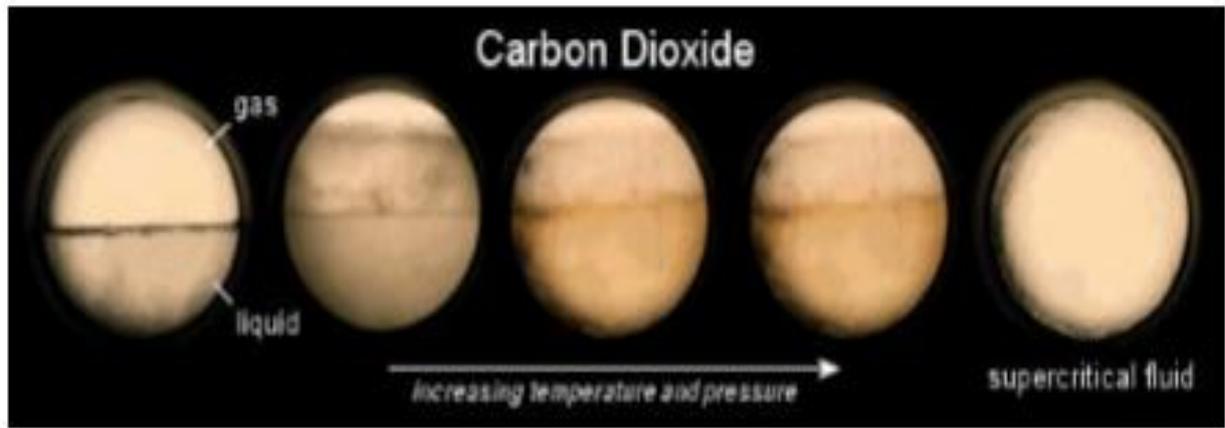


Figura 6. Secuencia de transición de fluidos supercríticos de CO₂ (imagen de la NASA)

Se pueden clasificar las ventajas que hacen del CO₂ (Figura 6) un excelente disolvente:

- No deja residuos al final del tratamiento (gracias a su completa evaporación en condiciones atmosféricas);
- No es tóxico;
- Químicamente inerte, no hay problema de oxidación de los productos tratados;
- Inodoro;
- No es inflamable;
- Baja Tc y Pc.

3.4 Agua supercrítica

En el caso del agua, cuando la presión y la temperatura superan los 220 bar y los 375 °C, se produce una cuarta fase, la fase supercrítica, con propiedades intermedias entre el líquido y el vapor (Figura 7).

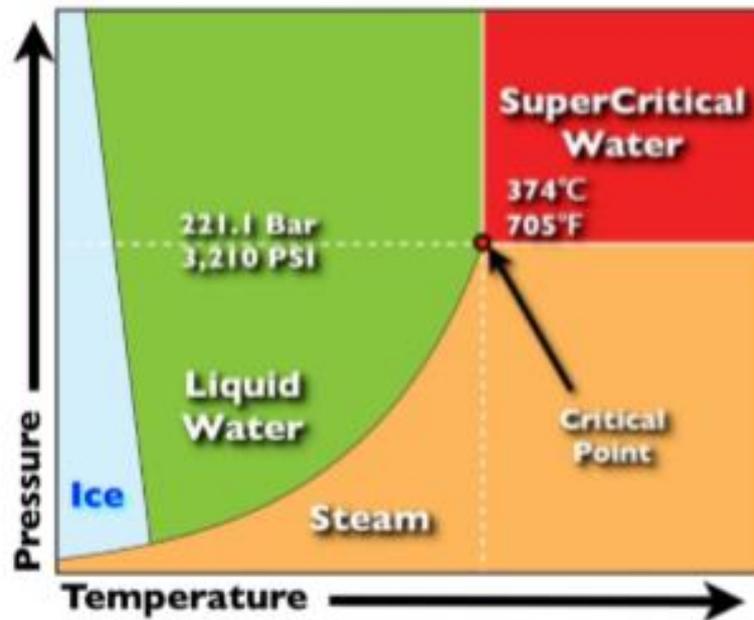


Figura 7. Diagrama de fase en agua supercrítica (Kamler et al 2012).

La unicidad del agua depende principalmente de la estructura atómica de la molécula con el enlace de hidrógeno que, en condiciones normales, tiene un punto de ebullición desproporcionado con respecto a su masa, una elevada constante dieléctrica y una elevada polaridad.

Cuando se alcanza el "punto crítico", las propiedades del agua cambian drásticamente, el enlace de hidrógeno se rompe con las consiguientes variaciones drásticas en algunas propiedades físico-químicas del agua, como por ejemplo:

- Poder disolvente
- Enlaces de hidrógeno
- Polaridad
- Constante dieléctrica
- Difusividad molecular
- Viscosidad
- Densidad

En el caso de la densidad, por ejemplo, cerca del punto crítico, hay una drástica disminución en el número de de 800 kg/m^3 a 300°C a 150 kg/m^3 a 450°C [67].

3.5 SCWO - Oxidación por agua supercrítica

En estado supercrítico, cualquier compuesto cambia considerablemente sus características. En particular, el agua ve un cambio completo en la solubilidad de sus sales que, en estas condiciones, se vuelven casi insolubles y, al mismo tiempo, ve un aumento exponencial en la solubilidad de los compuestos orgánicos (compuestos que contienen carbono). Esta última característica permite disolver cualquier tipo de compuesto orgánico en agua. Si a esta mezcla de compuestos orgánicos en agua supercrítica se le añade oxígeno, es lo que se puede llamar "Combustión en agua", de hecho, el sistema de oxidación en agua supercrítica se basa en la capacidad del agua para utilizar el oxígeno libre presente como oxidante de todos los compuestos orgánicos, provocando su completa degradación en dióxido de carbono y agua.

Cualquier reacción química que implique la oxidación de un compuesto orgánico, es decir, la transformación química del carbono en dióxido de carbono, produce la misma cantidad de energía, tanto si se produce en el aire como en el agua. Si esto ocurre en el agua, la disipación de energía es mucho menor que en el aire porque el agua es capaz de almacenar el calor generado por la reacción como un aumento de la temperatura o de la presión y luego poder utilizarlo, por un lado, para autoalimentar el proceso y, por otro, en la fase final, para producir electricidad transportando el agua a turbinas de vapor que aprovecharán la alta temperatura y la presión que el agua tiene fuera del proceso.

Otra gran ventaja de esta tecnología es que la reacción de oxidación/combustión se produce de forma completa gracias, por un lado, a la presencia constante de un exceso de oxígeno siempre presente durante el proceso químico y, por otro, a la completa solubilidad de los compuestos orgánicos. Además, la reacción tiene lugar en un período de tiempo del orden de 30 segundos, mientras que una combustión tradicional tiene lugar en un tiempo infinitesimalmente más corto y, por lo tanto, mucho más difícil de controlar[68].

3.6 Inertización de residuos que contengan amianto con SCWO

El proceso representa una alternativa válida a los tratamientos térmicos de alta temperatura, al confinamiento en vertederos y la interceptación de residuos que contienen amianto (RCA) (matriz inorgánica y orgánica)[69]. Se realiza mediante tratamiento hidrotermal en agua supercrítica (ASC): $T > 374.1^{\circ}\text{C}$, $P > 22.1 \text{ MPa}$ de RCA. Como el proceso conduce a la destrucción total de las fibras de amianto, el producto final puede ser reutilizado como materia prima.

Hoy en día existen tres procesos principales de tratamiento para los RCA:

- Incorporación
- Químico-físico
- Térmico

Con la incorporación, el acondicionamiento se realiza en matriz de cemento o polímero, degradando los residuos, haciéndolos menos peligrosos y permitiendo que el almacenamiento en vertederos sea más barato y fácil de gestionar que los especiales.

Los procesos químico-físico y térmicos, eliminan completamente los residuos transformándolos en una fase cristalina no fibrosa y no tóxica.

El uso de agua supercrítica, en condiciones subcríticas ($T < 200^{\circ}\text{C}$), permite resolver algunos puntos críticos de los tratamientos térmicos, tales como:

- Transporte de solución acuosa dentro del amianto
- Humectabilidad del asbesto
- Uso de reactivos peligrosos
- Adopción de medidas preventivas y de seguridad adecuadas
- Utilización de materiales especiales (aleaciones y/o aceros inoxidables) que puedan tener un impacto significativo en los costes de tratamiento.

En este sentido, el agua supercrítica actúa de tal manera que:

- Los fluidos supercríticos aceleran los procesos de transporte porque tienen propiedades como la viscosidad y los coeficientes de difusión intermedios entre un gas y un líquido.
- Sólo habría una fase fluida que se comportara como un gas denso.

- El tratamiento hidrotérmico del crisotilo en agua neutra supercrítica permite trabajar con un pH "neutro" y evitaría condiciones de trabajo químicamente agresivas.
- Facilitaría la elección de los materiales de construcción.

En el caso de tratamientos térmicos con temperaturas superiores a 590-600°C, a los problemas de:

- Polvo liberado?
- Tipo de material (quebradizo)
- Tiempos de procesamiento?
- Presencia de sustancias orgánicas en la matriz del producto que darían lugar a productos de combustión incompleta.

El agua supercrítica actúa de tal manera que:

- El material es "procesado" en húmedo (el agua es parte del ambiente de reacción).
- Se aplica a cualquier tipo de material
- El problema del polvo no existiría porque la planta es de circuito cerrado.
- La presencia de oxidante permitiría quemar todos los organismos presentes en la matriz en CO₂ y H₂O.

Mediante la instalación de una planta de tratamiento hidrotérmico en agua supercrítica, se obtienen mayores ventajas frente a los tratamientos térmicos, ya que requiere plantas más compactas y cerradas, y por tanto intrínsecamente más seguras. Además, los vertederos no son una opción sostenible.

Finalmente, el producto obtenido del proceso es un sólido inerte (sustancialmente silicatos de Mg y/o Ca) y el material puede ser reutilizado como materia prima, con un valor de mercado de unos **20 Euros/tonelada**.

4. Los proyectos “Cluster” en la química verde

Los proyectos *Cluster* representan incentivos para el desarrollo de las empresas, referidos a las cadenas productivas para las que existe una mayor vocación a nivel regional y local. El objetivo de estos proyectos es proporcionar a las empresas afectadas:

- un análisis detallado y exhaustivo de todos los aspectos técnicos y científicos;
- un análisis económico que ponga de relieve la relación coste-beneficio.

Están regulados por el *Orden IET/1444/2014, de 30 de julio del Ministerio de Industria, Energía y Turismo*, modificada por la *Orden IET/1009/2016, de 20 de junio*, por la que se establecen las bases reguladoras de las ayudas de apoyo a agrupaciones empresariales innovadoras con objeto de mejorar la competitividad de las pequeñas y medianas empresas.

En el texto consolidado se dice lo siguiente: La nueva Estrategia Española de Ciencia y Tecnología y de Innovación 2013-2020 plantea la necesidad de reforzar el papel de los «clusters» como agentes capaces de fomentar la colaboración entre universidades y centros de I+D y el tejido productivo como medida de mejora de la competitividad. Los «clusters» son considerados importantes agentes de innovación, al igual que en el *Programa Marco de Investigación e Innovación (2014-2020), Horizon 2020*[70].

La consecución de este objetivo requiere la utilización de una metodología que combine actividades de formación, investigación, desarrollo y experimentación.

Debido a su carácter no comercial y no competitivo, los resultados obtenidos en el curso de las actividades de los proyectos *Cluster* deben difundirse y ponerse a disposición de la industria sobre una base no discriminatoria. Debido a esta característica, los proyectos cluster están totalmente cubiertos financieramente por el gasto público.

El modelo de proyecto cluster prevé una primera fase de sensibilización e información de las empresas potencialmente interesadas sobre el estado de la técnica de un sector, y una fase contextual de recopilación de los datos de los miembros de las empresas. Una vez definido el grupo de participantes, se identifica un ejecutor con las habilidades técnicas y científicas adecuadas para ejecutar el programa de actividades previsto. Durante la ejecución de la intervención, las empresas deberán aportar su apoyo para definir las soluciones a seguir, su experimentación y validación tecnológica. Los resultados y las soluciones identificadas se difundirán a todas las empresas/entidades del sector.

4.1 Ejemplos de clusters que utilizan disolventes verdes

Proyecto cluster de “Moléculas bioactivas a partir de biomasa”

Este proyecto consiste en el desarrollo de un proceso de extracción utilizando fluidos supercríticos de moléculas o clases moleculares procedentes de la transformación de residuos o biomasa para su uso en la industria farmacéutica y/o alimentaria como suplementos. Las empresas participantes en el proyecto han manifestado la necesidad de profundizar en el conocimiento de los sistemas de extracción más acordes con los principios de la química verde, con el objetivo final de obtener moléculas activas con técnicas de extracción innovadoras. De esta manera, esperan poder ampliar sus canales de venta con precios más competitivos.

La actividad experimental duró alrededor de un año[71].

Las empresas, departamentos universitarios, centros de investigación públicos y privados que quisieran participar en el proyecto, operan en el campo de:

- Agricultura
- Industrias alimenticias
- Fabricación de productos químicos
- Fabricación de productos farmacéuticos
- Sectores similares a los anteriores

Las actividades, llevadas a cabo durante el año de experimentación, han sido:

- Elección de la biomasa, entre 2-3 biomasas en las que centrar el trabajo en función de la disponibilidad estacional y de las cantidades disponibles.
- Caracterización de la biomasa en términos de cantidades.
- Desarrollo del protocolo de extracción, basado en las moléculas “target” y el protocolo de extracción óptimo en función del coste/rendimiento.
- Análisis del extracto, caracterizado químicamente con la ayuda de instrumentación específica como: HPLC, LC-MS, GS-MS, NMR, MALDI y Q-TOF.
- Verificación del rendimiento, a través de una evaluación económico-financiera de la conveniencia de extraer determinadas moléculas.

Específicamente, se ha hecho hincapié en las biomasas potencialmente ricas en esas sustancias químicas (antioxidantes, colorantes, polisacáridos, etc.) y/o mezclas de compuestos (aceites esenciales) de cierto interés o para ser usado como suplemento. Las matrices se identificaron previamente al inicio de las actividades y de acuerdo con las empresas y organismos involucrado en el proyecto.

En resumen, la actividad de proyecto se refería a las siguientes matrices:

- Lentisque (hojas y bayas),
- Salvia
- Helicriso
- Orujo de uva
- Residuos de la industria aceitera de diferentes cultivares

Desarrollo de las condiciones de extracción de biomasa

El objetivo de la actividad es identificar las condiciones óptimas del proceso para la extracción de vapor, es decir, definir los parámetros representados por: masa de la matriz, humedad de la matriz, tamaño de las partículas, tiempo de extracción, condiciones de refrigeración, rendimiento de la extracción. También se identifican las condiciones del proceso de extracción con dióxido de carbono supercrítico, representadas por: cantidad de matriz, humedad de la matriz, tamaño de partícula, temperatura y presión en el extractor, caudal de CO₂, temperatura y presión en los separadores, tiempo de extracción, rendimiento de la extracción. Las pruebas se realizan utilizando plantas piloto/laboratorios para ambas tecnologías. Se considera imprescindible proceder, en una primera fase, a la extracción en el laboratorio, con el fin de definir, utilizando menores cantidades de materia prima, las condiciones de funcionamiento para la extracción por planta piloto.

Como indicador de seguimiento, se elabora un Informe con los parámetros de proceso relativos a la destilación por corriente de vapor y a la extracción supercrítica de CO₂ de las diferentes matrices de planta utilizadas.

Tras las extracciones se realiza la caracterización química y la actividad biológica de los extractos de las matrices vegetales disponibles. En esta fase, las características extractivas se evalúan en términos de rendimiento y pureza. La caracterización química de los extractos (p.ej. aceites esenciales) obtenidos por hidrodestilación (HD) o con CO₂ supercrítico (FSE) se realiza mediante técnicas de GC, GC-MS, GC/MS/MS, HPLC, HPLC/MS, LC-MS, NMR, UV, etc[72].

Extracción y caracterización en el caso del orujo, con fluidos supercríticos (SFE)

Los parámetros para la extracción supercrítica de CO₂ fueron los siguientes:

T= 60°C, P= 200bar, co-disolvente= etanol, caudal= 1ml/min).

La muestra, con su color verdoso, se centrifugó a 13.000 rpm durante 15'. La fase sobrenadante, fuertemente coloreada de verde, se filtraba previamente y luego se utilizaba para la determinación de la concentración de polifenoles totales.

Los extractos de orujo se sometieron a la determinación de polifenoles totales por espectrofotometría, y luego al análisis cromatográfico en HPLC. El contenido total de polifenoles de la muestra de orujo extraída en CO₂ supercrítico es de **117.5 mg/L** (Figura 8).

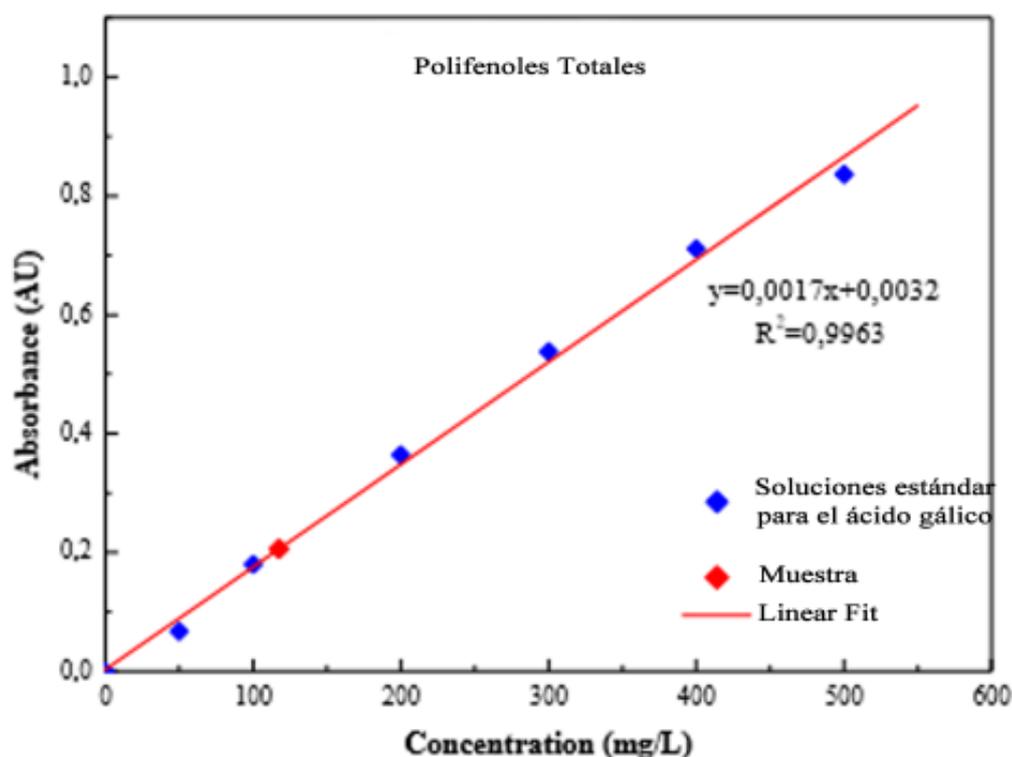


Figura 8. Determinación de los polifenoles totales de los extractos de orujo de uva

Gracias al proceso de extracción con fluidos supercríticos, la actividad biológica de los extractos de plantas fue evaluada posteriormente, en términos farmacológicos, sobre los efectos beneficiosos para la salud humana. En la búsqueda de compuestos terapéuticos útiles para diversas enfermedades, muchos productos naturales han sido estudiados en los últimos años, con perspectivas prometedoras. Se ha prestado mucha atención a los posibles beneficios cardiovasculares de los componentes de la dieta mediterránea, como el vino tinto y el aceite de oliva. En la base de los efectos sobre la salud humana de las moléculas de origen natural, se encuentra su acción antioxidante. De hecho, el aumento del estrés oxidativo debido a un

desequilibrio en la homeostasis redox celular se ha asociado tanto con la aparición de enfermedades cardiovasculares, como la hipertensión y la arteriosclerosis, como con el cáncer. La acción antioxidante de estos compuestos debería, de hecho, reducir las especies reactivas de oxígeno (ROS), reducir el estrés oxidativo mediante la prevención o atenuación de la aparición o progresión de estas enfermedades.

Al final de la actividad experimental, el proyecto de cluster prevé una evaluación económico-financiera del proceso adoptado, con el fin de dar la posibilidad a las empresas de desarrollar el trabajo a nivel industrial. Luego hay una actividad de formación, a través de una serie de reuniones con expertos de los sectores de complementos alimenticios y empresas farmacéuticas, destinadas a facilitar el intercambio de información y los efectos derivados del proceso de valorización de las moléculas y clases moleculares obtenidas. También contará con la colaboración de los organismos públicos que participan en el clúster. La actividad también proporciona asistencia a los operadores que participan en las fases del proyecto para abordar cualquier problema que pueda surgir en el curso de las líneas operativas. En particular, se presta atención a las posibles intervenciones para apoyar a las empresas que, como resultado de los resultados, expresan la intención de iniciar una primera producción. La dotación financiera destinada a la financiación de los Planes de Innovación presentados por las empresas individuales para el desarrollo de los resultados obtenidos, a través de los proyectos del clúster y en el presente caso es de 500.000 euros.

Líquidos iónicos para la captura de dióxido de carbono de mezclas de gases

Esta invención concierne moléculas nuevas adecuadas para uso en la separación/eliminación de dióxido de carbono de mezclas gaseosas como absorbentes en la fase líquida de dióxido de carbono y diseñado para permitir la liberación subsiguiente de dióxido de carbono absorbido. Además, se ha desarrollado un método y una planta para la captura de dióxido de carbono de mezclas de gases mediante el uso de un absorbente para el dióxido de carbono en la fase líquida. La idea surge del problema de la captura y almacenamiento de dióxido de carbono, en términos de capacidad relativa y energía necesaria para absorber y liberar CO₂, relacionado con el uso de los disolventes más comúnmente utilizados. Todo esto implica un uso masivo de energía y un aumento de los costes (Figura 9)[73].

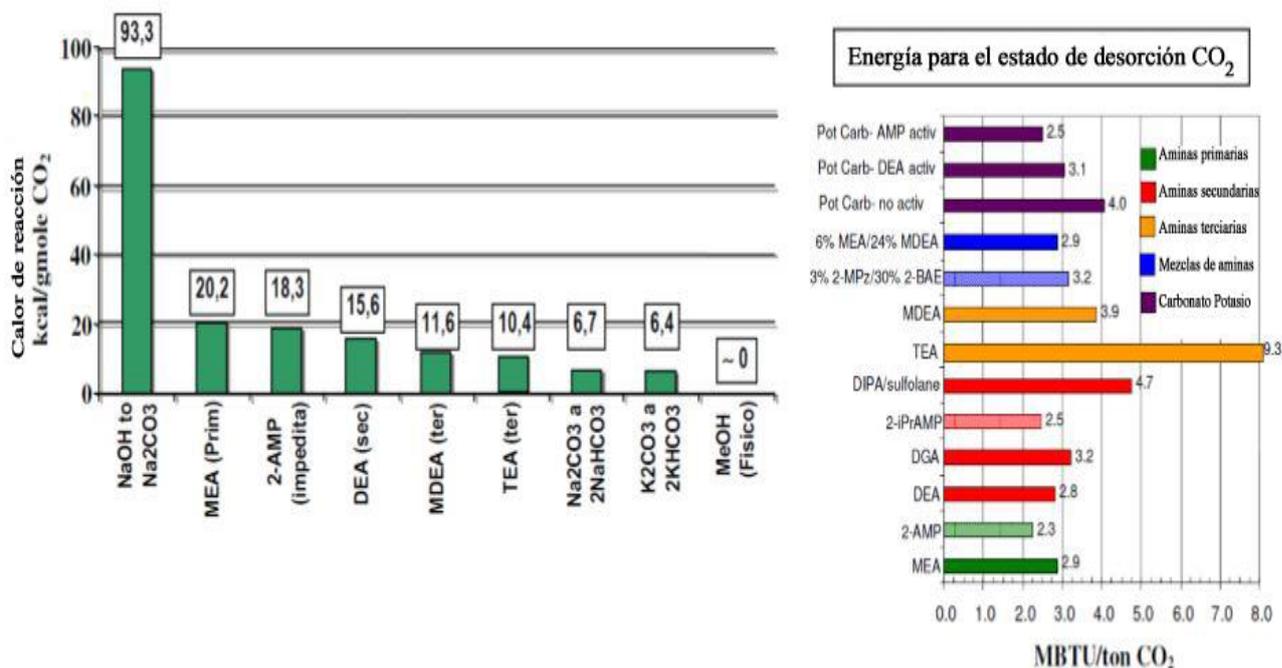


Figura 9. Energía necesaria para absorber y liberar CO₂

Por estas razones, se ha desarrollado y patentado un proceso de mejora para la captura del CO₂ a partir del biogás. La separación del biometano del biogás tiene lugar en un proceso de absorción en un disolvente (líquido iónico) de derivación natural que no presenta riesgos para los operadores y el medio ambiente. El proceso es altamente selectivo hacia el H₂S y el CO₂, mientras que la absorción de CH₄ es absolutamente insignificante. Una característica esencial del proceso es la baja temperatura (<85°C) en la fase de stripping, lo que permite una simplificación de la planta con una reducción del coste de inversión y, lo que es más importante, una reducción del consumo de energía y de los costes asociados. El proceso de purificación del biogás es similar a la depuración de agua, pero utiliza un disolvente de bajo impacto ambiental con una eficacia mucho mayor. La planta consta de dos columnas. En la primera columna, que puede trabajar incluso a una presión superior a la ambiental (hasta 10 bar), el líquido iónico captura selectivamente sólo el dióxido de carbono dejando pasar el metano. En una segunda columna, al bajar, se libera el CO₂. El líquido iónico es enviado a la primera columna para ser reutilizado en los siguientes ciclos de captura (Figura 10).

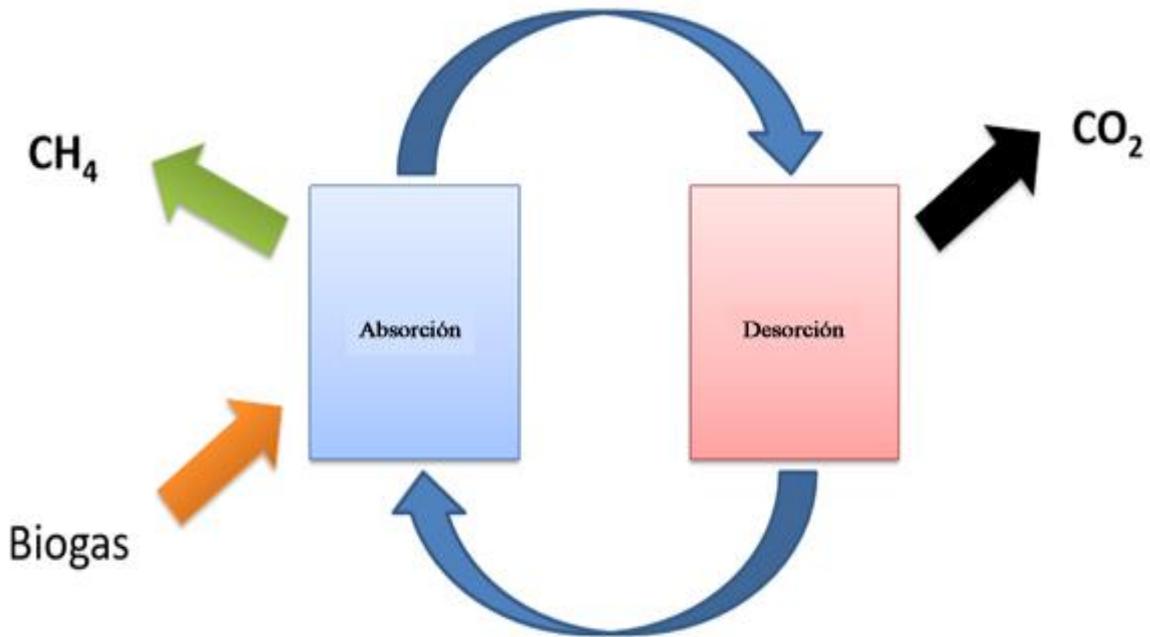


Figura 10. Proceso de captura de CO₂ del biogás (up-grading)

Después de identificar, sintetizar y probar las diferentes moléculas, se verificó la eficiencia y estabilidad de las moléculas seleccionadas mediante un reactor experimental inicial que produce biogás a partir de un vertedero. El reactor funcionó con 1 m³/h de biogás real compuesto de metano, CO₂ y trazas de nitrógeno.

Posteriormente, la experimentación, a través de ensayos realizados para verificar "en el campo" la viabilidad de la tecnología, ha permitido llegar a un acuerdo entre instituciones de investigación y empresas que trabajan en el sector medioambiental para la realización del prototipo industrial de 100 m³/h (Figuras 11-12).

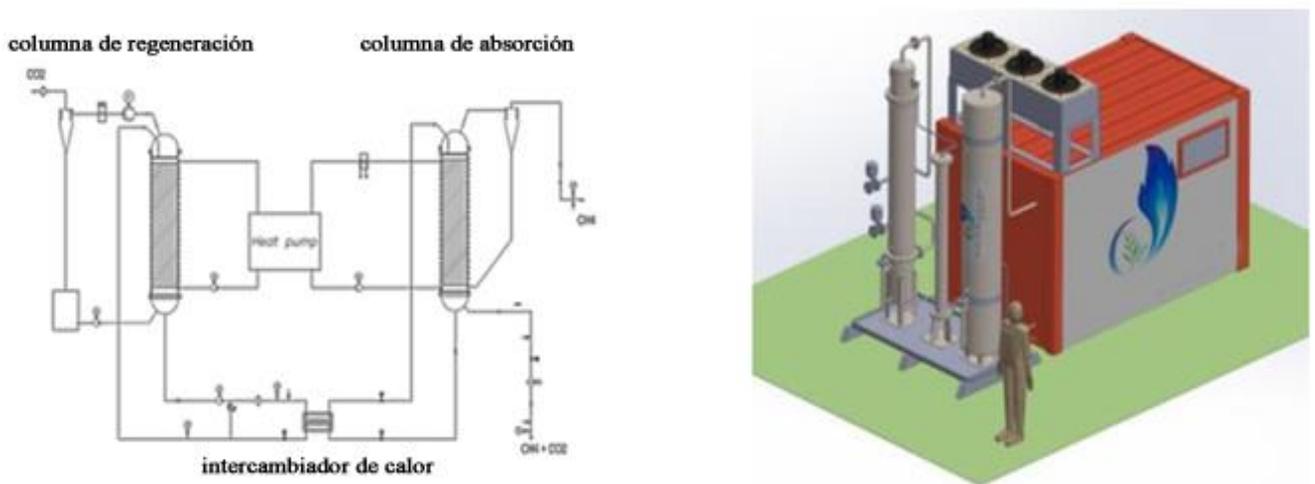


Figura 11. Esquema de funcionamiento y prototipo



Figura 12. Planta piloto 100 m³/h

La captura de CO₂ se ha convertido en un tema de interés en varios sectores energéticos, como el fotovoltaico. Uno de los principales problemas de la energía fotovoltaica es la posibilidad de almacenar energía para utilizarla en otro momento. En otras palabras, el excedente de energía solar se utiliza para producir hidrógeno que, combinado con el CO₂, permite obtener metano, con la ventaja adicional de reducir el dióxido de carbono en la atmósfera. Por lo tanto, este desarrollo tecnológico se ha convertido en una solución conveniente que, al "lavar" el biogás a partir del dióxido de carbono, permite producir biometano a un coste competitivo en comparación con otras fuentes de energía (gas natural o petróleo). El biometano así obtenido, además de provenir de fuentes eco-sostenibles, tiene una pureza del 98% y es más puro que el metano que proviene de las tuberías.

Otra ventaja es la regeneración del líquido. Para regenerar un líquido hay que llevarlo a una temperatura superior a 100 °C (por ejemplo, utilizando aminas), con un gasto considerable de energía. Por otro lado, los líquidos iónicos sólo necesitan 70 - 80 °C, con un considerable ahorro de energía y un coste de inversión y funcionamiento menor. Luego, con un proceso similar a un lavado químico, el biogás pasa al líquido que retiene el CO₂, luego el líquido se regenera y se puede repetir el proceso durante horas. Otro aspecto fundamental es que la construcción de una planta con estas características, que funciona a baja temperatura y con líquidos no tóxicos, requiere menos medidas de seguridad y, en el futuro, podría seguir trabajando con líquidos cada vez más avanzados a medida que avance la investigación. Finalmente, como resultado económico, este tipo de planta puede producir biometano para ser alimentado a la red y utilizado para dar gas y calefacción a unos **500 hogares**, por un valor económico de **500 mil euros al año**.

5. Conclusiones

En este trabajo se han evaluado las características y aplicaciones con bajo impacto ambiental de los principales disolventes verdes. Se ha prestado más atención a ejemplos concretos en los que, en los diferentes proyectos industriales, el aspecto técnico (físico y químico) nunca se separa del económico, lo que empuja a entender las necesidades del mercado y de las instituciones. La misma tecnología puede tener varias aplicaciones, también gracias al uso de disolventes verdes.

El desarrollo de tecnologías "green" en los sectores químico, agroindustrial y energético representa el escenario prioritario para la evolución "sostenible" de las actividades manufactureras de bajo o nulo impacto ambiental según los paradigmas de la "Green Economy". Las grandes agencias ambientales, la gran industria y el mundo de la química en general están desarrollando códigos de conducta que identifican estrategias precisas para prevenir la contaminación. En este sentido, la *química verde* representa la piedra angular del progreso tecnológico del nuevo siglo y exige, en particular, que las ciencias químicas desempeñen un papel primordial en la conversión de las viejas tecnologías en nuevos procesos limpios y en el diseño de nuevos productos y procesos respetuosos con el medio ambiente. Algunas estrategias posibles para alcanzar estos objetivos son:

1. Optimizar el balance de masa global para minimizar las aguas residuales;
2. Minimizar los costes energéticos, por ejemplo, diseñando procesos a temperatura ambiente;
3. Utilizar materias primas procedentes de fuentes renovables;
4. Sustituir los compuestos obsoletos por otros que mantengan su eficacia funcional y reduzcan, en la medida de lo posible, la toxicidad para las personas y el medio ambiente.

Específicamente, los fluidos supercríticos y los líquidos iónicos representan los "green pillars" (pilares verdes) de la nueva química basada en la drástica reducción del uso de disolventes orgánicos, la multifuncionalidad de los sistemas y plantas, la drástica reducción de los residuos tóxicos liberados en el medio ambiente. La evolución de la investigación en estos sectores está abriendo escenarios muy interesantes también gracias a las posibilidades que ofrecen los proyectos clúster descritos anteriormente. El desarrollo de tecnologías avanzadas, sin embargo, requiere un enfoque transversal y multidisciplinar con la necesidad, por parte de los investigadores y/o desarrolladores de tecnología, de interactuar constantemente con especialistas en áreas y sectores que también están muy alejados de los suyos.

"Todo está conectado. Tomar un recurso y aprovecharlos al máximo: ésta es la economía circular".

Bibliografía

1. P.T. Anastas, J.C. Warner, Green Chemistry, Oxford Univ. Press, Oxford (UK),1998.
2. G.Centi,S.Perathoner,Catal.Today, 2003,77, 287.
3. Plechkova, N. V.; Seddon, K. R., Chemical Society Reviews 2008, 37, 123-150.
4. Seddon, K. R. In Green Chemistry, Gordon Research conferences, Lucca (Barga) Italy 2012;July 22-27.
5. Fox, D. M.; Awad, W. H.; Gilman, J. W.; Maupin, P. H.; De Long, H. C.; Trulove, P. C., Green Chemistry 2003, 5, 724-727.
6. Hussey, C. L., Pure and Applied Chemistry 1988, 60, 1763-1772.
7. Wilkes, J. S.; Levisky, J. A.; Wilson, R. A.; Hussey, C. L., Inorganic Chemistry 1982, 21, 1263-1264.
8. Ionic Liquids in Synthesis. Weinheim, 2008.
9. Visser Ann, E.; Reichert, W. M.; Swatloski Richard, P.; Willauer Heather, D.; Huddleston Jonathan, G.; Rogers Robin, D., Characterization of Hydrophilic and Hydrophobic Ionic Liquids: Alternatives to Volatile Organic Compounds for Liquid-Liquid Separations. In Ionic Liquids, American Chemical Society: 2002; Vol. 818, pp 289-308.
10. D. Holbrey, J.; R. Seddon, K., Journal of the Chemical Society, Dalton Transactions 1999, 2133-2140.
11. Seddon Kenneth, R.; Stark, A.; Torres, M.-J., Viscosity and Density of 1-Alkyl-3methylimidazolium Ionic Liquids. In Clean Solvents, American Chemical Society: 2002; Vol. 819, pp 34-49.
12. Jeon, Y.; Sung, J.; Seo, C.; Lim, H.; Cheong, H.; Kang, M.; Moon, B.; Ouchi, Y.; Kim, D., The Journal of Physical Chemistry B 2008, 112, 4735-4740.
13. Cravotto, G.; Gaudino, E.; Boffa, L.; Lévêque, J.-M.; Estager, J.; Bonrath, W., Molecules 2008, 13, 149-156.
14. Microwaves in Organic Synthesis. Wiley-VCH ed.; 2006.
15. Cravotto, G.; Cintas, P., ChemInform 2006, 37, no-no.
16. Cravotto, G.; Cintas, P., Chemistry – A European Journal 2007, 13, 1902-1909.
17. Leveque, J.-M.; Cravotto, G., ChemInform 2006, 37.
18. Fabris, M.; Lucchini, V.; Noè, M.; Perosa, A.; Selva, M., Chemistry – A European Journal 2009, 15, 12273-12282.
19. http://www.sigmaaldrich.com/Area_of_Interest/Chemistry/Chemical_Synthesis/Product_Highlights/CBILS.html

20. Smiglak, M.; Hines, C. C.; Rogers, R. D., *Green Chemistry* 2010, 12, 491-501.
21. Welton, T., *Chemical Reviews* 1999, 99, 2071-2084.
22. Lévêque, J.-M.; Estager, J.; Draye, M.; Cravotto, G.; Boffa, L.; Bonrath, W., *Monatshefte für Chemie / Chemical Monthly* 2007, 138, 1103-1113.
23. Chauvin, Y.; Mußmann, L.; Olivier, H., *Angewandte Chemie* 1995, 107, 2941-2943.
24. J. Adams, C.; J. Earle, M.; R. Seddon, K., *Chemical Communications* 1999, 10431044.
25. J. Dyson, P.; J. Ellis, D.; Welton, T.; G. Parker, D., *Chemical Communications* 1999, 25-26.
26. Monteiro, A. L.; Zinn, F. K.; de Souza, R. F.; Dupont, J., *Tetrahedron: Asymmetry* 1997, 8, 177-179.
27. Suarez, P. A. Z.; Dullius, J. E. L.; Einloft, S.; De Souza, R. F.; Dupont, J., *Polyhedron* 1996, 15, 1217-1219.
28. Suarez, P. A. Z.; Dullius, J. E. L.; Einloft, S.; de Souza, R. F.; Dupont, J., *Inorganica Chimica Acta* 1997, 255, 207-209.
29. Ellis, B.; Keim, W.; Wasserscheid, P., *Chemical Communications* 1999, 337-338.
30. Abdul-Sada A.K., A. P. W., Hodgson P.K.G., Seddon K.R., Stewart N.J., WO9521871, 1995.
31. J. Earle, M.; B. McCormac, P.; R. Seddon, K., *Chemical Communications* 1998, 2245-2246.
32. Boon, J. A.; Levisky, J. A.; Pflug, J. L.; Wilkes, J. S., *The Journal of Organic Chemistry* 1986, 51, 480-483.
33. J. Earle, M.; R. Seddon, K.; J. Adams, C.; Roberts, G., *Chemical Communications* 1998, 2097-2098.
34. Davey P. N., N. C. P., Seddon K. R., Earle M. J., WO9919288, 1999.
35. Herrmann, W. A.; Böhm, V. P. W., *Journal of Organometallic Chemistry* 1999, 572, 141-145.
36. Carmichael, A. J.; Earle, M. J.; Holbrey, J. D.; McCormac, P. B.; Seddon, K. R., *Organic Letters* 1999, 1, 997-1000.
37. Hallett, J. P.; Welton, T., *Chemical Reviews* 2011, 111, 3508-3576.
38. G. Huddleston, J.; D. Rogers, R., *Chemical Communications* 1998, 1765-1766.
39. Znamenskiy, V.; Kobrak, M. N., *The Journal of Physical Chemistry B* 2003, 108, 1072-1079.
40. *Ionic Liquids: Industrial Applications for Green Chemistry*. ACS Symp. Ser.: Washington D.C., 2002; Vol. 818.

41. Green Industrial Applications of Ionic Liquids. NATO Science Series II: Mathematics, Physics and Chemistry: Kluwer, Dordrecht, 2002; Vol. 92.
42. Ionic Liquids as Green Solvents. American Chemical Society: 2003; Vol. 856, p 620.
43. Allen, D.; Baston, G.; Bradley, A. E.; Gorman, T.; Haile, A.; Hamblett, I.; Hatter, J. E.; Healey, M. J. F.; Hodgson, B.; Lewin, R.; Lovell, K. V.; Newton, B.; Pitner, W. R.; Rooney, D. W.; Sanders, D.; Seddon, K. R.; Sims, H. E.; Thied, R. C., Green Chemistry 2002, 4, 152-158.
44. Earle, M. J.; McCormac, P. B.; Seddon, K. R., Green Chemistry 2000, 2, 261-262.
45. Dr. Maase, M.; Dr. Massonne, K.; Dr. Vagt, U., Chemfiles 2004, 5, article 6.
46. Olivier-Bourbigou, H.; Chodorge, J. A.; Travers, P., Petroleum Technology Quarterly 1999, 4, 141-142,144,146.
47. Rogers, R. D.; Seddon, K. R., Science 2003, 302, 792-793.
48. Oligomerization. Paris, 2001; Vol. 3, p 321.
49. An Introduction to Ionic Liquid. the Royal Society of Chemistry: 2010; p 248.
50. <http://www.ensc-lille.fr/actu/GCI/olivier.pdf>
51. Dzyuba, S. V.; Bartsch, R. A., Tetrahedron Lett 2002, 43, 4657-4659.
52. Freemantle, M., Chemical & Engineering News Archive 1998, 76, 32-37.
53. Electromagnetic Fields, 2nd ed. John Wiley & Sons ed.; New York, 1986.
54. Hansen, C. H., 2007.
55. Chimica Fisica IV ed. Zanichelli: 2004.
56. Tosi, M. P., Annual Review of Physical Chemistry 1993, 44, 173-211.
57. Edward W. Castner, J.; Wishart, J. F., The Journal of Chemical Physics 2010, 132, 120901.
58. Shimizu, K.; Costa Gomes, M. F.; Pádua, A. A. H.; Rebelo, L. P. N.; Canongia Lopes, J. N., Journal of Molecular Structure: THEOCHEM 2010, 946, 70-76.
59. Hubbard, C. D.; Illner, P.; van Eldik, R., Chemical Society Reviews 2011, 40, 272290.
60. Hansen Solubility Parameter a user's handbook. CRC press: Boca Raton FL, 1999.
61. Trost, B. M., Science 1991, 254, 1471.
62. Curzons, A. D.; Constable, D. J. C.; Mortimer, D. N.; Cunningham, V. L., Green Chemistry 2001, 3, 1-6.
63. Reverchon, E, et al., De Marco, I., 2006, Supercritical fluid extraction and fractionation of natural matter, J. Supercrit. Fluids 38 146–166.
64. Anastas, and Kirchhoff, Origins, current status, and future challenges of green chemistry. Accounts of Chemical Research, 2002. 35(9): p. 686-694.

65. Rahoma S. Mohamed and G.Ali Mansoori, The use of Supercritical Fluid Extraction Technology in Food Processing, (June 2002).
66. Marr, R., Gamse, T., 2000, Use of supercritical fluids for different processes including new developments—a review, Chem. Eng. Process. 39 19–28.
67. Jonathan Kamler and J. Andres Soria. 2012. Supercritical Water Gasification of Municipal Sludge: A Novel Approach to Waste Treatment and Energy Recovery. Gasification for Practical Applications", Chapter 6 Edited by Yongseung Yun, ISBN 978-953-51-0818-4.
68. Kritzer P and Dinjus E.;2001 An assessment of supercritical water oxidation (SCWO). Existing problems, possible solutions and new reactor concepts. Chem Eng J ;83:207–14.
69. S. Gordo, A. Servida. Inertización de residuos que contienen amianto a través de un proceso hidrotérmico innovador, Proyecto Interuniversitario de Investigación Industrial - Politecnico di Milano (G. Nano) Universidad de Génova. 2015.
70. Orden IET/1009/2016, de 20 de junio, por la que se establecen las bases reguladoras de las ayudas de apoyo a agrupaciones empresariales innovadoras con objeto de mejorar la competitividad de las pequeñas y medianas empresas.
71. Proyecto Green Chemistry: Moléculas bioactivas a partir de biomasa - Università degli Studi di Sassari. 2015.
72. Manuel Pinelo, Anis Arnous and Anne S. Meyer (2006). Upgrading of grape skins: Significance of plant cell wall structural components and extraction techniques for phenol release. Trends in Food Science & Technology 17 579-590.
73. M. Acciarri, S. Binetti, M. Meschia, B. Vodopivec. Departamento de Ciencia de Materiales y Centro de Investigación de Energía Solar Milano-Bicocca (MIB-SOLAR) - Universidad de Milán-Bicocca. 2018.