



Máster en Química Sostenible **66203 - Disolventes y métodos de reacción no convencionales**

Guía docente para el curso 2013 - 2014

Curso: 1, Semestre: 0, Créditos: 9.0

Información básica

Profesores

- **Luis Salvatella Ibáñez** lsalvate@unizar.es
- **José Santiago Urieta Navarro** urieta@unizar.es
- **Ana María Mainar Fernández** ammainar@unizar.es

Recomendaciones para cursar esta asignatura

La docencia de la asignatura está dividida en tres bloques temáticos, correspondientes a Disolventes (Luis Salvatella), Fluidos supercríticos (Ana M. Mainar) y Fotoquímica y Electroquímica (Juan I. Pardo, José S. Urieta). Se recomienda trabajar de forma continuada desde el primer día.

Actividades y fechas clave de la asignatura

Con carácter orientativo, se propone el siguiente calendario:

mediados de febrero - final de marzo: docencia de la asignatura

segunda quincena de febrero: introducción a la edición de un wikilibro y asignación a los estudiantes de los trabajos a realizar en Fotoquímica-Electroquímica y Fluidos Supercríticos.

segunda quincena de marzo: sesiones prácticas de Informática de Fluidos Supercríticos

final de marzo: entrega y presentación oral del informe de Fluidos Supercríticos

mediados de abril: calificación del capítulo del wikilibro

final de abril: entrega y presentación oral del informe de Fotoquímica y Electroquímica

final de mayo: entrega ejercicios de Informática de Fluidos Supercríticos

Inicio

Resultados de aprendizaje que definen la asignatura

El estudiante, para superar esta asignatura, deberá demostrar los siguientes resultados...

- 1:** Justifica el papel y la importancia de los disolventes en los procesos químicos.
- 2:** Clasifica los principales tipos de disolventes verdes y sus propiedades.
- 3:** Conoce las propiedades físico-químicas y toxicológicas y las aplicaciones de los principales disolventes convencionales y de sus alternativas más sostenibles, incluidos los fluidos supercríticos.
- 4:** Explica los beneficios y propone razonadamente la sustitución de disolventes habituales por otros más respetuosos con el medioambiente.
- 5:** Identifica las principales técnicas y aplicaciones industriales de los fluidos supercríticos.
- 6:** Reconoce y determina las variables que caracterizan el equilibrio de fases.
- 7:** Aplica adecuadamente diferentes modelos teóricos y herramientas de cálculo para obtener propiedades termodinámicas en la región subcrítica y supercrítica.
- 8:** Identifica los principales métodos de reacción no convencionales y su utilidad sintética e industrial.
- 9:** Contrasta las ventajas e inconvenientes de las activaciones por microondas y ultrasonidos.
- 10:** Conoce las propiedades y aplicaciones de los métodos de reacción de bajo impacto ambiental, como fotoquímica, electroquímica y otros.
- 11:** Reconoce los fundamentos físico-químicos de la fotoquímica y su importancia en el medioambiente.
- 12:** Identifica las principales aplicaciones industriales de la fotoquímica.
- 13:** Identifica los fenómenos electroquímicos más importantes.
- 14:** Enumera y explica las principales aplicaciones industriales de la electroquímica.

Introducción

Breve presentación de la asignatura

La filosofía de la Química Sostenible se basa en 12 principios propuestos por Paul Anastas y John Warner.

Esta asignatura está diseñada para cubrir el octavo principio, dedicado al "uso de disolventes y condiciones de reacción más seguros". Entre los disolventes con bajo impacto ambiental pueden destacarse el agua, los líquidos fluorados, los líquidos iónicos, así como los fluidos supercríticos, que presentan propiedades físico-químicas intermedias entre los gases y los líquidos. Además, entre las condiciones de reacción más interesantes pueden destacarse la Fotoquímica y la Electroquímica. La asignatura está estructurada en 3 bloques temáticos, correspondientes a Disolventes, Fluidos Supercríticos y Fotoquímica y Electroquímica.

Contexto y competencias

Sentido, contexto, relevancia y objetivos generales de la asignatura

La asignatura y sus resultados previstos responden a los siguientes planteamientos y objetivos:

El principal objetivo de la asignatura de Disolventes y métodos de reacción no convencionales consiste en el desarrollo de la competencia específica del máster:

-Diseñar la modificación o sustitución de procesos químicos por otros menos dañinos con el medioambiente basándose en técnicas específicas en Química Sostenible

Además de ésta, se desarrollarán otras competencias específicas del máster, como:

-Evaluar el grado de riesgo de un proceso o reacción química y la toxicidad de los compuestos implicados

-Identificar los principales obstáculos a la implantación de las distintas técnicas de Química Sostenible

La asignatura de Disolventes y métodos de reacción no convencionales se imparte en el segundo semestre, una vez ha finalizado la docencia de Fundamentos de la sostenibilidad y la Química Sostenible, Biotransformaciones y procesos avanzados en la Industria, Catálisis, Diseño y control de procesos y Legislación ambiental y toxicología. Esto permite relacionar los conceptos introducidos en esta asignatura con otros estudiados en las asignaturas citadas.

En esta asignatura se pretende que el estudiante tome conciencia de la importancia de los disolventes en los procesos industriales y que adquiera la capacidad de proponer alternativas menos dañinas para el medioambiente. Asimismo, se aspira a que el alumno conozca las ventajas e inconvenientes de los métodos de reacción no convencionales para que pueda analizar el efecto de su implantación en la Industria.

Las actividades docentes programadas permitirán desarrollar la siguiente competencia básica (según el RD 1393/2007):

-Que los estudiantes sepan comunicar sus conclusiones (y los conocimientos y razones últimas que las sustentan) a públicos especializados y no especializados de un modo claro y sin ambigüedades. Además, estas actividades docentes permitirán el desarrollo de las siguientes competencias transversales del máster:

-Obtener información de distintos tipos de fuentes y evaluar su fiabilidad

-Ordenar, analizar críticamente y sintetizar información

-Usar de forma efectiva las tecnologías de la información y de las comunicaciones

-Gestionar de forma adecuada los recursos y el tiempo disponibles

-Transmitir información de forma oral, escrita o gráfica usando herramientas de presentación adecuadas

Contexto y sentido de la asignatura en la titulación

En la Química moderna, cada vez es más frecuente el desarrollo de procesos que implican manejo de fluidos a presión. Por un lado, la búsqueda de disolventes alternativos, benignos para el medio ambiente, ha conducido al empleo de fluidos a presión y/o en condiciones supercríticas que sustituyan a los disolventes orgánicos para evitar su efecto negativo. Por otro lado, estos fluidos se están mostrando muy eficaces para la eliminación de contaminantes (agua supercrítica), tratamiento de materiales (secado de hidrogeles, limpieza de circuitos y prótesis), extracción, fraccionamiento y precipitación (antioxidantes, biocidas) así como en la síntesis y formulación de nuevos materiales complejos (composites, recubrimientos, micro y nanopartículas).

Esta asignatura queda enmarcada perfectamente dentro de los objetivos de la titulación ya que permite profundizar en un campo de estudio específico dentro de la Química Sostenible permitiendo desarrollar en los estudiantes habilidades de adaptación a nuevas estrategias y tendencias que le capaciten para enfrentarse, con nuevas herramientas, a problemas multidisciplinares diversos y actuales.

Al superar la asignatura, el estudiante será más competente para...

- 1:** Seleccionar el disolvente o método de reacción más adecuado para llevar a cabo un proceso químico de forma eficiente y sostenible.
- 2:** Calcular las condiciones de operación más adecuadas para la aplicación de fluidos supercríticos en distintos procesos químicos.
- 3:** Evaluar la viabilidad de procesos químicos mediante métodos electroquímicos o fotoquímicos.

Importancia de los resultados de aprendizaje que se obtienen en la asignatura:

Un disolvente es un líquido necesario para llevar a cabo la mayoría de las reacciones y numerosos procesos químicos, pero que no se incorpora en el producto de reacción. Desgraciadamente, la mayoría de los disolventes actuales son dañinos para el medioambiente o la salud humana (destrucción de la capa de ozono, cambio climático, toxicidad, etc.). Teniendo en cuenta que buena parte de la producción anual de disolventes (17,9 millones de toneladas en 2005) acaba vertiéndose en la naturaleza, es lógico deducir que constituye una prioridad para la Humanidad la reducción de la cantidad y la toxicidad de los disolventes usados en la Industria. Sin embargo, la eliminación o sustitución de los disolventes industriales requiere conocimientos específicos sobre las propiedades a tener en cuenta en las correspondientes alternativas.

Por otra parte, un importante objetivo de la Química Sostenible consiste en la maximización de la obtención de los productos deseados (minimizando así la cantidad de residuos) y la minimización de la energía necesaria para su obtención. Una de las formas de conseguir estas mejoras se basa en la aplicación de algunos métodos de reacción no convencionales (fotoquímica, electroquímica, sonoquímica, activación por microondas).

En esta asignatura se presenta una panorámica sobre los principales tipos de nuevos disolventes (agua, disolventes fluorados, líquidos iónicos, fluidos supercríticos, disolventes inmovilizados...), incluyendo sus propiedades y aplicaciones.

En concreto, los resultados de aprendizaje del bloque temático dirigido a Fluidos Supercríticos permitirán al alumno adquirir una formación avanzada, tanto teórica como práctica, en un ámbito innovador como es el de los sistemas a presión y supercríticos. Con los resultados alcanzados, el alumno contará con una base robusta que le permita establecer estrategias alternativas y complementarias al trabajo de investigación que tradicionalmente se viene desarrollando en otras áreas de la Química para su aplicación directa en el campo de las reacciones orgánicas e inorgánicas, de los nuevos materiales y de la separación e identificación de sustancias.

Dentro de los métodos de reacción no convencionales tienen una importancia especial la Fotoquímica y la Electroquímica. Los resultados de aprendizaje correspondientes a los temas de Fotoquímica y Electroquímica permitirán al alumno comprender las potencialidades de la luz y la electricidad para una síntesis más limpia de productos o para la eliminación de contaminantes. Asimismo el alumno estará en disposición de plantear procesos de reacción en condiciones suaves de temperatura similares a las que se dan en la naturaleza. El alumno conocerá el uso de la luz como energía renovable al servicio de la Química, las principales aplicaciones industriales de la Fotoquímica y los desarrollos actuales. En cuanto a la Electroquímica, el alumno estará en disposición de aplicar las ventajas del electrón como reactivo para llevar a cabo reacciones más adecuadas. Interpretará cómo la energía eléctrica resulta limpia y segura en su uso y permite realizar reacciones a temperaturas moderadas, con el consiguiente ahorro energético, y conocerá cómo modificando adecuadamente las variables del proceso se consiguen elevadas selectividades con una notable disminución de la cantidad de subproductos.

Evaluación

Actividades de evaluación

El estudiante deberá demostrar que ha alcanzado los resultados de aprendizaje previstos mediante las siguientes actividades de evaluación

- 1:**

Edición de un capítulo de un wikilibro: 33%

El capítulo del wikilibro estará relacionado con la asignatura y será asignado a cada estudiante por el profesor. El wikilibro estará disponible en es.wikibooks.org. El capítulo abordará un tema tratado en la asignatura de forma rigurosa, pero deberá estar escrito correctamente con un lenguaje sencillo. El capítulo deberá ofrecer detalles y ejemplos y estará documentado con rigor citando enlaces adecuados de bibliografía en papel y de páginas web. La calificación de esta asignatura supondrá un 33% de la calificación final del estudiante de la asignatura.

2:

Presentación de informes escritos y orales sobre temas de la asignatura: 53%

Bloque Temático Electroquímica y Fotoquímica: 28%

Bloque Temático Fluidos Supercríticos: 19%

Criterios:

- Tratamiento de la búsqueda científica (profundidad, criterios de selección, fuentes empleadas, etc.): 30% de la puntuación del bloque.
- Capacidad de Síntesis y Análisis (presentación de objetivos, interés del trabajo, relación con los bloques temáticos, adecuación de la extensión del trabajo, visión crítica, etc.): 40% de la puntuación del bloque.
- Habilidades orales y técnicas (estructura del trabajo, calidad de la presentación, capacidad expositiva, dominio del lenguaje y de la terminología, etc.): 30% de la puntuación del bloque.

3:

Resolución de casos prácticos por ordenador: 13%

Bloque Temático Fluidos Supercríticos: 10%

Criterios:

- Realización de los casos prácticos propuestos (10% del apartado)
- Ejecución y resolución (90% del apartado)

4:

Prueba global

Para cada convocatoria oficial, se realizará una prueba global de la asignatura en la fecha prevista en el calendario académico del máster. Podrá presentarse a dicha prueba global todo estudiante que cumpla alguna de los siguientes requisitos:

- No haya superado la asignatura mediante evaluación continua.
- Haya presentado mediante procedimiento administrativo un escrito dirigido al coordinador del máster solicitando la participación en dicha prueba en un plazo de diez días desde la publicación de las calificaciones obtenidas mediante evaluación continua.

Actividades y recursos

Presentación metodológica general

El proceso de aprendizaje que se ha diseñado para esta asignatura se basa en lo siguiente:

El proceso de aprendizaje que se ha diseñado para esta asignatura se basa en el planteamiento de una serie de actividades diversificadas, activas, colaborativas y exigentes que permitan alcanzar los resultados de aprendizaje previstos. En concreto se combinarán actividades de información o conceptuales con las de preparación de seminarios, resolución de problemas y

de casos prácticos próximos a la realidad junto con el uso de las TIC's como herramientas de trabajo habitual y de difusión del conocimiento.

De esta forma, se plantea el uso del Anillo Digital Docente para la comunicación entre profesor-estudiante como vía habitual de trabajo. Dada la ubicación de la asignatura en el segundo semestre, es posible integrar los conocimientos previamente adquiridos en otras asignaturas con los que aquí se presentan y difundirlos mediante la edición de un capítulo de un wikilibro relacionado con un tema de la asignatura, tal como se llevó a cabo durante el curso 2012-2013 (http://es.wikibooks.org/wiki/Disolventes_en_la_Industria_Qu%C3%ADmica). La experiencia del wikilibro cuenta con el seguimiento continuado del tutor de la actividad, que envía regularmente a los estudiantes un informe sobre la situación en ese momento del capítulo del libro.

Además, resulta fundamental la resolución de problemas y casos prácticos asistidos por ordenador para asimilar los conceptos aprendidos en las clases teóricas o informativas y motivar a los estudiantes en aspectos concernientes al estudio de la asignatura para alcanzar las competencias de selección, cálculo y evaluación de aquellos disolventes y métodos de reacción más adecuados para integrar procesos químicos alternativos

En lo referente a los seminarios de Fotoquímica-Electroquímica y Fluidos Supercríticos se propone a los alumnos una serie de temas relacionados con dichos campos sobre los que deberán presentar un informe escrito y realizar una presentación oral del contenido de su tema apoyada con medios audiovisuales a la que seguirá una discusión sobre la base de una serie de preguntas formuladas por los profesores de la asignatura. Los temas cubrirán aspectos importantes de la Fotoquímica, la Electroquímica y los Fluidos Supercríticos y el informe se centrará en los avances recientes de mayor relevancia. La realización de informes escritos aúna la metodología de enseñanza-aprendizaje basada en trabajos teóricos con el sistema de evaluación de trabajo académico. En el desarrollo de un tema de relevancia en el campo cubierto por la asignatura, el alumno profundiza en los conocimientos adquiridos en las clases magistrales y aprende a emplear con soltura herramientas de búsqueda bibliográfica al tiempo que pone en juego sus capacidades de dominio del lenguaje escrito. Asimismo hace uso de sus habilidades para analizar los aspectos más importantes de los contenidos de las fuentes bibliográficas utilizadas y para sintetizar de forma estructurada la información adquirida.

Actividades de aprendizaje programadas (Se incluye programa)

El programa que se ofrece al estudiante para ayudarle a lograr los resultados previstos comprende las siguientes actividades...

1:

Clases magistrales

Créditos: 6

n.º Sesiones: 30

Duración de las sesiones: 2 hr

Trabajo autónomo: 90.0 hr

El contenido de las sesiones teóricas será el siguiente:

Bloque Fundamental de Disolventes y Métodos de Reacción

Nuevos disolventes: agua, disolventes fluorados, líquidos iónicos, fluidos supercríticos, disolventes inmovilizados. Síntesis en agua. Propiedades físico-químicas del agua, efectos en la reactividad química, surfactantes, síntesis estequiométrica, catálisis en agua, catálisis micelar, sistemas bifásicos, aplicación industrial. Líquidos iónicos. Síntesis y purificación de los líquidos iónicos, propiedades físico-químicas, reacciones estequiométricas y no estequiométricas, síntesis inorgánica, síntesis de polímeros, reacciones biocatalíticas, sistemas bifásicos y trifásicos, separación de catalizadores o productos, aplicación industrial. Principios básicos de las técnicas de síntesis y metodologías. Utilidad sintética y ventajas medioambientales. Ejemplos de aplicación de la técnica. Reacciones sin disolvente. Reacciones sobre soportes minerales; reacciones sin disolvente, soporte o catalizador; catálisis por transferencia de fase sólido-líquido sin disolvente en Química Orgánica. Reactividad y selectividad. Activación por microondas. Activación por ultrasonidos.

Bloque Avanzado de Fluidos supercríticos

Equilibrio de fases a altas presiones. Cálculos del equilibrio de fases. Medidas experimentales en la región crítica. Fluidos supercríticos como disolventes. Fluidos supercríticos y materiales. Fluidos supercríticos y

reacciones químicas. Aplicaciones industriales de los fluidos supercríticos: aplicaciones en procesos de extracción y aplicaciones como disolventes en reacciones químicas estequiométricas y catalíticas.

Bloque Avanzado de Reacciones Fotoquímicas y Electroquímicas

Reacciones fotoquímicas y Medioambiente. Tecnología electroquímica y Medioambiente. Reacciones fotoquímicas: Conceptos básicos y leyes. Fotosíntesis. Fotorreactores. Fotocatálisis. Principales tipos de reacciones fotocatalíticas. Oxidaciones y reducciones electroquímicas. Electrocatálisis. Diseño de reactores electroquímicos. Electrodeposición. Fenómenos electrocinéticos. Procesos asistidos mediante membranas. Síntesis electroquímica. Sustitución de disolventes no verdes en síntesis electroquímica. Métodos electroquímicos para la eliminación de la contaminación.

2:

Sesiones de Problemas

Créditos: 2

n.º Sesiones: 10

Duración de las sesiones: 2 hr

Trabajo autónomo: 30 hr

Contenido de las sesiones: Resolución de problemas básicos para la comprensión del cálculo y modelado del equilibrio de fases y de las propiedades de transporte de fluidos a presión y supercríticos así como de Electroquímica y Fotoquímica.

3:

Prácticas de Ordenador

Créditos: 1

n.º Sesiones: 4

Duración de las sesiones: 2,5 h

Trabajo autónomo: 15 h

Contenido de las sesiones: Cálculo del equilibrio de fases en fluidos a altas presiones mediante herramientas informáticas como Excel y PE-2000 - Demostración de las técnicas experimentales de trabajo con fluidos a presión y supercríticos.

Planificación y calendario

Calendario de sesiones presenciales y presentación de trabajos

Impartición docencia de la asignatura*: febrero-marzo

L, M, X, J de 18:00 a 20:00 y V de 16:00 a 20:00

Lugar: Facultad de Ciencias

Impartición de prácticas de ordenador*: marzo

X, J de 18:00 a 20:00 y V de 16:00 a 20:00

Lugar: Facultad de Ciencias

Presentación y exposición de Informes*: marzo-abril

Lugar: Facultad de Ciencias

Presentación ejercicios por ordenador*: mayo

Lugar: ADD

* Fechas orientativas en función de disponibilidades y compatibilidad de horarios con otras asignaturas del máster.

Referencias bibliográficas de la bibliografía recomendada

- Adams, Dave J.. Chemistry in alternative reaction media / Dave J. Adams, Paul J. Dyson, and Stewart J. Tavener Chichester : John Wiley & Sons, cop. 2004
- Ahluwalia, V.K.. Green solvents for organic synthesis / V.K.. Ahluwalia, R.S. Varma . Oxford : Alpha Science International, cop. 2009
- Artificial photosynthesis : from basic biology to industrial application / edited by Anthony F. Collings and Christa Critchley Weinheim : Wiley-VCH, cop. 2005
- Chemical synthesis using supercritical fluids / edited by Philip G. Jessop and Walter Leitner Weinheim [etc.] : Wiley-VCH, cop. 1999
- Electrocatalysis / edited by Jacek Lipkowski and Philip N. Ross New York : Wiley-VCH, cop. 1998
- Freemantle, Michael. An Introduction to ionic liquids / Michael Freemantle . Cambridge : Royal Society of Chemistry, 2010
- Gas-expanded liquids and near-critical media : green chemistry and engineering / Keith W. Hutchenson, editor, Aaron M. Scurto, editor, Bala Subramaniam, editor. Washington, D.C. : American Chemical Society, cop. 2009
- Green chemistry using liquid and supercritical carbon dioxide / Edited by Joseph M. DeSimone, William Tumas Oxford : Oxford University Press, 2003
- Green reaction media in organic synthesis / edited by Koichi Mikami Oxford : Blackwell Publishing, cop. 2005
- Handbook of fluorine chemistry / John A. Gladysz, Dennis P. Curran, István T. Horváth (Eds.) . Weinheim : Wiley-VCH, cop. 2004
- Ionic liquids : industrial applications for green chemistry / Robin D. Rogers, Kenneth R. Seddon . Washington : American Chemical Society, cop. 2002
- Ionic liquids in synthesis / Peter Wasserscheid and Tom Welton (Eds.) . 2nd completely rev. and enlarged ed. Weinheim : Wiley-VCH, cop. 2008
- Kagan, J.. Organic Photochemistry: Principles and Applications
- Kappe, C. Oliver. Microwaves in organic and medicinal chemistry / C. Oliver Kappe, Alexander Stadler . Weinheim : Wiley-VCH, 2005
- Kappe, C. Oliver. Practical microwave synthesis for organic chemists : strategies, instruments and protocols / C. Oliver Kappe, Doris Dallinger, and S. Shaun Murphree . Weinheim : Wiley-VCH, cop. 2009
- Kerton, Francesca M.. Alternative solvents for green chemistry / Francesca M. Kerton . Cambridge : RSC Publishing, cop. 2009
- Mason, Timothy J.. Applied sonochemistry : the uses of power ultrasound in chemistry and processing / Timothy J. Mason and John P. Lorimer . Weinheim : Wiley-VCH, cop. 2002
- Methods and reagents for green chemistry : an introduction / edited by Pietro Tundo, Alvise Perosa, Fulvio Zecchini . Hoboken : Wiley-Interscience, cop. 2007
- Microwave methods in organic synthesis / volume editors, Mats Larherd, Kristofer Olofsson ; with contribution by P. Appukkuttan ... [et al.] . Berlin [etc.] : Springer, cop. 2006
- Molten salts and ionic liquids : never the Twain? / edited by Marcelle Gaune-Escard, Kenneth R. Seddon . Hoboken, N.J : Wiley, 2010
- Multiphase homogeneous catalysis / edited by B. Cornils ... [et al.] . Weinheim : Wiley-VCH, cop. 2005
- Nelson, W.A.. Green Solvents for Chemistry: Perspectives and Practice
- Polshettiwar, V.. Aqueous Microwave Assisted Chemistry
- Reichardt, Christian. Solvents and solvent effects in organic chemistry / Christian Reichardt . 3rd., updated and enl. ed. Weinheim : Wiley-VCH, imp. 2004.
- Supercritical carbon dioxide in polymer reaction engineering / edited by Maartje F. Kemmere and Thierry Meyer Weinheim : Wiley-VCH, cop. 2005
- Supercritical fluids : molecular interactions, physical properties, and new applications / Y. Arai, T. Sako, Y. Takebayashi (eds.) . Berlin [etc.] : Springer, cop. 2002
- Tanaka, Koichi. Solvent-free organic synthesis / Koichi Tanaka . 1st repr. Weinheim : Wiley-VCH, 2004
- Ultrasound in chemistry : analytical applications / edited by José-Luis Capelo-Martínez . Weinheim : Wiley-VCH, cop. 2009