



## PROTECCIÓN AMBIENTAL INTEGRADA EN LA PRODUCCIÓN: DOS EJEMPLOS DE LA QUÍMICA DE SÍNTESIS

Fritz Räuchle y Richard Korswagen  
*Instituto de Estudios Ambientales*  
*Pontificia Universidad Católica del Perú*  
*Apartado 1761, Lima, Perú*

### INTRODUCCIÓN

El aumento poblacional mundial y la expectativa de mejora material (calidad de vida) de la humanidad son actualmente los factores de mayor peso que amenazan "al tercer planeta desde el Sol". Como hasta el momento todos los recursos materiales provienen de este planeta y, por consiguiente, son finitos, el problema en cuestión es fácil de comprender.

Hemos salido del equilibrio ecológico hace décadas y no hay otro remedio que volver a él. Nuestro compromiso con las futuras generaciones es mantener nuestro planeta habitable.

Nuestro desarrollo sostenible abarca un **desarrollo ecológico, económico y social como concepto global**.

En el sentido económico este desarrollo significa destinar los bienes escasos de forma eficiente al uso humano, buscando un máximo de innovación.

En el sentido ecológico significa no exceder los límites que puedan agredir la vida natural (biodiversidad).

En el sentido social es indudable que a cada uno de los actualmente 6.000 millones de seres humanos hay que darles una oportunidad óptima de igualdades en el campo de la educación, [1, 2, 3] que es fundamental para el desarrollo individual.

Tenemos que abandonar la técnica de remediar situaciones embarazosas *a posteriori*. Conceptos que persiguen un saneamiento en primer lugar y no la prevención son obsoletos y el objetivo único debe ser el desarrollar procesos productivos con emisiones mínimas originarias, sean sólidas, líquidas o gaseosas, junto con una meta ideal de un reciclaje total del producto usado. [4]

**No se puede degenerar (desnaturalizar totalmente) materia nunca, solo energía y eso lo menos posible.**

## LA INDUSTRIA QUÍMICA Y EL DESARROLLO SOSTENIBLE

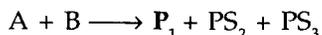
El negocio de la industria química, como cualquier otro, es producir y vender- con ganancias.

Como ningún proceso químico genera solo el producto deseado, sino también residuos, estamos ante un dilema. Para fabricar un producto, un bien, generamos forzosamente un residuo, un mal. Son las dos caras del dios romano Jano. [5]

La creciente toma de conciencia acerca de los problemas ambientales desemboca en decretos y regulaciones de los gobiernos a nivel mundial –en mayor o menor grado. La respuesta de la industria a estos decretos debe ser inmediata y contundente.

¿Cuáles son los factores que dan lugar a productos secundarios o laterales, muchas veces clasificables como residuos?

Al comprender estos factores determinantes estamos en condiciones de modificar los procesos de síntesis y de esta forma aproximarnos al óptimo deseado, incluido el punto de vista ambiental. Podemos representar una reacción química cualquiera de la manera siguiente:



El producto deseado  $P_1$  es acompañado por los co-productos  $PS_2$  y  $PS_3$ , bajo las condiciones tecnológicas dadas.

¿Cuáles son las leyes o factores que rigen la aparición de co- o sub-productos?

### 1. Conversión incompleta

En reacciones de equilibrio los componentes A y B no reaccionan completamente sino que queda un porcentaje inalterado de los dos eductos. Por eso uno de ellos se usa en exceso para forzar un nuevo equilibrio favorable hacia el lado de  $P_1$ . Ocasionalmente se usa A o B como disolvente (= exceso) para desplazar el equilibrio inicial "hacia la derecha".

### 2. Las impurezas en los eductos

La materia prima muchas veces no posee el grado de pureza "alto" para garantizar la formación de un solo producto. Este hecho se da mayormente en los minerales, materiales fósiles y biológicos. Ejemplos son la fabricación de papel a partir de pulpa de madera (celulosa y lignina), la contaminación del hidrógeno obtenido por la reacción de carbón con vapor de agua o la obtención de aluminio a partir de alúmina que contiene óxido de hierro (bauxita roja).

### 3. Productos laterales forzosos

La reacción química en sí permite la formación de otro(s) producto(s),  $PS_2$  y  $PS_3$ , adicionalmente al  $P_1$ . Esta realidad ocurre muy frecuentemente en la síntesis orgánica, en la cual intervienen moléculas complejas que ofrecen muchos centros activos que a su vez propician la aparición de los productos secundarios (en algunos casos el  $P_1$  se obtiene con un rendimiento menor que el 50%).

Ejemplos son:

- ácido p-toluenosulfónico: 40% mediante sulfonación;
- nitrometano: menor que 40% mediante decarboxilación por nitrito, y
- floroglucina: 30% mediante carboxilación.

Otros factores a tener en cuenta en una visión global del tema son el uso de disolvente y de medios de digestión en exceso. La degrada-

ción de ellos, en lo que se refiere a **su concentración molar**, frecuentemente lleva a procesos onerosos de reciclaje. Este también es el caso de los **catalizadores exhaustos** (que ya han perdido su actividad).

Finalmente entra el aspecto de la **energía inicial necesaria** para realizar un proceso, la llamada **energía de activación** (en forma de electricidad, calor o vapor), que se pierde muchas veces al enfriar la mezcla reactante. En el momento de generar esta energía inicial de activación muchas veces aparecen emisiones nocivas.

## ASPECTOS AMBIENTALES

La protección ambiental en la industria química se da en dos grandes áreas, la relacionada con el producto y la referida a la producción.

La primera se refiere a productos como pinturas libres de disolventes (pinturas al agua, pinturas en polvo), herbicidas, insecticidas de acción muy específica y biodegradables, y detergentes (que lavan a temperatura ambiente con la ayuda de enzimas), entre muchos otros. La segunda queremos tratar aquí con mayor detalle.

### *La protección ambiental durante la producción*

Un aspecto que habitualmente no entra tanto en la planificación por parte de los responsables es el del diseño apropiado de la planta de producción a fin de evitar emisiones, problemas de almacenaje, contaminación de aguas subterráneas, etc.

El fundador del "Royal College of Chemistry" en Londres, A.W. von Hofmann, pronunció ya en 1848 una famosa aseveración: "En una fábrica de productos químicos ideal... no existe en el sentido estricto un residuo sino solo productos, sean el primario o los secundarios. Cuanto más usa la fábrica real sus residuos más se acerca al estado ideal y más crecen sus ganancias".

Desde hace veinte años se intenta introducir este aspecto global (visión holística) de la protección ambiental mediante las siguientes medidas: [6]

- reducción o evitamiento del uso de materias tóxicas en el proceso productivo;
- uso de un reciclaje interno dentro de la planta industrial como parte inherente a la producción;
- desarrollo de materiales alternativos;
- inclusión de la fase de diseño en la producción y la disposición final de residuos inevitables, e
- implantación de reciclaje externo, en caso necesario.

En concreto, la gerencia de una empresa debe implantar las siguientes premisas en lo referente a medidas protectoras ambientales:

- tomar medidas preventivas y no correctivas;
- controlar los efectos ambientales de todas las etapas de un proceso productivo, y
- cooperar con todos los estratos sociales entre suministradores, consumidores y agencias de residuos para lograr un producto y producción equilibrados.

Es evidente que el reciclaje dentro de la planta es mucho más eficiente ambientalmente hablando que uno externo, por dos razones: a) porque la empresa generadora del residuo conoce a la perfección la naturaleza de este y b) porque el reciclaje externo implica un gasto de transporte adicional. Estas “cargas ambientales adicionales” se detectan enseguida al hacer un análisis concienzudo del “ flujo de materiales”.

Además hay que tener en cuenta:

- que dentro de la tecnología integrada empleada por la empresa se encuentre la llamada “producción limpia”, y
- que procesos que utilizan materiales sin “mochila ecológica” son los deseados.

Se llega con facilidad a estas conclusiones cuando se aplica el **aspecto global de la producción.**

Queremos evidenciar esta última conducta con la siguiente comparación: supongamos que una hidrogenación cualquiera se realiza con catalizadores de platino y de níquel; con el de Pt el producto requerido

se obtiene en un 98% y con uno de Ni solo de 80%. Sin el principio del aspecto global se diría que solo se debe trabajar con Pt, pero el aspecto global enseña que para obtener 1 kg de Pt se remueven 350 000 kg de tierra (relación ganga/mineral), mientras que en el caso del Ni esta remoción es mucho menor.

La conclusión es doble:

- 1) para evitar la mochila ecológica hay que reciclar el Pt; o, en general, cuanto más mochila ecológica pesa sobre un producto, más vale la pena reciclarlo;
- 2) al usar el Ni hay que hacer recircular la mezcla reactante hasta conseguir el rendimiento de 98% como mínimo.

Podemos concluir que siempre se debe utilizar **la mejor tecnología alcanzable en el momento**, según los criterios anteriores (estado del arte) **en su conjunto. Ya existen unas listas de confrontación para no saltar algunos criterios.**

También aquí podemos resumir la nueva filosofía de actuación industrial en lo referente al manejo de residuos (en orden decreciente) de la siguiente forma:

**evitar es mejor que minimizar que a su vez es mejor que re-aprovechar.**

Si todos los intentos de alcanzar los objetivos mencionados fallan solo quedan dos opciones:

- a) disposición final del residuo en un basural sin o con incineración previa (para reducir su volumen), y
- b) captación y purificación de los gases o aguas de emanación del basural.

No se menciona en este contexto aquí la protección ambiental integrada del producto que se refiere a la inclusión al proceso de producción de productos usados, verbigracia la re-utilización de plásticos. Esta actividad pertenece a la gestión de residuos que, sin embargo, también pertenece al concepto global de la protección del medio ambiente.

Aspectos como seguridad, energía y cuestiones económicas (cómo se calcula el precio final de un producto) extenderían en demasía este artículo, aparte de que la discusión sobre el precio justo de un producto es un asunto que no ha terminado aun.

Explicamos ahora con dos ejemplos la utilización en la práctica de los principios y criterios expuestos anteriormente. El primero pertenece al grupo de procesos en los cuales la recuperación de una materia prima se efectúa mediante el re-procesamiento de residuos, y el segundo proviene de la química orgánica, con un proceso de reciclaje de un reactante importante desechado y depositado como residuo hasta ahora.

**La utilización de gases y líquidos residuales en el proceso de cloración exhaustiva conducente a la producción de ácido clorhídrico puro.**

#### a) **Presentación del problema**

Al clorar compuestos orgánicos a escala industrial se forma una gran cantidad de cloruro de hidrógeno. Este está contaminado con hidrocarburos clorados, productos principales del proceso. Una medida del grado de contaminación está dada por la cantidad posible de compuestos AOX (compuestos orgánicos halogenados adsorbibles) adsorbidos mediante carbón activo. En muchísimas cloraciones no todo el cloro es consumido, dando lugar a su presencia en los gases resultantes, sean de compuestos clorados o del HCl gaseoso.

Este cloro libre debe ser retirado de estos gases por razones ecológicas y para elevar la calidad del ácido clorhídrico finalmente resultante.

Un método para obtener el cloruro de hidrógeno puro a partir de esta mezcla consiste en un tratamiento térmico de los gases contaminados con hidrocarburos a 600-1200 °C. Estas temperaturas se alcanzan quemando gas natural (principalmente metano) con un exceso de oxígeno en cámaras de combustión. La temperatura del tratamiento térmico empleado depende del grado de contaminación por parte de los hidrocarburos clorados.

Los gases resultantes de las cámaras de combustión contienen mínimos porcentajes de compuestos orgánicos y algo de cloro libre. Este se forma debido a la siguiente reacción:



es decir, el “equilibrio de Deacon” proporciona **cantidades adicionales** de cloro.

El paso subsiguiente radica en la adsorción del HCl; sin embargo, el cloro se disuelve en el HCl formado y parcialmente permanece también en los gases residuales. La remoción del cloro del HCl y de los gases es técnicamente difícil. Mediante un burbujeo de aire a través de la mezcla se puede remover el cloro pero con una pérdida apreciable del ácido también, o sea que la concentración del HCl disminuye.

Pero, ¡pensándolo bien este método del burbujeo genera una corriente adicional de gases residuales, que deben ser tratados! En principio estos gases se tratan con una solución alcalina, ¡lo que transforma un problema de un gas residual en otro de agua residual!

Un segundo método de reducir el cloro libre en los gases residuales consiste en introducir hidrógeno en la mezcla original (en las cámaras de combustión) pero, a título de ejemplo, solo se consiguió reducir el contenido de cloro libre de 600 a 48 mg/m<sup>3</sup>. [7]

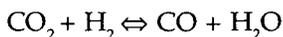
Uno podría pensar en que reduciendo la concentración de oxígeno en la reacción (1) se conseguiría la disminución del cloro libre. Esto teóricamente es correcto, pero en la práctica aparecen problemas con la deposición de carbón en las paredes de las cámaras de combustión, lo que trae consigo reacciones adicionales colaterales.

## **b) Solución mediante un proceso novedoso**

La idea es encontrar un proceso térmico en el cual todas las reacciones sean controlables. Además, el contenido de cloro en los gases residuales debe ser determinante en una u otra dirección, o sea, el nuevo proceso debe ser muy flexible y los gases resultantes deben poder ser liberados sin problema a la atmósfera.

La solución consiste en un tratamiento en dos etapas. la primera es una combustión bajo condiciones oxidantes, seguida por una reacción en una atmósfera reductora. [8]

En la primera cámara que recibe el gas original con HCl, Cl<sub>2</sub> y los hidrocarburos clorados, se quema la mezcla en presencia de petróleo liviano y oxígeno (puro o aire). En la segunda cámara, bajo condiciones reductoras, se evita la formación de carbono elemental. De todas maneras, sin embargo, las condiciones reductoras favorecen la formación de monóxido de carbono, según:



Este monóxido se quema después de haber absorbido el HCl en agua.

En el caso de que se requiera un producto muy puro las dos cámaras de combustión no pueden ser hechas de acero inoxidable, sino de acero esmaltado para evitar la contaminación por cloruros de hierro.

Las condiciones de reacción en la primera cámara son: temperatura: 1000-1300 °C, y un contenido de oxígeno libre de 0,5-5% en volumen, con mediciones hechas en la salida de la primera cámara.

El segundo tratamiento se efectúa a la misma temperatura con un contenido (volumen) de hidrógeno de 2-5%.

La regulación de la temperatura, sobre todo en la segunda cámara, se realiza mediante la inyección de vapor de agua.

Los gases resultantes de la segunda cámara pasan por dos columnas de adsorción después de un enfriamiento.

El ácido clorhídrico resultante es libre de cloro y de hidrocarburos clorados y no requiere más tratamiento; la concentración del ácido oscila entre el 31 y 37%.

**El gas residual final se libera a la atmósfera in restricción alguna, pues contiene solamente CO<sub>2</sub> y algo de vapor de agua.**

## La Reacción de Wittig en circuito cerrado.

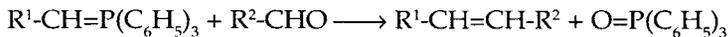
### a) El proceso clásico

Este proceso constituye el segundo ejemplo de producción química "ecológica" que queremos presentar en este artículo. La bien conocida reacción de Wittig se aplica frecuentemente en la síntesis (producción) de vitaminas, carotenoides, productos farmacéuticos y antibióticos. Consiste en la transformación de un aldehído con su grupo característico carbonílico  $>C=O$  en un enlace doble entre dos átomos de carbono  $>C=C<$  mediante un fosforileno.

Esquemáticamente podemos formular la siguiente secuencia (con trifenilfosfano como el producto de partida más comúnmente utilizado):



La sal de fosfonio así obtenida pierde HCl en presencia de una base y resulta en  $R^1-CH=P(C_6H_5)_3$ , un representante de un fosforileno (o ilida de fósforo). Estos fosforilenos son agentes olefinantes (y generadores de ligandos carbeno en la química organometálica [9]), lo que quiere decir que actúan sustituyendo un grupo carbonílico por un enlace doble  $C=C$ .

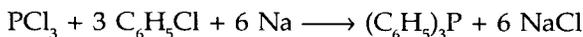


Esta reacción se distingue por sus condiciones suaves y rendimientos altos.

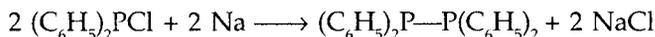
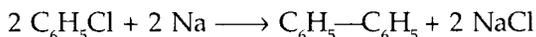
Estas dos características son de por sí muy compatibles con la protección ambiental porque cumplen con la llamada "Química limpia = Producción limpia".

Sin embargo, el hecho de que hay que usar un equivalente molecular, en cada reacción, de un fosfano (o fosfina) que se transforma en su óxido representa un serio obstáculo para un uso más difundido de la reacción de Wittig: el óxido de la fosfina se deposita como residuo con sus costos respectivos.

La síntesis del trifenilfosfano (o trifenilfosfina) es la siguiente:



cuyo rendimiento no es alto por la formación de productos secundarios como difenilo y difosfanos, entre otros. Estos productos secundarios se forman según las reacciones:



Consultada la bibliografía de nueve reacciones del tipo Wittig encontramos rendimientos que varían entre el 60% hasta 95%.

El óxido de trifenilfosfano resultante (TPPO, por sus siglas en inglés) es estable y como fosforífero puede causar eutrofización en lagos y ríos. Es por eso que la deposición final tiene que hacerse previendo esta consecuencia.

Para evitar esta variación drástica ecológica se oxida el TPPO térmicamente para obtener el pentóxido de fósforo que es retenido en un lavador con una solución alcalina, formándose fosfato de sodio, el cual se precipita con cal como  $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ . Se almacena en un “depósito final”.

Los inconvenientes durante la oxidación térmica del TPPO son:

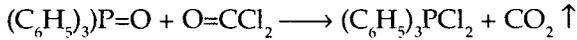
- el filtrado del fosfato cálcico se deposita sin más provecho (si bien es inocuo y podría utilizarse en la elaboración de fertilizantes);
- los aerosoles del pentóxido de fósforo que aparecen durante la incineración del TPPO dañan los catalizadores que impiden normalmente la formación de  $\text{NO}_x$  (gases nocivos cuando llegan a la atmósfera), y
- los aerosoles obstruyen además los filtros de la planta de incineración.

#### *b) Proceso novedoso de reciclaje*

La pregunta clave en este proceso es cómo “activar” el óxido de trifenilfosfano y hacerlo volver al estado reactivo inicial. En teoría necesitamos otra molécula sumamente reactiva para superar el carácter relativamente inerte del óxido.

Dos grandes empresas, la BASF alemana y la F. Hoffmann La Roche suiza, han patentado el siguiente camino: [10, 11] el “residuo TPPO” se somete a destilación (a una temperatura de unos 360 °C), se disuelve

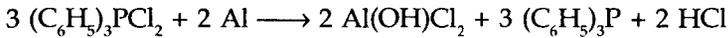
el TPPO puro en clorobenceno y se lo hace reaccionar con fosgeno, para dar el cloruro de trifenilfosfano y  $\text{CO}_2$ :



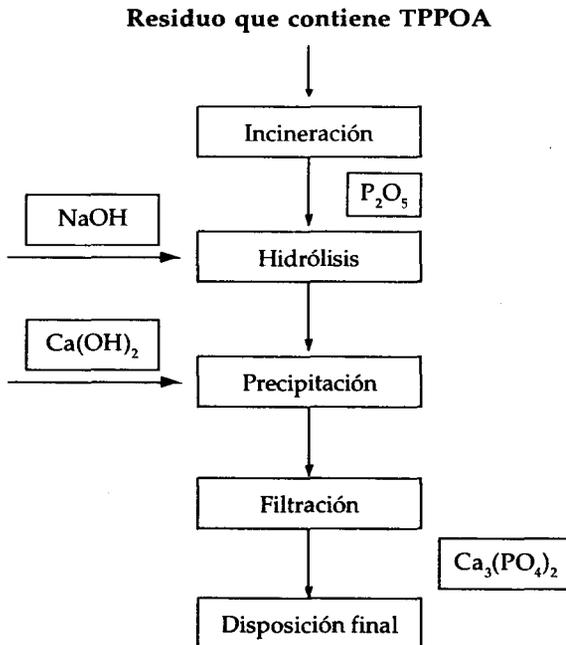
La fuerza impulsora de esta reacción es indudablemente la formación de un gas.

El residuo restante, ya libre del óxido, se incinera.

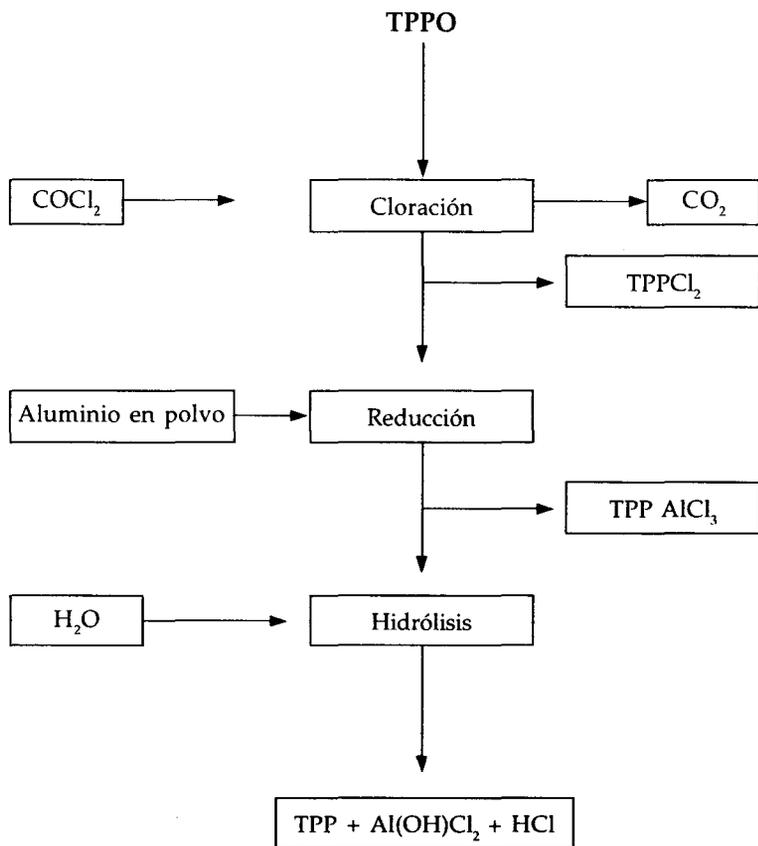
El siguiente paso es la reducción del dicloruro de trifenilfosfano con polvo de aluminio, lo que lleva al complejo  $\text{TPP AlCl}_3$  (TPP = trifenilfosfano), el cual es subsiguientemente hidrolizado. La suma de las dos reacciones es:



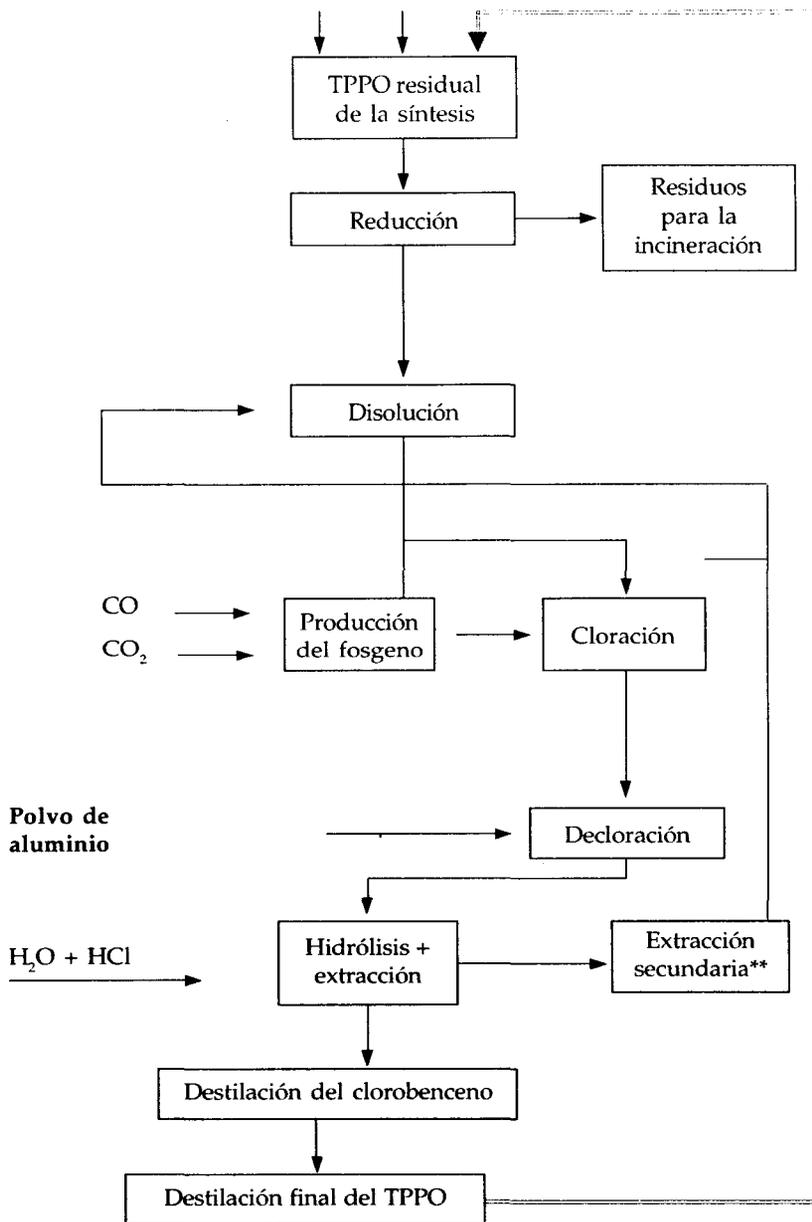
Vamos a mostrar los dos diagramas de flujo: primero para la deposición final del fósforo como fosfato y segundo para el tratamiento del TPPO con aluminio para sintetizar el TPP.



La síntesis del TPP a partir del TPPO se representa según el siguiente diagrama de flujo.



A continuación se añade el diagrama de flujo total, o sea, la síntesis del TPP a partir del TPPO y el reciclaje de este último.



\*\* Las aguas de extracción van a la planta depuradora

Como se ve en el diagrama de flujo la síntesis del fosgeno y la cloración se realizan en un solo reactor.

La hidrólisis del complejo TPP  $\text{AlCl}_3$  se efectúa en presencia de una capa del solvente clorobenceno. Mientras el compuesto de aluminio se disuelve en la fase acuosa en forma de  $\text{Al}(\text{OH})\text{Cl}_2$  o  $\text{Al}(\text{OH})_2\text{Cl}$ , el fosfano se enriquece en la fase orgánica. Luego de dos destilaciones (el clorobenceno tiene un punto de ebullición de  $132^\circ\text{C}$ ) resulta el TPP en forma pura.

La fase acuosa se trata en una planta de depuración a un pH un poco mayor a 7 y se hace precipitar  $\text{Al}(\text{OH})_3$ , cuya floculación se puede aprovechar para la purificación de otras aguas residuales, lo cual es un efecto lateral muy positivo.

### c) Balance ecológico

Comparemos los dos procesos de síntesis mediante la reacción de Wittig, el primero con los desechos sin reciclaje del TTPO y el segundo aprovechando el TTPO, residuo de la misma reacción.

#### *Insumos del primer proceso:*

3 moles de cloruro de fenilo  
 6 átomos gramo de sodio  
 1 mol de tricloruro de fósforo  
 1 mol de hidróxido de calcio  
 1 átomo gramo de oxígeno (aire)

#### *Residuos correspondientes:*

18 moles de  $\text{CO}_2$   
 6 moles de  $\text{NaCl}$   
 1 mol de  $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$   
 1 mol de  $\text{H}_2\text{O}$

Al utilizar el segundo proceso con el reciclaje del TTPO:

#### *Insumos*

1 mol de monóxido de carbono  
 1 mol de cloro  
 2/3 de átomo gramo de aluminio  
 1 mol de  $\text{Ca}(\text{OH})_2$

#### *Residuos*

1 mol de  $\text{CO}_2$   
 1 mol de cloruro (de calcio)  
 2/3 de mol de  $\text{Al}(\text{OH})_3$   
 1 mol de calcio (en forma de cloruro)

#### d) Resumen

El nuevo proceso se distingue:

- por la nula emisión de fósforo;
- por la reducción de la emisión de cloro en dos tercios (de seis a dos moles), y
- por la reducción sustancial en la emisión de CO<sub>2</sub> (de 18 moles a 1).

Sin embargo, este balance no incluye la síntesis energéticamente onerosa del aluminio, que requiere 22000 kWh por tonelada de aluminio y tampoco la obtención y purificación de 4 toneladas de bauxita.

#### REFERENCIAS

1. *World Commission on Environment and Development: Our Common Future*. University Press, Oxford, 1987.
2. *Der Rat der Sachverständigen für Umweltfragen. Umweltgutachten 1994*. Verlag Metzler-Poeschel, Stuttgart, 1994.
3. FABER, M., et al. "Was ist und wie erreichen wir eine nachhaltige Entwicklung", en U. Steger (editor), *Handbuch des integrierten Managements*. R. Oldenburg Verlag München-Wien, 1997.
4. JANSEN, J.L.A. "Sustainable Development-A Challenge to Technology". *Strategie der Kreislaufwirtschaft*. Technische Universität Graz, 1993.
5. CHRIST, Claus. *Production Integrated Environmental Protection and Waste Management in the Chemical Industry*. Editorial: Wiley-VCH Weinheim-New York, 1999.
6. TÖPFER, K. *Trend 2. Soziale Marktwirtschaft*, Vol. 39, 1989, 44.
7. E. I. Dupont de Nemours, GB 2040897, 1980 (L. J. Harwell).
8. Hoechst EP-A0464758, 1992 (W. Freyer, T. Olfers, A. Riedel).
9. KORSWAGEN, Richard; ALT, Rainer; SPETH, Dieter y ZIEGLER, Manfred. "Novel reactions of phosphorus ylides with carbonyl (cyclopentadienyl) metal complexes: Preparative access to  $\mu$ -alkylidene complexes and unexpected acylations". *Angewandte Chemie International Edition*, vol. 20, 1981, p. 1049 y ss.
10. BASF, DE 4326953, 1993.
11. F. Hoffmann-La Roche EP 5747.