



Serviço Brasileiro de *Respostas Técnicas*

dossiê técnico

A química verde

O uso de solventes alternativos nos processos reacionais e individuais

Larisse Araújo Lima

Centro de Apoio ao Desenvolvimento Tecnológico - CDT/UnB

Setembro/2012





Serviço Brasileiro de **Respostas Técnicas**

dossiê técnico

A química verde

O Serviço Brasileiro de Respostas Técnicas – SBRT fornece soluções de informação tecnológica sob medida, relacionadas aos processos produtivos das Micro e Pequenas Empresas. Ele é estruturado em rede, sendo operacionalizado por centros de pesquisa, universidades, centros de educação profissional e tecnologias industriais, bem como associações que promovam a interface entre a oferta e a demanda tecnológica. O SBRT é apoiado pelo Serviço Brasileiro de Apoio às Micro e Pequenas Empresas – SEBRAE e pelo Ministério da Ciência, Tecnologia e Inovação – MCTI e de seus institutos: Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico – CNPq e Instituto Brasileiro de Informação em Ciência e Tecnologia – IBICT.



TÊCPAR



FIERGS SENAI



SENAI



Ministério da
Ciência, Tecnologia
e Inovação

GOVERNO FEDERAL
BRASIL
PAÍS RICO E PAÍS SEM POBREZA

Dossiê Técnico	LIMA, Larisse Araújo Lima A química verde Centro de Apoio ao Desenvolvimento Tecnológico - CDT/UnB 25/9/2012
Resumo	Informações sobre o uso dos solventes alternativos, em especial o solvente aquoso (água), o polietilenoglicol (PEG), os fluidos supercríticos e os líquidos iônicos, além das reações realizadas na ausência de solventes assim como os princípios da química verde, a importância dos solventes na saúde dos usuários e a legislação específica
Assunto	FABRICAÇÃO DE SOLVENTES ORGÂNICOS
Palavras-chave	<i>Água; líquido iônico; polietilenoglicol; PEG; solvente</i>



Salvo indicação contrária, este conteúdo está licenciado sob a proteção da Licença de Atribuição 3.0 da Creative Commons. É permitida a cópia, distribuição e execução desta obra - bem como as obras derivadas criadas a partir dela - desde que dado os créditos ao autor, com menção ao: Serviço Brasileiro de Respostas Técnicas - <http://www.respostatecnica.org.br>

Para os termos desta licença, visite: <http://creativecommons.org/licenses/by/3.0/>

Sumário

1 INTRODUÇÃO	3
2 OBJETIVO	3
3 QUÍMICA VERDE	3
3.1 Princípios da química verde	3
4 SOLVENTES	4
5 SOLVENTES ALTERNATIVOS	5
5.1 Solvente aquoso	6
5.2 Polietilenoglicol	7
5.3 Fluidos Supercríticos	8
5.4 Líquidos Iônicos	9
6 USO DE SOLVENTES ALTERNATIVOS NOS PROCESSOS DE EXTRAÇÃO E DESACIDIFICAÇÃO DE ÓLEOS VEGETAIS	10
7 REAÇÕES SEM SOLVENTES	11
7.1 Acelerador de reações.....	11
7.2 Microondas.....	12
8 ALCOOLQUÍMICA	13
9 A IMPORTANCIA DOS SOLVENTES NA SAÚDE DOS USUÁRIOS	15
10 LEGISLAÇÃO	16
CONCLUSÕES E RECOMENDAÇÕES	17
REFERÊNCIAS	17

Conteúdo

1 INTRODUÇÃO

Segundo Prado (2003) a química tem uma grande participação nos dias atuais com inúmeros produtos fundamentais à humanidade que vão desde a produção de combustíveis a produção de medicamentos. Porém todo esse avanço químico também gera inúmeros inconvenientes, como a formação de subprodutos tóxicos e a contaminação do ambiente e do próprio homem expostos a estes xenobióticos.

Atualmente é crescente por parte das indústrias e empresas a adoção de técnicas limpas em seus procedimentos industriais como forma de preservação e diminuição dos impactos ambientais.

Tendo por base esses princípios, a chamada “química verde” vem salientar para o uso sempre que possível de solventes alternativos nas reações químicas como forma de propiciar a sustentabilidade; viabilizar o custo benefícios de seus produtos, evitar a produção de subprodutos indesejáveis, reduzir o desperdício de matéria prima, minimizar custos de produção como energia, água e matéria prima, preservação da saúde dos trabalhadores além da minimização de toxicidade dos meios reacionais.

2 OBJETIVO

O presente dossiê busca focar a utilização dos solventes alternativos nos processos reacionais e industriais. Dentre os solventes utilizados nos meios reacionais, aborda a aplicação do solvente aquoso (água), o polietilenoglicol (PEG), os fluidos supercríticos e os líquidos iônicos, além das reações realizadas na ausência de solventes assim como os princípios da química verde, a importância dos solventes na saúde dos usuários e a legislação específica.

3 QUÍMICA VERDE

Segundo La Porta; Santiago; Ramalho (2009) a química verde pode ser definida como sendo a utilização de técnicas químicas e metodologias que reduzem ou eliminam o uso de solventes, reagentes ou a geração de produtos e subprodutos que são nocivos à saúde humana ou ao ambiente.

De acordo com Prado (2003) a emissão de contaminantes pode ser minimizada através de diversos caminhos, tais como o emprego de reagentes alternativos apropriados, o aumento da seletividade para maximizar o uso dos materiais de partida, a utilização de catalisadores para facilitar a separação do produto final da mistura, bem como a reciclagem dos reagentes e catalisadores empregados no processo.

3.1 Princípios da química verde

Segundo Prado (2003) os princípios da química verde são observações e medidas adotadas nas atividades químicas sejam essas laboratoriais ou industriais que se baseiam nas preocupações com qualidade de vida e com o meio ambiente integrado aos produtos e subprodutos dos meios reacionais e industriais assim como a melhoria no processo produtivo e minimização de custos.

Os princípios da química verde são compostos por doze itens: prevenção, economia de átomos, sínteses com compostos de menor toxicidade, desenvolvimento de compostos seguros, diminuição de solventes e auxiliares, eficiência energética, uso de substâncias recicladas, redução de derivativos, catálise, desenvolvimento de compostos para degradação, análise em tempo real para prevenção da poluição e a química segura para prevenção de acidentes (PRADO, 2003).

De acordo com Lenardão et al. (2003) os princípios da química verde se baseiam em:

Prevenção - Evitar a produção do resíduo é melhor do que tratá-lo ou “limpá-lo” após sua geração;

Economia de átomos - Deve-se procurar desenhar metodologias sintéticas que possam maximizar a incorporação de todos os materiais de partida no produto final;

Síntese de produtos menos perigosos - Sempre que praticável, a síntese de um produto químico deve utilizar e gerar substâncias que possuam pouca ou nenhuma toxicidade à saúde humana e ao ambiente;

[Desenvolvimento] de produtos seguros - Os produtos químicos devem ser desenhados de tal modo que realizem a função desejada e ao mesmo tempo não sejam tóxicos;

Solventes e auxiliares mais seguros - O uso de substâncias auxiliares (solventes, agentes de separação, secantes, etc.) precisa, sempre que possível, tornar-se desnecessário e, quando utilizadas, estas substâncias devem ser inócuas;

Busca pela eficiência de energia - A utilização de energia pelos processos químicos precisa ser reconhecida pelos seus impactos ambientais e econômicos e deve ser minimizada. Se possível, os processos químicos devem ser conduzidos à temperatura e pressão ambientes;

Uso de fontes renováveis de matéria-prima - Sempre que técnica e economicamente viável, a utilização de matérias-primas renováveis deve ser escolhida em detrimento de fontes não renováveis;

Evitar a Formação de derivados - A derivatização desnecessária (uso de grupos bloqueadores, proteção/desproteção, modificação temporária por processos físicos e químicos) deve ser minimizada ou, se possível, evitada, porque estas etapas requerem reagentes adicionais e podem gerar resíduos;

Catálise - Reagentes catalíticos (tão seletivos quanto possível) são melhores que reagentes estequiométricos;

Desenho para a degradação - Os produtos químicos precisam ser desenhados de tal modo que, ao final de sua função, se fragmentem em produtos de degradação inócuos e não persistam no ambiente;

Análise em tempo real para a prevenção da poluição - Será necessário o desenvolvimento futuro de metodologias analíticas que viabilizem um monitoramento e controle dentro do processo, em tempo real, antes da formação de substâncias nocivas;

Química intrinsecamente segura para a prevenção de acidentes - As substâncias, bem como a maneira pela qual uma substância é utilizada em um processo químico, devem ser escolhidas a fim de minimizar o potencial para acidentes químicos, incluindo vazamentos, explosões e incêndios (LENARDÃO et al., 2003).

4 SOLVENTES

“Solventes são substâncias capazes de dispersar determinados solutos em seu meio. Assim, numa solução, o estado físico final dependerá (primariamente) do solvente em questão” (LIRA, 2010).

“Solventes são frequentemente usados para dissolver, diluir ou dispersar materiais que são insolúveis em água. São amplamente empregados como constituintes de tintas, vernizes, tinturas, na síntese química, óleos lubrificantes, parafinas, asfaltos, combustíveis e aditivos de combustíveis” (MORAES, 2006).

“Os solventes são necessários em muitas situações, como por exemplo: transportar massa e energia, estabilizar espécies químicas, funcionar como veículo ou como agente solubilizante” (LA PORTA; SANTIAGO; RAMALHO, 2009).

“Os tipos tradicionais de solventes empregados em sínteses são: hidrocarbonetos (alifáticos e aromáticos), oxigenados (alcoóis, ésteres, éteres, cetonas), halogenados, nitrogenados e sulfurados” (LA PORTA; SANTIAGO; RAMALHO, 2009).

Segundo a Petrobrás ([200-?]) os solventes são utilizados em indústria de tintas, extração de óleos e gorduras (fabricação de óleo de soja), adesivos, e são divididos nas seguintes categorias:

Alifáticos

Aguarrás Mineral - Usada nos processos de lavagem a seco, na formulação de tintas e vernizes e também empregada na fabricação de ceras e polidores.

Hexano BR - Produto usado na extração de óleos e gorduras vegetais e animais. Devido o seu poder de solvência, também é utilizado na indústria de tintas e vernizes.

SPB BR - Solvente para Borracha - Empregado na indústria de adesivos e artefatos de borracha. É usado na indústria de tintas e vernizes, como produto de limpeza industrial e outras diversas aplicações como: desengordurante; na extração de óleos e gorduras para fins não alimentícios; e como combustível para queimadores catalíticos e geração de gás.

Aromáticos

AB9 - Usado como solvente em tintas e vernizes. Além disso, é um excelente veículo para formulação de pesticidas.

Tolueno - Devido ao poder de solvência, é amplamente usado na formulação de tintas e vernizes. Também pode ser usado na repintura de botijões de gás e na produção de secantes, aditivos, desinfetantes, ácido benzóico, entre outros.

Xileno - Muito utilizado na indústria de defensores agrícolas (pesticidas), além de desempenhar o papel de solvente na indústria de tintas e vernizes.

Oxigenados

Acetato de Etila - Utilizado na formulação de *thinners*, lacas, tintas e vernizes. Também pode ser aplicado na produção de adesivos, em fragrâncias (perfumes) e aromas (essências) e na produção de couro artificial (PETROBRÁS, [200-?]).

5 SOLVENTES ALTERNATIVOS

Segundo Silva; Lacerda e Jones Júnior (2005) um dos principais problemas da indústria química está relacionado com a utilização de solventes orgânicos (voláteis ou não) em seus processos, já que, dependendo do solvente utilizado, sua manufatura, transporte, estoque, manuseio e descarte representam aspectos que demandam cuidado e capital.

Segundo Matos (2007) existe uma grande preocupação com o uso de solventes orgânicos, principalmente devido aos problemas tanto ambientais como de saúde humana que estes podem acarretar. Por esse motivo o emprego de solventes alternativos se configura como uma alternativa viável de substituição dos solventes comuns.

A justificativa para o uso de solventes alternativos não se justifica somente pela questão ambiental, que é o principal foco da química verde, mas também se justifica pela questão socioeconômica, na qual o emprego desses compostos também significa um ganho na produtividade, tendo em vista que há uma maior incorporação dos reagentes, um menor gasto com matéria prima e um menor desperdício com a formação de subprodutos e intermediários durante as reações.

Dentre as propostas expostas até então, as alternativas ao uso de solventes orgânicos tradicionais nos meios industriais são o uso dos solventes aquosos (água), polietilenoglicol (PEG), fluidos supercríticos e líquidos iônicos, além das reações realizadas na ausência de solventes. A ausência de solventes também pode ser categorizada como solvente alternativos, pois utilizam durante o processo meio externos que não participam da reação mas promovem a interação entre os solventes (MATOS, 2007).

5.1 Solvente aquoso

“Por ser classificada como solvente universal, a água vem sendo estudada como solvente em reações orgânicas. Outros fatores que influenciam na sua utilização são seus custos, disponibilidade, segurança e impacto ambiental” (MATOS, 2007).

Em relação a questão econômica a água se configura como um solvente de fácil obtenção, fácil armazenamento, com baixo risco de manipulação para os trabalhadores e com um custo bem menor quando comparados a outros solventes.

Segundo Silva; Lacerda e Jones Júnior (2005) existem alguns exemplos de reações orgânicas empregando a água como solvente alternativo que já estão sendo usadas em escala industrial:

Entre elas, está o processo de hidroformilação [...], no qual a reação do propeno com monóxido de carbono para produzir butiraldeído pode ser feita em meio aquoso heterogêneo, onde o catalisador de ródio está dissolvido na água (FIG.1).

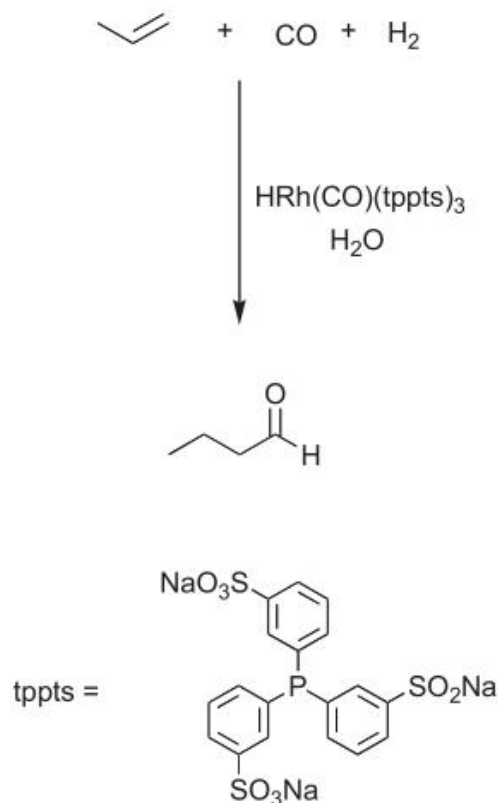


Figura 1 - Processo de hidroformilação
 Fonte: (SILVA; LACERDA; JONES JÚNIOR, 2005)

A produção de adiponitrila também é um processo importante envolvendo a eletro-hidro-dimerização (EHD) da acrilonitrila. O produto é usado como precursor da hexametileno-diamina e ácido adípico, que são os monômeros para a fabricação de *Nylon 66* (SILVA; LACERDA; JONES JÚNIOR, 2005).

5.2 Polietilenoglicol

“Polietilenoglicol (PEG), poli(óxido de etileno) (PEO), poli(oxietileno) (POE) e polioxirano são nomes que se referem ao polímero formado pela polimerização do óxido de etileno” (TAKADA, 2007).

Segundo Matos (2007) o polietilenoglicol é um considerado um solvente alternativo devido o mesmo se enquadrar na categoria de polímeros solúveis utilizados na síntese orgânica da produção de diversos produtos industriais.

“O PEG é comumente utilizado em biotecnologias e na medicina, pois este polímero é biocompatível com o organismo humano, servindo de veículo para fármacos e ferramenta para diagnósticos” (TAKADA, 2006).

Segundo Zanetti; Soldi e Lemos-Senna (2002) as indústrias farmacêuticas fazem o uso de polietilenoglicol como uma estratégia na busca da modulação e do prolongamento da liberação do fármaco:

Em especial, os polietilenoglicóis (PEG) têm sido empregados com este objetivo. Estes adjuvantes farmacêuticos são amplamente utilizados em formulações destinadas às vias parenteral, tópica, oral e retal, como plastificantes, co-solventes ou ainda na preparação de dispersões sólidas (WADE; WELLER, 1994). Em associação com outros polímeros na elaboração de sistemas de liberação matriciais, tais como as micropartículas, os polietilenoglicóis podem conduzir à formação de estruturas mais porosas, tornando-se útil na melhoria da velocidade de liberação do fármaco (YEH *et al.*, 1995; KHIDR *et al.*, 1998; YEH, 2000 apud ZANETTI, SOLDI; LEMOS-SENNÁ 2002).

Segundo Takada (2006) o PEG é atóxico e é utilizado em uma variedade de produtos:

É o princípio ativo de vários laxantes como, por exemplo, produtos contendo macrogol e também em solução com eletrólitos (PEG-ELS) é utilizado há muitos anos como solução para lavagem intestinal visando a facilitar os procedimentos diagnósticos ou cirurgias intestinais. Serve de base para cremes hidratantes para a pele com o nome de cetomacrogol e lubrificantes sexuais, frequentemente combinados com glicerina. Geralmente é acoplado a proteínas ou enzimas sintéticas para formação de biofármacos (TAKADA, 2006).

5.3 Fluidos Supercríticos

“Um solvente supercrítico (sc) é aquele que a uma certa temperatura e pressão não se condensa ou evapora, mas existe como um fluido” (SILVA; LACERDA E JONES JÚNIOR, 2005)

“Os fluidos supercríticos (ou FSCs) são também, na atualidade, uma alternativa aos solventes orgânicos envolvidos em reações químicas. São substâncias que possuem propriedades que se situam entre as fases líquida e gasosa, a uma temperatura e pressão crítica” (MATOS, 2007).

Os principais representantes dos fluidos supercríticos são a água supercrítica (H_2O_{sc} , 374°C e 218 atm) e o CO_2_{sc} (supercrítico, 31,1°C e 73 atm) (MATOS, 2007).

De acordo com Matos (2007) os fluidos supercríticos apresentam vantagem e desvantagens em relação ao seu uso nos processos reacionais. Em relação a suas vantagens nota-se a baixa toxicidade, a inércia em relação aos reagentes e a sua fácil remoção dos meios reacionais, controle de fase, dissolução de reagentes e precipitação de produtos. Em relação a suas desvantagens pode-se ressaltar que as condições reacionais mudam drasticamente em um ambiente supercrítico, além de a sua utilização necessitar de uma aparelhagem especializada e de custo oneroso.

De acordo com Silva; Lacerda e Jones Júnior (2005) as aplicações em escala industrial dos fluidos supercríticos vão desde a indústria de alimentos a até a indústria de perfumaria:

Em escala industrial temos o exemplo da descafeinação de grãos de café com $scCO_2$. A indústria de alimentos e de perfumaria tem utilizado $scCO_2$ em seus processos em substituição aos solventes clorados que podem deixar resíduos indesejáveis e, caso vazem, trazem danos ambientais sérios.

Um exemplo interessante é a hidrogenação assimétrica de enaminas catalisada por complexos quirais de ródio, que levam a seletividades comparáveis ou superiores àquelas obtidas em solventes orgânicos (FIG.2).

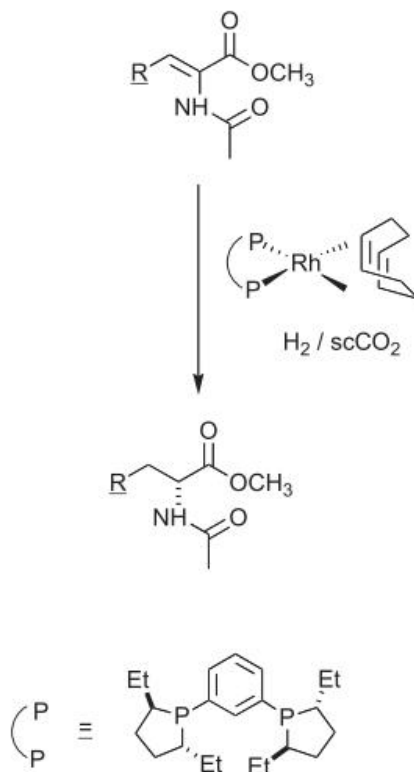


Figura 2 - Hidrogenação Assimétrica
 Fonte: (SILVA; LACERDA; JONES JÚNIOR, 2005)

5.4 Líquidos Iônicos

“Líquidos iônicos (Lis) também são denominados sais fundidos e são definidos como líquidos eletrolíticos constituídos apenas de íons. O termo líquido iônico normalmente é usado para referir-se a um sal que existe em estado” (TAKADA, 2006).

Segundo Matos (2007) das possibilidades que envolvem a substituição de solventes orgânicos comuns por alternativas ditas “verdes”, uma proposta que vem sendo estudada e aplicada com bastante ênfase é a dos líquidos iônicos (Lis) (FIG.3):

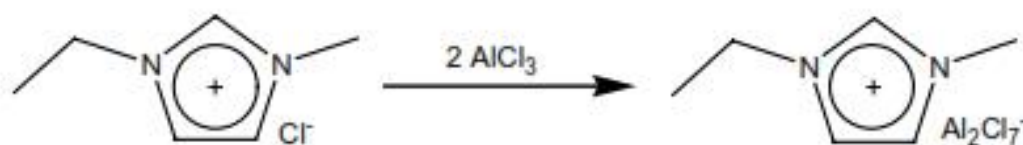


Figura 3 - Líquido Iônico de cloroaluminato de 1,3 dialquilimidazólio
 Fonte: (MATOS, 2007)

Isso se deve principalmente às suas características físico-químicas, que permitem seu uso em temperatura ambiente, pressão ambiente, sendo também de fácil manipulação.

Os líquidos iônicos mais utilizados são o hexafluorofosfato de N-butil-N'-metil-imidazol ([bmim]PF₆) e o tetrafluoroborato de N-butil-N'-metil-imidazol ([bmim]BF₄). Outras variantes destes líquidos iônicos são utilizadas, em geral, alterando-se as cadeias laterais do imidazol por grupos como metila, propila, decila etc. (MATOS, 2007).

“Em reações ou sínteses, tanto orgânicas como inorgânicas, os líquidos iônicos encontram sua principal aplicação, ora como solventes ora como catalisadores” (MATOS, 2007).

“É muito importante salientar que os líquidos iônicos usados como solventes em reações químicas são recuperáveis, por métodos simples, que envolvem o uso de um solvente no

qual o produto obtido é solúvel e o líquido iônico não, separando-se desta forma, o produto obtido do meio reacional” (MATOS, 2007).

De acordo com Takada (2006) um exemplo da utilização de LIs como solventes em reações orgânicas são a produção de da fragrância industrial do lírio do campo que e que também é um intermediário na produção do Corbel (fungicida biodegradável).

6 USO DE SOLVENTES ALTERNATIVOS NOS PROCESSOS DE EXTRAÇÃO E DESACIDIFICAÇÃO DE ÓLEOS VEGETAIS

“A desacidificação de óleos é importante não somente para a aceitação do consumidor, para o prolongamento da estabilidade oxidativa do óleo, mas também pelo fato da perda de óleo neutro nesta etapa ter um impacto econômico máximo na produção” (REZENDE, 2009).

De acordo com Rezende (2009) industrialmente, o método mais comumente utilizado para desacidificação do óleo é o refino químico:

Consiste na aplicação de hidróxido de sódio para neutralização dos AGL na etapa de desacidificação do óleo. A adição de uma solução alcalina ao óleo bruto ocasiona uma série de reações, tais como a formação de sabão, degradação da cor, entre outras (O'BRIEN, 1998).

O refino físico consiste na remoção dos ácidos graxos livres (AGL) por dessorção sob vácuo com injeção direta de vapor d' água. O método se baseia na diferença entre os pontos de ebulição dos ácidos graxos livres e dos triacilgliceróis à pressão de operação, facilitando a remoção dos ácidos graxos (HARTMAN, 1971). Este tipo de refino não apresenta as desvantagens do refino químico, tais como a grande perda de óleo neutro na “borra” e o grande consumo de água na lavagem. Mas não é aplicável a todos os óleos, pois para alguns as condições extremas de operação como, alta temperatura e baixa pressão, têm um impacto negativo na qualidade do produto final (ANTONIASSI et al., 1998) (REZENDE, 2009).

Em relação às desvantagens da utilização de refino químico para desacidificação de óleos vegetais, Rezende (2009) relata algumas desvantagens:

As condições necessárias neste processo (altas temperaturas: 200 - 250°C; e baixas pressões: 5 - 10 mmHg) afetam de maneira significativa a qualidade do produto final. Não se recomenda que óleos com elevado teor de fosfatídeos sejam purificados por este método, pois a decomposição térmica dos fosfatídeos origina um material de cor escura de difícil remoção, prejudicando a aparência e o sabor do produto final (ANTONIASSI et al., 1998). Compostos nutracêuticos como carotenóides e tocoferóis, são eliminados pelo refino físico (TRUJILLOQUIJANO, 1994). Além disso, o grau de desacidificação alcançado não é sempre satisfatório (MAZA et al., 1992) (REZENDE, 2009).

Segundo Rezende (2009) uma alternativa viável em substituição ao método convencional de desacidificação de óleos vegetais é a utilização da extração de líquido-líquido (ELL):

A extração líquido-líquido oferece uma alternativa para a desacidificação quando o conteúdo de AGL no óleo bruto é relativamente elevado e quando a temperatura aplicada no refino físico (220-270°C) é inaceitável. A maior vantagem da extração reside na diminuição das perdas de óleo neutro em relação ao refino químico, além de utilizar valores de temperatura e pressão próximas à do ambiente (HAMM, 1983). A utilização de pressão atmosférica e temperatura ambiente reduzem o consumo de energia do processo, se comparado ao refino físico (REZENDE, 2009).

O processo de ELL segundo Rezende (2009) consiste em:

A ELL, também denominada extração por solvente ou extração líquida, consiste na separação dos constituintes de uma solução líquida através do contato com um outro líquido. Em qualquer operação a solução a ser submetida a extração é chamada alimentação e o líquido com o qual a alimentação entra em contato é o solvente (TREYBAL, 1980). Os componentes da solução são solúveis, em diferentes graus, no solvente. No caso ideal, o componente a ser extraído da alimentação é solúvel no solvente e os outros componentes são insolúveis; então o soluto é o único componente transferido da alimentação para a fase do solvente. A alimentação passa a ser considerada a fase refinada, a medida que dela se extrai o soluto, enquanto a fase solvente transforma-se no extrato à medida que acolhe o soluto (FOUST et al., 1982) (FIG. 4) (REZENDE, 2009).

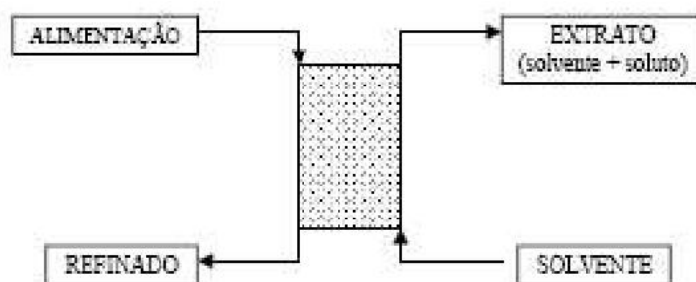


Figura 4 - Operação de extração líquido-líquido com fluxos solvente e alimentação em contracorrente
Fonte: (REZENDE, 2009)

7 REAÇÕES SEM SOLVENTES

“As reações sem solvente são, basicamente, processos onde só os reagentes envolvidos estão presentes no meio reacional. Podemos ter reações em fase líquida ou sólida, com ou sem pressão” (SILVA; LACERDA; JONES JÚNIOR, 2005).

Segundo Silva; Lacerda e Jones Júnior (2005), três tipos de reações podem ser aplicadas em escala industrial sem a necessidade da utilização de solvente: reação de *Stobbe*, as condensações aldólicas e as reações sem solventes sob pressão:

A reação de *Stobbe* é um bom exemplo de como uma reação que, normalmente, é realizada com solvente se comporta na ausência dele conforme figura 5.

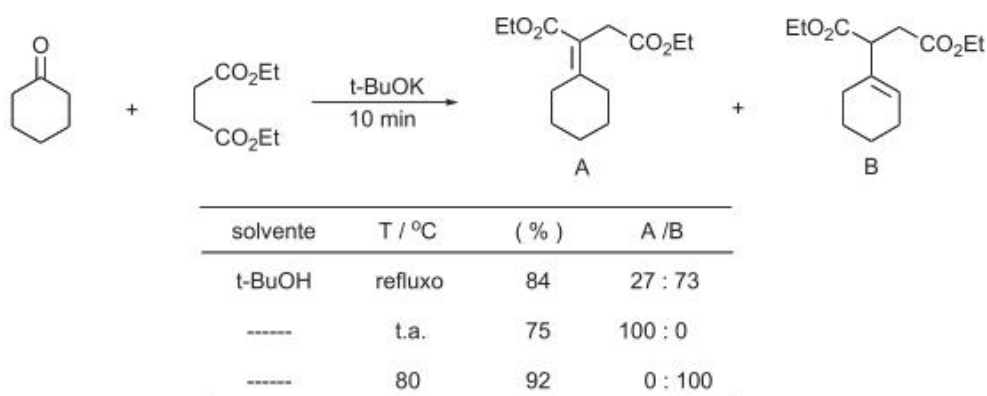


Figura 5 - Reação de Stobbe
Fonte: (SILVA; LACERDA; JONES JÚNIOR, 2005).

7.1 Acelerador de reações

Uma das mais recentes descobertas pelos cientistas no sentido de usar de forma bastante eficiente algumas reações sem o uso de solventes foi o desenvolvimento de um catalisador por pesquisadores norte americanos, chamado por eles de acelerador de reações, que além

de dispensar o uso de solventes ao final da reação os produtos originados pela mesma são separados e por fim o catalisador pode ser obtido novamente da reação em forma de sólido precipitado assim como o mesmo foi introduzido no início no processo (INOVAÇÃO TECNOLÓGICA, 2003).

O uso deste catalisador segundo Morris Bullock, um dos pesquisadores do acelerador de reações, a princípio seria aplicável a um tipo específico de reação que são as reações de sínteses de alcoxissilanos, muito utilizados na indústria de cerâmica, mas com maiores pesquisas com base neste tipo de catalisador muitas outras reações poderiam ser aplicadas ao processo de aceleração de reações renováveis (INOVAÇÃO TECNOLÓGICA, 2003).

O chamado catalisador verde é feito base de tungstênio combinado com alguns compostos orgânicos, o que condiz com uma enorme economia tanto no que se diz respeito à diminuição de custo no tratamento de resíduos quanto na obtenção deste catalisador que apresenta um custo bem menor quando comparados a outros catalisadores e com isso atingir um grande mercado consumidor industrial e ao mesmo tempo um mercado consumidor ambiental (INOVAÇÃO TECNOLÓGICA, 2003).

O funcionamento do catalisador é feito tendo como princípio que ambos os reagentes são líquidos e que o catalisador sólido é solúvel nos mesmos, logo à medida que a reação se processa os reagentes são consumidos e o produto gerado, porém a vantagem apresentada por este tipo de catalisador está no fato da insolubilidade do catalisador diante dos produtos, configurando como a peça chave de todo o processo, um catalisador criado com especificidade para reagentes. Com isso ao final da reação por falta de reagentes para que o catalisador possa vir a se dissolver o mesmo volta a ser sólido, precipitando-se no fundo do tubo de ensaio, facilitando assim sua separação bem como a sua reutilização (INOVAÇÃO TECNOLÓGICA, 2003).

Este método se configura como sendo uma prática limpa e altamente desenvolvida que poderá vir a ser utilizados em outras reações, se adequando não só como sendo uma técnica futurista, mas como uma realidade dentro de anseio de preservação ambiental (INOVAÇÃO TECNOLÓGICA, 2003).

7.2 Microondas

Uma das técnicas mais utilizadas dentro das reações sem solventes é a técnica de microondas. Nesta técnica irradiações de microondas são utilizadas geralmente em conjunto com a presença de um catalisador sólido sobre determinados reagentes (PRADO, 2003).

Esta técnica oferece uma maior vantagem em relação a alguns métodos já utilizados para processamento das reações, que em geral são as mantas de aquecimento, bico de *bunsen* dentre outros utilizados para aquecimento das reações, porque oferece maior rendimento nas reações, a diminuição de subprodutos além a redução do tempo de ocorrência das mesmas (SANSEVERINO, 2002).

Podem ser aplicados em fornos específicos para contenção das ondas, os quais podem variar desde simples fornos de microondas a qual podemos encontrar em nossas residências até mesmo grandes fornos industriais (PRADO, 2003).

Na indústria podemos perceber claramente o desenvolvimento e o aprimoramento dessa técnica. No início da aplicação da técnica nas sínteses orgânicas catalisadas por sólidos ácidos e básicos utilizava-se ainda o uso de um solvente que apresentava um elevado coeficiente dielétrico, como por exemplo, os dimetilsulfóxido e as dimetilformamidas com isso promoviam-se um superaquecimento durante a reação tendo em vista que as reações aceleradas pelas microondas fazem com que ocorra uma absorção seletiva dessas irradiações por moléculas polares enquanto as moléculas apolares se tornam inertes as perdas dielétrica na região do microondas (PRADO, 2003).

Mesmo com o inconveniente do superaquecimento neste tipo de reação a mesma oferece diversas vantagens em detrimento às demais técnicas que seriam a reciclagem e reutilização dos catalisadores além de uma boa seletividade devido à boa disseminação dos sítios reativos (PRADO, 2003).

Com maiores estudos a respeito do microondas reações como a n-alquilação de ftalimidas com um haleto de alquila catalisados pelo tetrabutylamônio, suportado em carbonato de potássio podem ser realizadas a partir da irradiação de microondas. Durante essas reações os compostos orgânicos que estão adsorvidos nas superfícies de sílicas gel, aluminas ou suportes modificados, que em geral são óxidos inorgânicos, absorvem esta irradiação e em contrapartida os suportes sólidos (estrutura inorgânica) não fazem a absorção desta radiação reduzindo assim consideravelmente a temperatura e ainda há neste tipo de reação a possibilidade do trabalho em recipiente aberto minimizando a pressão do sistema (PRADO, 2003).

Segundo Zago (2010) a produção de biodiesel no Brasil vem sendo realizada por meio da reação de transesterificação, porém outras tecnologias como o emprego da irradiação micro-ondas e o uso de líquidos iônicos como catalisadores da reação de transesterificação de óleo de soja vem sendo utilizada em substituição a técnica comum.

8 ALCOOLQUÍMICA

Segundo o Centro de Gestão e Estudos Estratégicos - CGEE (2010) a alcoolquímica é uma denominação a qual se remete a utilização do álcool etílico como matéria-prima para fabricação de diversos produtos químicos, sendo categorizado assim como um solvente alternativo em detrimento aos solventes comuns. Algumas práticas que envolvam a utilizam do álcool de modo geral também podem ser englobadas dentro do contexto da alcoolquímica.

Segundo o CGEE (2010) a modernização da alcoolquímica está associada ao desenvolvimento de novos processos que envolvam menores custos de produção e investimento que os tradicionais:

Frequentemente, esses novos processos referem-se à diminuição das etapas de síntese e catalisadores multifuncionais são capazes de conduzir essas reações. Esse fato torna a catálise heterogênea área chave no desenvolvimento de novos processos alcoolquímicos (CGEE, 2010).

O número de tecnologias que podem ser desenvolvidas por meio da alcoolquímica envolve a concepção de matérias primas essencial para diversos ramos da indústria. De acordo com a CGEE (2010) o quadro abaixo relaciona a produção de matéria prima e o setor industrial a qual essa se destinará:

Ref.	Tópicos associados	Descritivo	Grau de maturidade (mundo)	Setores mais impactados (Brasil)
T3a	Obtenção de propeno via etanol	Processo voltado para a obtenção de propeno, empregando o menor número possível de etapas reacionais.	Embrionário.	Automotivo; agroindústrias; construção civil; fabricação de produtos químicos; material eletrônico; higiene, perfumaria e cosméticos; petroquímico; biocombustíveis; e medicina e saúde.
T3b	Obtenção de acetato de etila a partir de etanol via oxidativa	Processo voltado para a obtenção de acetato de etila a partir do etanol em um único reator.	Embrionário	Construção civil; petroquímico; fabricação de produtos químicos; perfumaria e cosméticos; agroindústrias; e biocombustíveis.
T3c	Obtenção de acetato de etila a partir de etanol via desidrogenativa	Processo voltado para a obtenção de acetato de etila a partir do etanol em um único reator.	Crescimento	Construção civil, petroquímico, fabricação produtos químicos perfumaria e cosméticos, agroindústria biocombustíveis, entre outros.
T3d	Obtenção de ácido acético a partir de etanol	Processo voltado para a obtenção de ácido acético a partir do etanol em um único reator.	Embrionário	Petroquímico; biocombustíveis; têxtil; farmacêutico; fabricação de tintas e vernizes; e alimentício.
T3e	Obtenção de 1-butanol a partir de etanol	Obtenção de butanol em um único reator.	Embrionário	Biocombustíveis; fabricação de tintas e vernizes; e petroquímica.
T3f	Obtenção de 1,3 butadieno a partir do etanol	Obtenção de 1,3 butadieno empregando o menor número possível de etapas reacionais.	Crescimento	Automotivo; biocombustíveis; e petroquímico.

Quadro 1 - Temas associados a alcoolquímica
Fonte: (CGEE, 2010)

De acordo com CGEE (2010) o álcool etílico configura-se como sendo uma alternativa em substituição de solventes que não se enquadram no contexto da química verde. Além da sua utilização como solvente em muitas reações, o álcool etílico serve de base para uma série de produtos da indústria alcoolquímica (FIG.6).

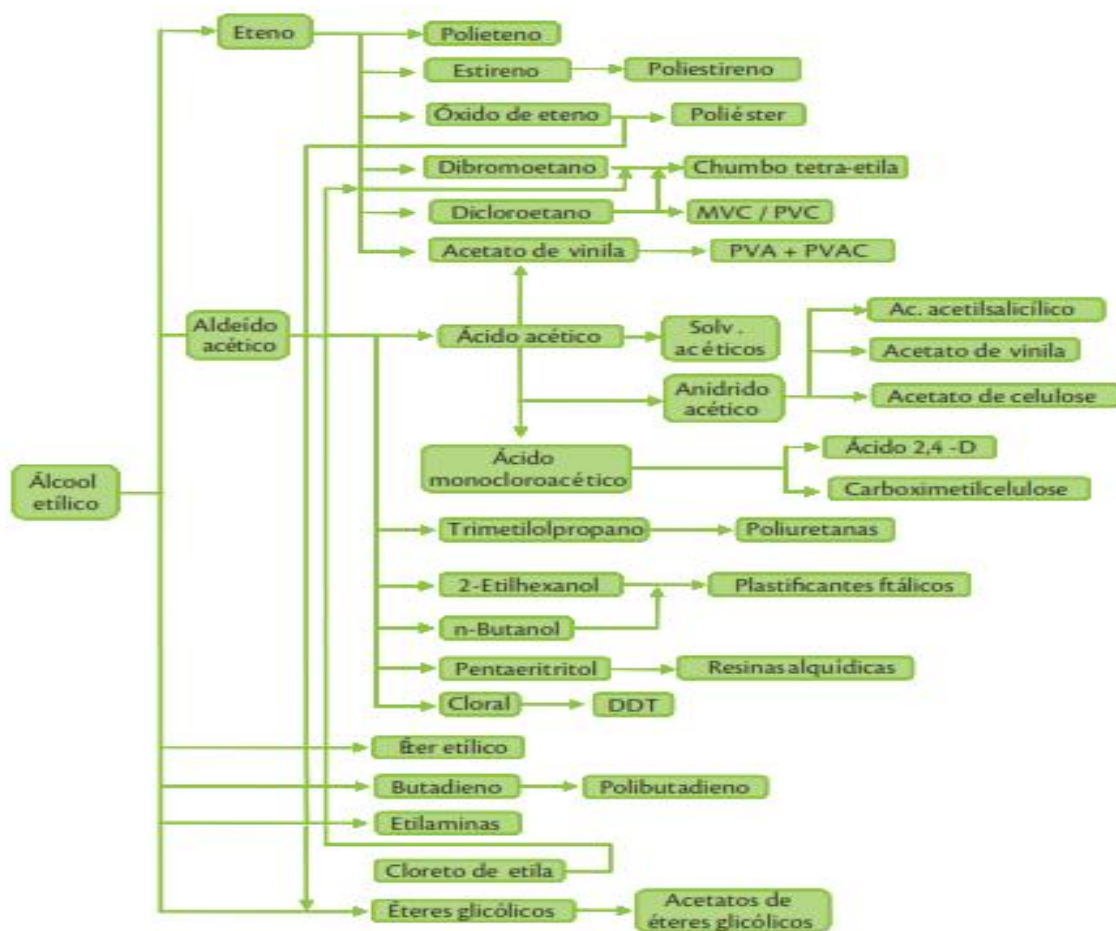


Figura 6 - Matriz da indústria alcoolquímica
 Fonte: (RIBEIRO FILHO apud CGEE, 2010)

9 A IMPORTÂNCIA DOS SOLVENTES NA SAÚDE DOS USUÁRIOS

Além da interferência nas reações químicas os solventes atuam de forma não benéfica ao organismo humano, pois, geralmente os solventes são substâncias voláteis e podem apresentar-se como sendo inflamáveis proporcionando perigo em alguns casos em seu manuseio, inalações e em casos mais graves na dependência desses solventes (BERTONCELLO, 1999).

“A toxicidade, inflamabilidade e os limites permitidos para a exposição de um trabalhador para um determinado solvente são também aspectos fundamentais e que são sujeitos a grande pressão pelos órgãos reguladores destas questões e da própria sociedade” (SANSEVERINO, 1999).

Segundo Sanseverino (2000) além do manuseio, a estocagem e o transporte dos solventes, o tempo de exposição do trabalhador a esse tipo de composto também deve ser observado de uma forma criteriosa definida por órgãos competentes. De forma geral os órgãos que vigoram sobre esses aspectos são *National Institute for Occupational Safety and Health*; *Occupational Safety and Health Administration* e o Ministério do Trabalho.

De acordo com Sanseverino (2000) o quadro abaixo designa os limites de tolerância a exposição de alguns solventes comumente utilizados em laboratórios e indústrias como o benzeno, ciclo-hexano, clorofórmio e diclorometano. Os níveis comparados são tidos de acordo com a jornada de trabalho diária ou semanal dependendo do solvente:

Substância (ppm)	NIOSH	OSHA	NR-15
Benzeno	1 ^a	11 ^a	1 ^b
Ciclo-hexano	300 ^c	300 ^a	235 ^b
Clorofórmio	2 ^d	50 ^e	20 ^b
Diclorometano	75 ^c	500 ^a	156 ^b

Abreviaturas: NIOSH: National Institute for Occupational Safety and Health. OSHA: Occupational Safety and Health Administration. NR-15: Norma Regulamentadora número 15 do Ministério do Trabalho Brasileiro.

a- Limite de exposição para uma jornada de 8 h diárias.

b- Limite de exposição para uma jornada de 48 h semanais.

c- Limite de exposição para uma jornada de 10 h diárias.

d- Limite de exposição recomendado para 60 min.

e- Limite de exposição permitido como valor limite, não devendo ser ultrapassado em momento algum

Quadro 2 - Limite de tolerância para exposição de solventes

Fonte: (adaptado de SANSEVERINO, 2000)

A exposição ocupacional a solventes orgânicos, por exemplo, podem vir a prejudicar de forma irreversível ao sistema auditivo e a maioria deles afeta o sistema nervoso central e periférico podendo perceber como seus efeitos a perda de memória, a perda de coordenação, a falta de coordenação e muitos outros distúrbios advindos do comprometimento do sistema nervoso (BERTONCELLO, 1999).

Segundo Bertoncello (1999) a descoberta da toxicidade dos solventes na perda do sistema auditivo é bem recente, pois na grande maioria dos casos trabalhadores de países industrializados que perderam sua audição ou parte dela foram atribuídos a excessos de ruídos e não aos solventes que os mesmos manuseavam que em geral era Tolueno, Xileno, Tricloroetileno, Dissulfeto de Carbono e o Estireno.

10 LEGISLAÇÃO

No Brasil existem várias leis ambientais que vigoram como forma de se manter a preservação ambiental do país, algumas podem ser citadas pela sua atuação no meio ambiental e econômico. O uso de solventes alternativos nos meios reacionais industriais se justifica a legislação pelo fato de que a aplicação desses compostos em detrimento aos solventes comuns ajudam a preservar e minimizar os impactos ambientais. As principais leis a seguir:

- Lei 7.347 de 24 de julho de 1985 (Ação Civil Pública), que atribui à ação civil pública responsabilizar os danos causados ao meio ambiente;
- Lei 7.802 de 11 de julho 1989, que regulamenta desde a pesquisa e fabricação dos agrotóxicos até sua comercialização, aplicação, controle, fiscalização e também o destino da embalagem além de impor a obrigatoriedade do receituário agrônomo para venda de agrotóxicos ao consumidor. Também exige registro dos produtos nos Ministérios da Agricultura e da Saúde e no IBAMA (Instituto Brasileiro do Meio Ambiente e dos Recursos Naturais Renováveis);
- Lei 6.453 de 17 de Outubro de 1977, dispõe sobre responsabilidade civil por danos nucleares e a responsabilidade criminal por atos relacionados com as atividades nucleares. Entre outros, determina que quando houver um acidente nuclear, a instituição autorizada a operar a instalação nuclear tem a responsabilidade civil pelo dano, independente da existência de culpa. A lei classifica como crime produzir, processar, fornecer, usar, importar, ou exportar material sem autorização legal,

extrair e comercializar ilegalmente minério nuclear, transmitir informações sigilosas neste setor, ou deixar de seguir normas de segurança relativas à instalação nuclear;

- Lei 8.974 de 5 de Janeiro de 1995, regulamentada pelo Decreto 1752, de 20 de Dezembro de 1995 estabelece normas para aplicação da engenharia genética, desde o cultivo, manipulação e transporte de organismos geneticamente modificados (OGM), até sua comercialização, consumo e liberação no meio ambiente. Toda entidade que usar técnicas de engenharia genética é obrigada a criar sua Comissão Interna de Biossegurança, que deverá, entre outros, informar trabalhadores e a comunidade sobre questões relacionadas à saúde e segurança nesta atividade;
- Lei 7.805 de 18 de julho de 1989, na qual regulamenta a atividade garimpeira. A permissão da lavra é concedida pelo Departamento Nacional de Produção Mineral (DNPM) a brasileiras ou cooperativas de garimpeiros autorizadas a funcionar como empresa, devendo ser renovada a cada cinco anos. É obrigatória a licença ambiental prévia, que deve ser concedida pelo órgão ambiental competente. Os trabalhos de pesquisa ou lavra que causarem danos ao meio ambiente são passíveis de suspensão, sendo o titular da autorização de exploração dos minérios responsável pelos danos ambientais;
- Lei 9.433 de 08 de Janeiro de 1997, que institui a Política Nacional de Recursos Hídricos e cria o Sistema Nacional de Recursos Hídricos que define a água como recurso natural limitado dotado de valor econômico, que pode ter usos múltiplos (por exemplo: consumo humano, produção de energia, transporte aquaviário, lançamento de esgotos). A partir dela, a gestão dos recursos hídricos passa a ser descentralizada, contando com a participação do poder público, usuários e comunidades. São instrumentos da nova Política das Águas: Recursos Hídricos: para a coleta, tratamento, armazenamento e recuperação de informações sobre recursos hídricos e fatores intervenientes em sua gestão.

Conclusões e recomendações

A contextualização da química verde engloba tanto a utilização de solventes alternativos como a utilização de técnicas sustentáveis, como energia solar; o desenvolvimento de catalisadores de reações mais eficientes, a conversão das células de combustíveis dentre outras técnicas análogas ao desenvolvimento de práticas limpas.

O uso da química verde nos processos industriais se configuram não somente como uma inovação tecnológica mas como uma medida economicamente sustentável, tendo em vista que a mesma além dos benefícios ambientais trazem consigo a minimização de custos e um benefício a saúde dos usuários desses compostos.

Recomenda-se contato com especialista na área química e do meio ambiente para informações sobre a utilização de solventes alternativos nos processos reacionais e industriais.

Referências

BERTOCELLO, Lígia. **Efeito da exposição ocupacional a solventes orgânicos, no sistema auditivo**. 1999. 22f. Trabalho de Conclusão de Curso (Especialização em Audiologia Clínica)-Centro de especialização em fonoaudiologia clínica, Porto Alegre, 1999. Disponível em: <<http://www.cefac.br/library/teses/0a5977636e419be3ba93e8ee8400ee72.pdf>>. Acesso em: 13 set. 2012.

CENTRO DE GESTÃO E ESTUDOS ESTRATÉGICOS - CGEE. **Química verde no Brasil: 2010-2030**. Brasília, 2010. Disponível em: <<http://www.ladebio.org.br/download/quimica-verde-no-brasil.pdf>>. Acesso em: 12 set. 2012

INOVAÇÃO TECNOLÓGICA. **Criado novo catalisador reciclável e sem solventes**. [S.l.], 2003. Disponível em: <http://www.inovacaotecnologica.com.br/noticias/noticia.php?artigo=010160030805>. Acesso em: 12 set. 2012.

LA PORTA, Felipe de Almeida; SANTIAGO, Régis Tadeu; RAMALHO, Teodorico C. A importância de solventes alternativos para o meio ambiente. In: CONGRESSO DE EXTENSÃO DA UFLA, 4., 2009, Lavras. **Anais...** Lavras: Proequi/UFLA, 2009. Disponível em: <http://www.proec.ufla.br/conex/ivconex/arquivos/trabalhos/a97.pdf>. Acesso em: 13 set. 2012.

LENARDÃO, Eder João et al. "Green Chemistry": os 12 princípios da química verde e sua inserção nas atividades de ensino e pesquisa. **Química Nova**, São Paulo, v. 26, n. 1, p. 123-129, 2003. Disponível em: <http://www.scielo.br/pdf/qn/v26n1/14310.pdf>. Acesso em: 12 set. 2012.

LIRA, Júlio César Lima. **Solventes**. [S.l.], 2010. Disponível em: <http://www.infoescola.com/compostos-quimicos/solventes/>. Acesso em: 13 set. 2012.

MATOS, Ricardo Alexandre Figueiredo de. **Síntese, caracterização e aplicação de novos líquidos iônicos quirais**. 2007. 220 f. Tese (Doutorado em Química)-Universidade de Brasília, Brasília, 2007. Disponível em: http://bdtd.bce.unb.br/tesesimplificado/tde_busca/arquivo.php?codArquivo=2966. Acesso em: 14 set. 2012.

MORAES, Ana Cláudia Lopes de. **Envenenamento por produtos químicos industriais**. [S.l.], 2006. Texto do módulo IX do curso de toxicologia ofertado pela UFRJ em 2006. Disponível em: <http://busca.ibict.br/SearchBDTD/search.do?command=search&q+=assunto:%22Solventes%20alternativos%22>. Acesso em: 12 set. 2012.

PETROBRÁS. **Solventes**. Rio de Janeiro, [200-?]. Disponível em: http://www.br.com.br/wps/portal/portalconteudo/produtos/quimicos/solventes!/ut/p/c/04_SB8K8xLLM9MSSzPy8xBz9CP0os3hLf0N_P293QwP3YE9nAyNTD5egIEcnQwtXM_2CbEdFACluxUI/. Acesso em: 13 set. 2012.

PRADO, Alexandre G.S. Química verde, os desafios da química do novo milênio. **Química Nova**, São Paulo, v. 26, n. 5, p. 738-744, 2003. Disponível em: <http://www.scielo.br/pdf/qn/v26n5/17210.pdf>. Acesso em: 12 set. 2012.

REZENDE, Jaqueline Ribeiro. **Desacidificação de óleo de macaúba por extração líquido-líquido, para produção de biodiesel**. 2009. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Alimentos)-Universidade Estadual do Sudeste da Bahia, Itapetinga, 2009. Disponível em: <http://www.uesb.br/ppgengalimentos/BANCO%20DE%20DISSERTA%C3%87%C3%95ES/DESACIDIFICA%C3%87%C3%83O%20DO%20%C3%93LEO%20DE%20MACA%C3%9AB A%20POR%20EXTRA%C3%87%C3%83O%20L%C3%8DQUIDO-L%C3%8DQUIDO,%20PARA%20A%20PRODU%C3%87%C3%83O%20DE%20BIODIESEL.pdf>. Acesso em: 19 set. 2012.

RODRIGUES, Christiane Elisabete da Costa. **Utilização de solvente biorenovável nos processos de extração e desacidificação de óleos vegetais**. 2007. 172 f. Tese (Livre Docência na área de Equilíbrio de Fases e Processos de Separação na Indústria de Alimentos)-Universidade de São Paulo, Pirassununga, 2007. Disponível em: www.teses.usp.br/teses/disponiveis/livredocencia/.../LD5517311.pdf. Acesso em: 19 set. 2012.

SANSEVERINO, Antonio Manzolillo. Microondas em síntese orgânica. **Química Nova**, São Paulo, v. 25, n. 4, p. 660-667, 2002. Disponível em: <http://www.scielo.br/pdf/qn/v25n4/10542.pdf>. Acesso em: 19 set. 2012.

_____. Síntese orgânica limpa. **Química Nova**, São Paulo, v. 23, n. 1, p. 102-107, 2000. Disponível em: <<http://www.scielo.br/pdf/qn/v23n1/2151.pdf>>. Acesso em: 19 set. 2012.

SILVA, Flávia Martins da; LACERDA, Paulo Sérgio Bergo de; JUNIOR, Joel Jones. Desenvolvimento sustentável e química verde. **Química Nova**, São Paulo, v. 28, n. 1, p.103-110, 2005. Disponível em: <<http://www.scielo.br/pdf/%0D/qn/v28n1/23046.pdf>>. Acesso em: 19 set. 2012.

TAKADA, Sayuri Cristina Santos. **Estudo da Reação de Passerini em solventes alternativos**. 2006. 161 f. Dissertação (Mestrado em Química)-Universidade de Brasília, Brasília, 2006. Disponível em: <http://repositorio.bce.unb.br/bitstream/10482/3521/1/2006_Sayuri%20Cristina%20Santos%20Takada.pdf>. Acesso em: 19 set. 2012.

ZAGO, Márcio Antônio. **Síntese de biodiesel em reator microondas usando líquido iônico**. 2010. 88f. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Processos)-Universidade Tiradentes, Aracaju, 2010. Disponível em: <http://ww3.unit.br/mestrados/engenharia_processos/wp-content/uploads/2011/02/Dissertacao-Zago.pdf>. Acesso em: 19 set. 2012.

ZANETTI, Betina Giehl; SOLDI, Valdir; LEMOS-SENNA, Elenara. Efeito da adição de polietilenoglicóis nas formulações de microesferas de acetobutirato de celulose sobre a eficiência de encapsulação da carbamazepina e morfologia das partículas. **Revista Brasileira de Ciências Farmacêuticas**. São Paulo, v. 38, n.2, abr./jun. 2002. Disponível em: <<http://www.scielo.br/pdf/rbcf/v38n2/v38n2a12.pdf>>. Acesso em: 19 set. 2012.





Serviço Brasileiro de Respostas Técnicas

www.respostatecnica.org.br