

Química Verde:

Novos processos e estratégias para uma Química Verde

Reinaldo Camino Bazito

bazito@iq.usp.br



Grupo de Pesquisa em Química Verde e Ambiental



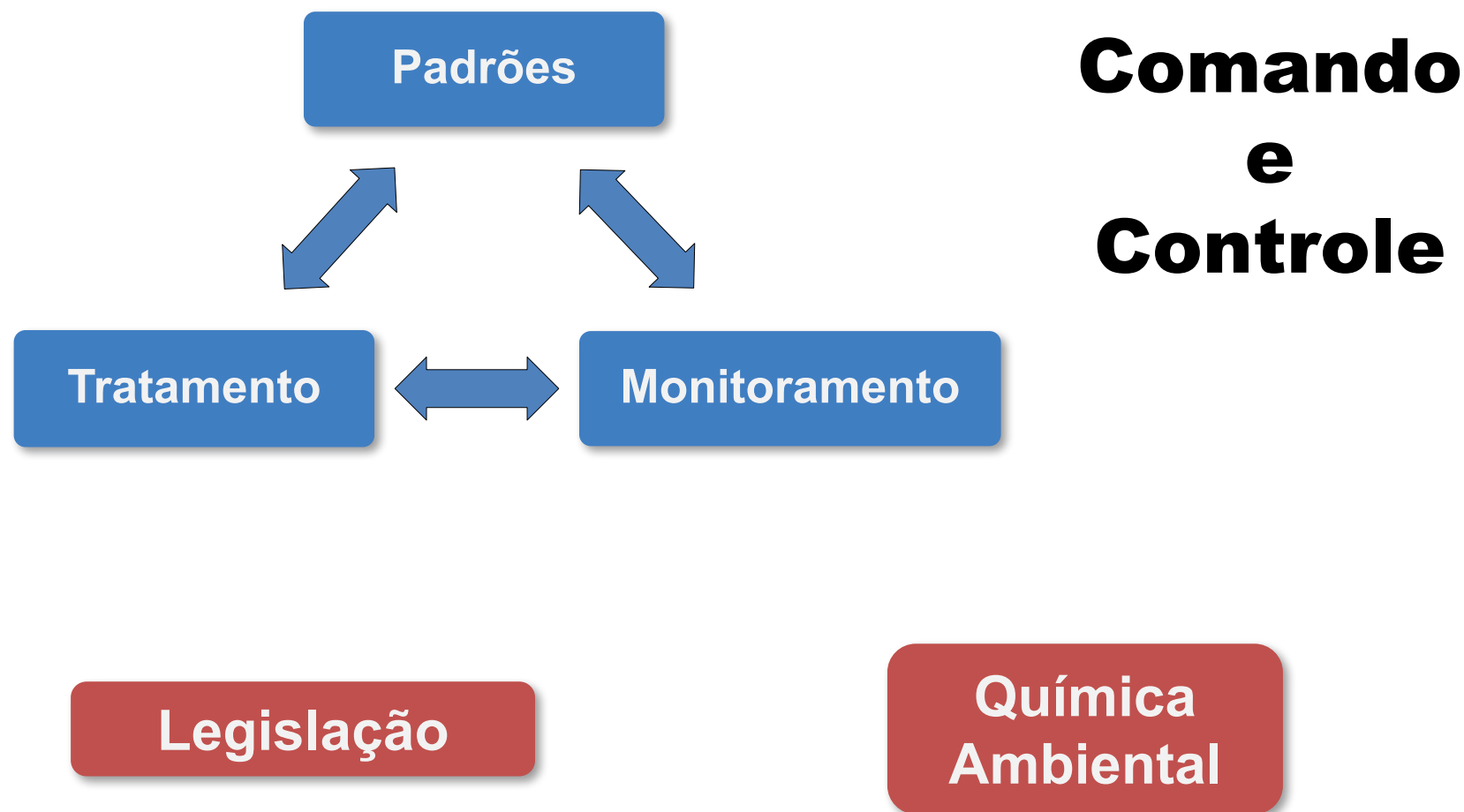
- Os 12 princípios da Química Verde e a Inovação Tecnológica
- A Química Verde no Brasil



Como lidar com a Poluição?



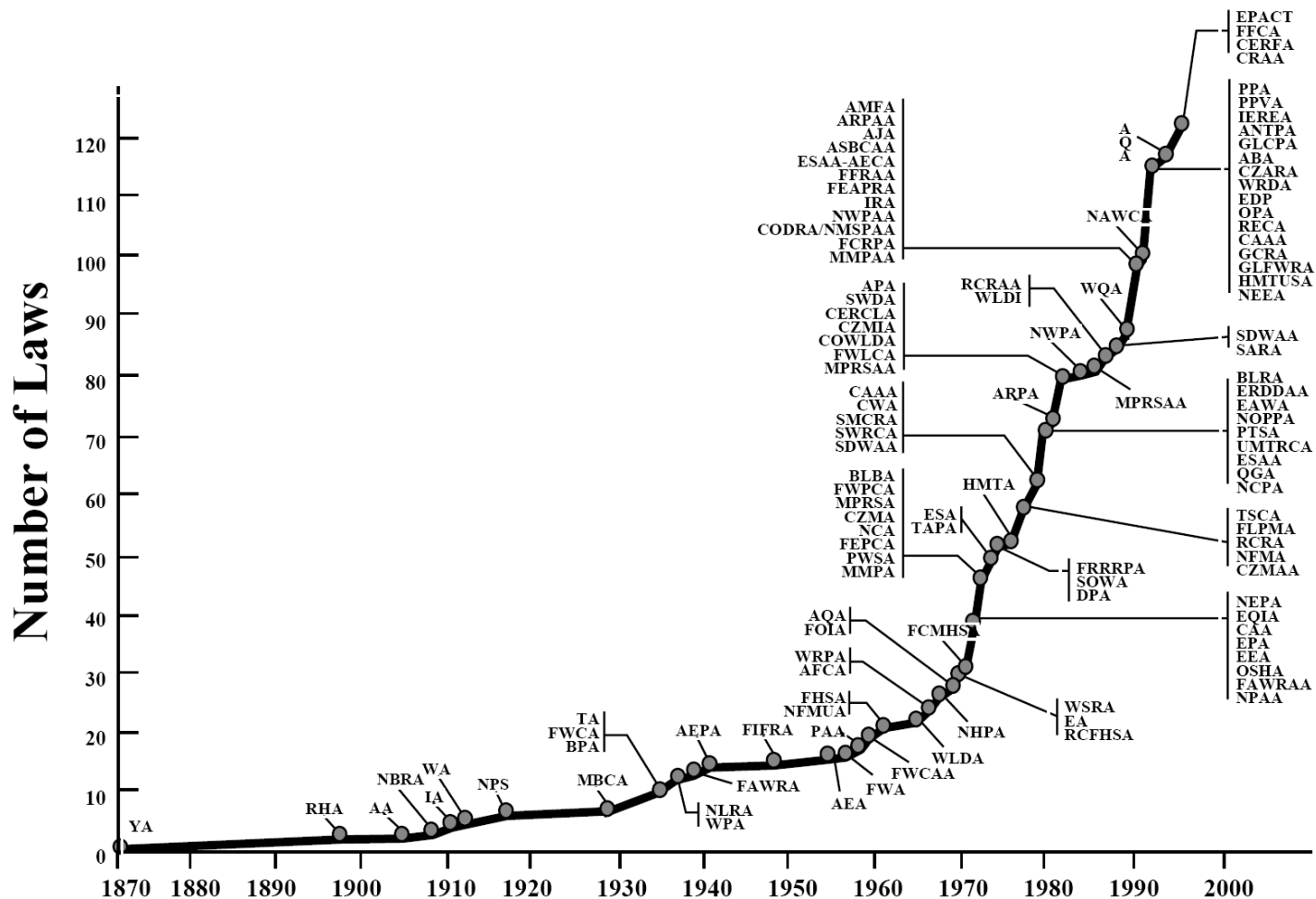
Poluentes: Abordagem Tradicional





“Química do Meio Ambiente”:

Observa, mede, entende e prevê



J.C. Warner - Proceedings of the OECD Workshop on Sustainable Chemistry (1998)



Custo crescente!

Necessidade de uma nova visão!

Oportunidade de inovação!



Desenvolvimento Sustentável!



Supre as necessidades do presente
sem comprometer a habilidade das gerações futuras
de suprir suas próprias necessidades

United Nations World Commission on Environment and Development, *Our Common Future*; UN: Oslo, 1987 - Brundtland Report



Os 3 pilares da Sustentabilidade

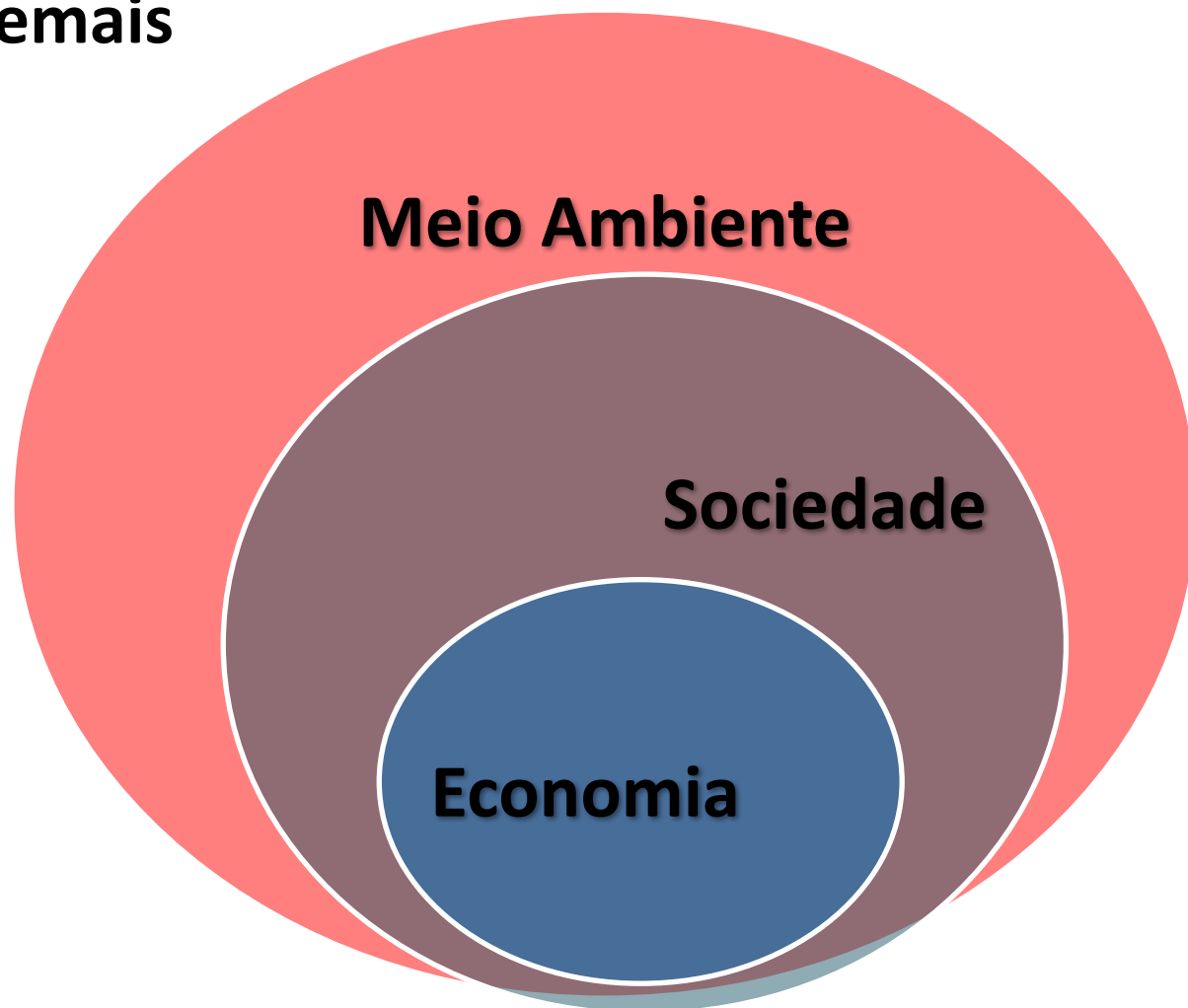


AS = Atividade Sustentável



Visão do “todo constante”

**“Ganhos” em uma área
são perdas nas demais**





Como “medir”?

Indicadores de Sustentabilidade

Índice de Performance Ambiental (EPI)

ENVIRONMENTAL HEALTH

 Health Impacts

 Air Quality

 Water and Sanitation

ECOSYSTEM VITALITY

 Water Resources

 Agriculture

 Forests

 Fisheries

 Biodiversity and Habitat

 Climate and Energy



<http://epi.yale.edu/>



Índice de Performance Ambiental (EPI)

Impactos à Saúde:

- Mortalidade Infantil

Qualidade do Ar:

- Qualidade do Ar “doméstico”;
- Poluição do Ar (Exposição PM2.5);
- Poluição do Ar (Excesso PM2.5)

Água e Saneamento:

- Acesso a água potável;
- Acesso a saneamento.

Recursos Hídricos:

- Tratamento de esgoto.

Agricultura:

- Subsídios agrícolas;
- Regulação de pesticidas.

Florestas:

- Mudanças na cobertura florestal.

Pescado:

- Pressão de pesca costeira de crustáceos;
- Estoques de pescado.

Biodiversidade e Habitat:

- Proteção áreas terrestres (nacional);
- Proteção áreas terrestres (global);
- Proteção áreas marinhas;
- Proteção habitats críticos

Clima e Energia:

- Tendência na intensidade de carbono;
- Mudança de tendência na intensidade de carbono;
- Acesso à eletricidade;
- Tendência nas emissões de CO2 por KWh



Índice de Performance Ambiental (EPI)

COUNTRY PROFILE

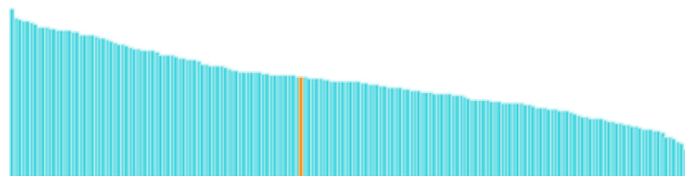
Brazil

LATIN AMERICA AND CARIBBEAN



77

OVERALL RANK
OUT OF 178



52.97

OVERALL SCORE
OUT OF 100



+3.72%

10 YEAR TREND
OUT OF ±45.88%



\$11,630

GDP/CAPITA

198.66

MILLION PEOPLE

8,536,318

SQUARE KM

ISSUE SCORE
FOR 9 CORE ISSUES





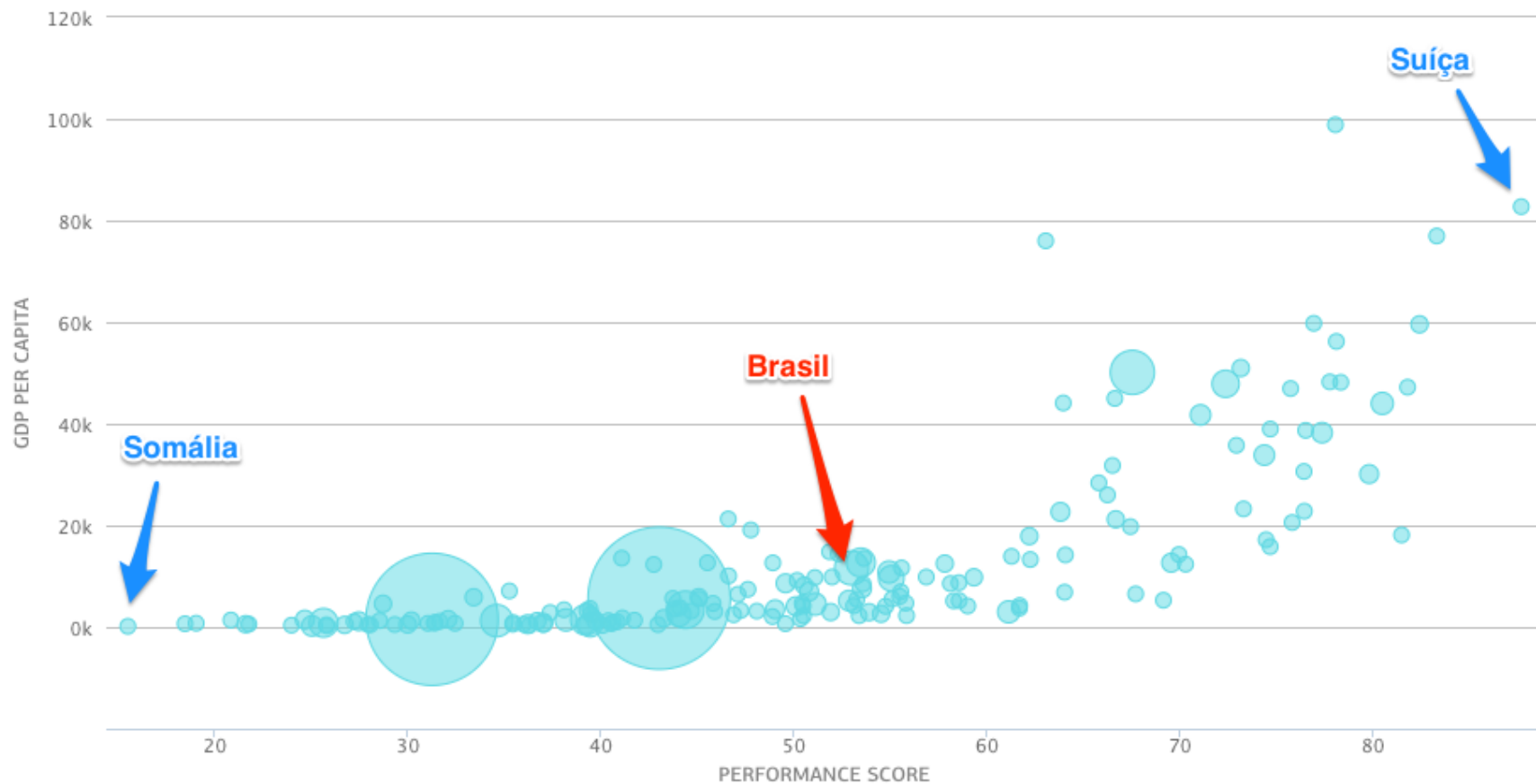
Índice de Performance Ambiental (EPI)

NAME OF INDICATOR	SCORE	RANK	10 YEAR CHANGE
Overall Score	52.97	77	3.72%
 Health Impacts	68.59	95	8.96%
 Air Quality	97.64	29	1.51%
 Water and Sanitation	50.44	84	23.36%
 Water Resources	10.87	86	
 Agriculture	74.51	70	6.38%
 Forests	10.81	115	
 Fisheries	24.68	53	-29.77%
 Biodiversity and Habitat	66.74	75	1.78%
 Climate and Energy	53.82	57	

<http://epi.yale.edu/>



Índice de Performance Ambiental (EPI)





O desenvolvimento pode ser sustentável?

Há limite para uso dos recursos naturais?



Recursos Naturais são Limitados!

- **Reservas minerais;**
- **Área cultivável ;**
- **Água doce;**
- **Energia;**
- **Outros recursos ...**

Não há desenvolvimento realmente sustentável!



O que fazer?

Reduzir o impacto!



Química Verde

Química Sustentável

Química Limpa

Química Benigna

Química Ecoeficiente



http://en.wikipedia.org/wiki/File:Paul_Anastas_2.jpg



http://www.learngreenchemistry.com/John_Warner_files/shapeimage_2.jpg



*“A invenção, desenvolvimento e aplicação
de produtos e processos químicos
para reduzir ou eliminar o uso e a geração
de substâncias perigosas”*

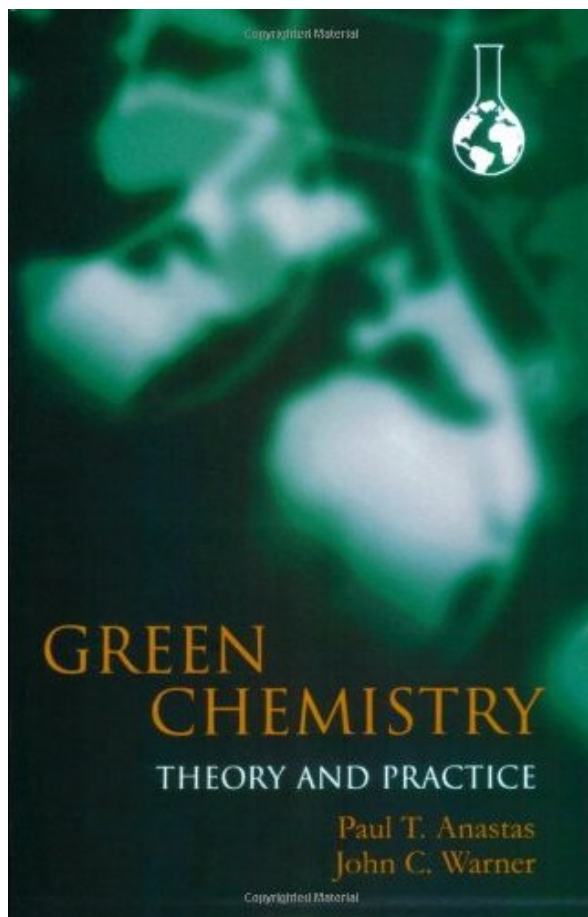
Termo proposto na década de 90 por Paul Anastas (US-EPA)



12 Princípios da Química Verde

Paul T. Anastas
&
John C. Warner

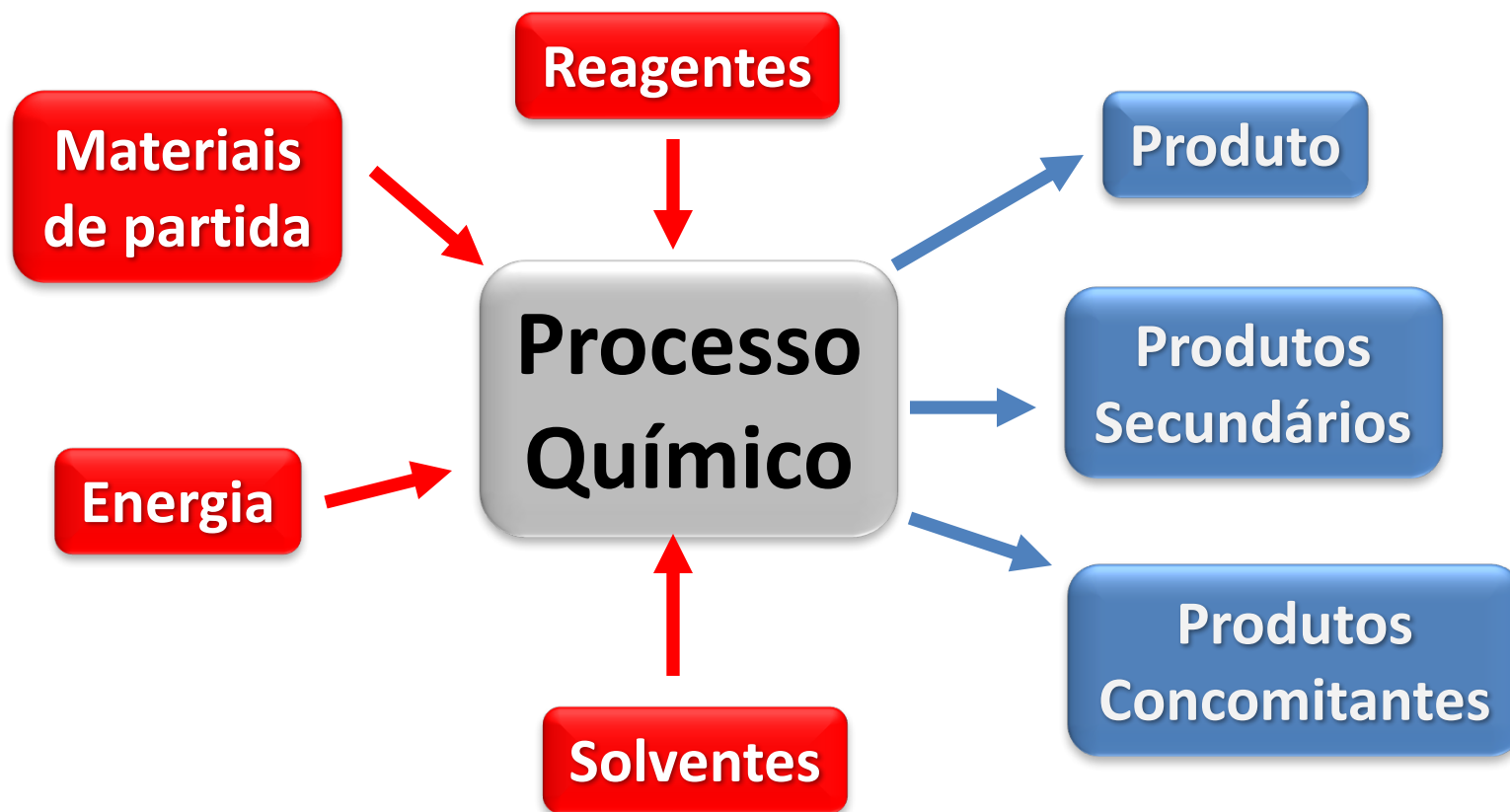
Green Chemistry: Theory and Practice
Oxford University Press: New York, **1998**



Linhas gerais de atuação sobre um processo ou produto para torná-lo menos impactante ao meio ambiente.



Processos Químicos





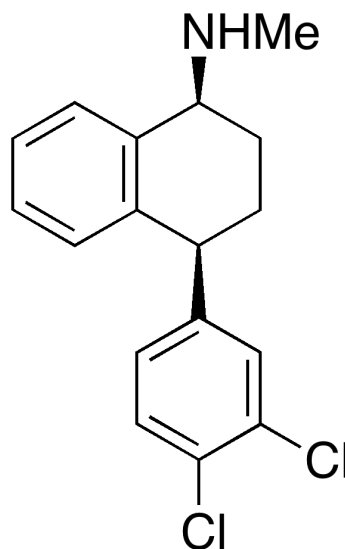
1º Princípio: Prevenção de Poluição

É melhor evitar resíduos que tratá-los ou limpá-los após sua formação.



1. Prevenção da formação de resíduos

- Produção da Sertralina (princípio ativo do antidepressivo Zoloft[®] da Pfizer)



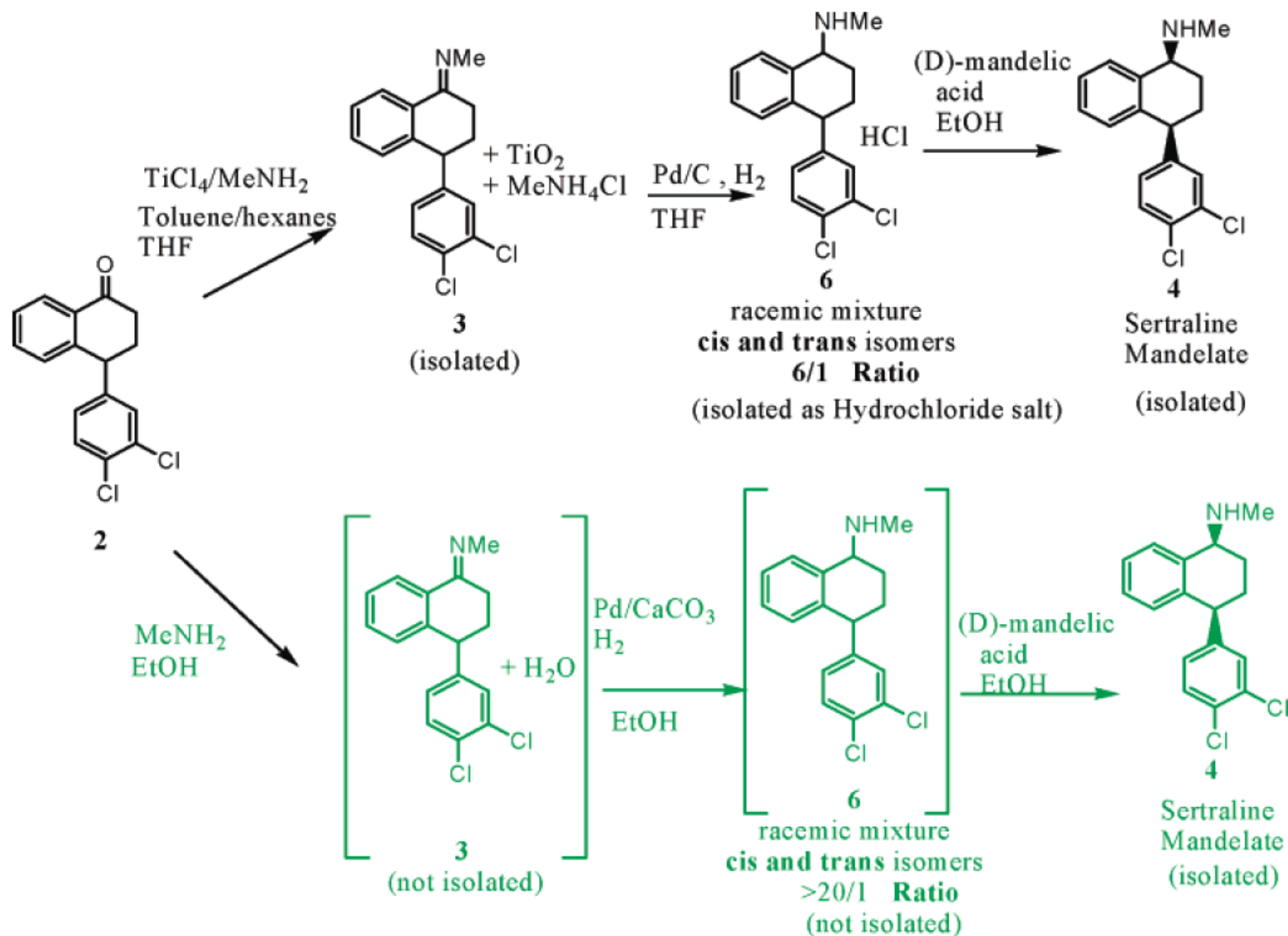
Sertralina

(1S,4S)-4-(3,4-diclorofenil)-N-metil-1,2,3,4-tetraidronaftaleno-1-amina

US 2002 Greener Synthetic Pathways Award



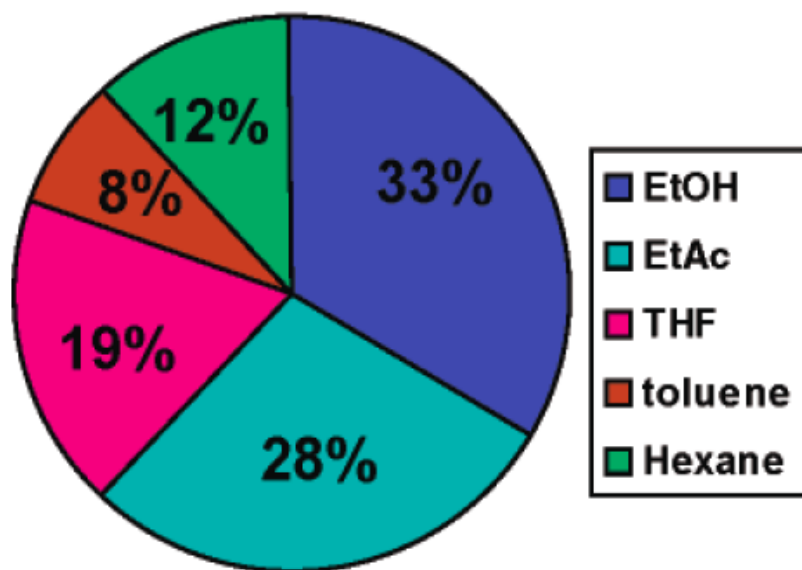
1. Prevenção da formação de resíduos





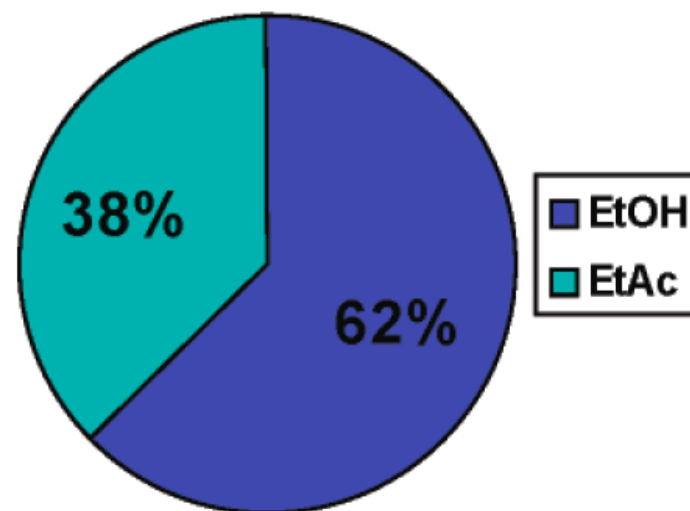
1. Prevenção da formação de resíduos

Sertraline Hydrochloride First Commercial Route



•EtOH	34,000 L
•EtAc	28,400 L
•THF	19,000 L
•Toluene	8,000 L
•Hexane	12,000 L
Total	101,400 L

Sertraline Hydrochloride New Route



•EtOH	15,000 L
•EtAc	9,000 L
Total	24,000 L

L/ton cloreto de sertralina



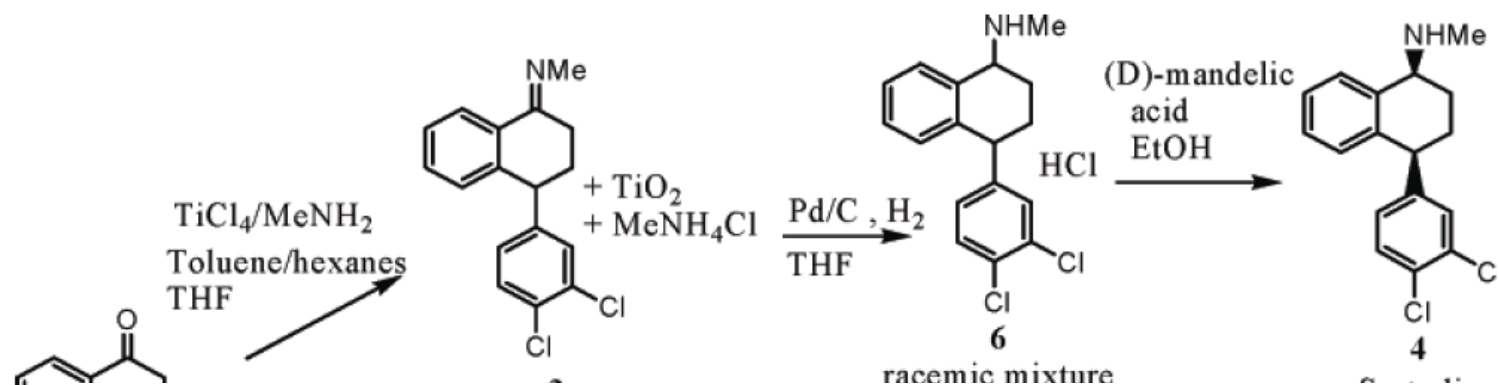
Inovação Incremental

vs.

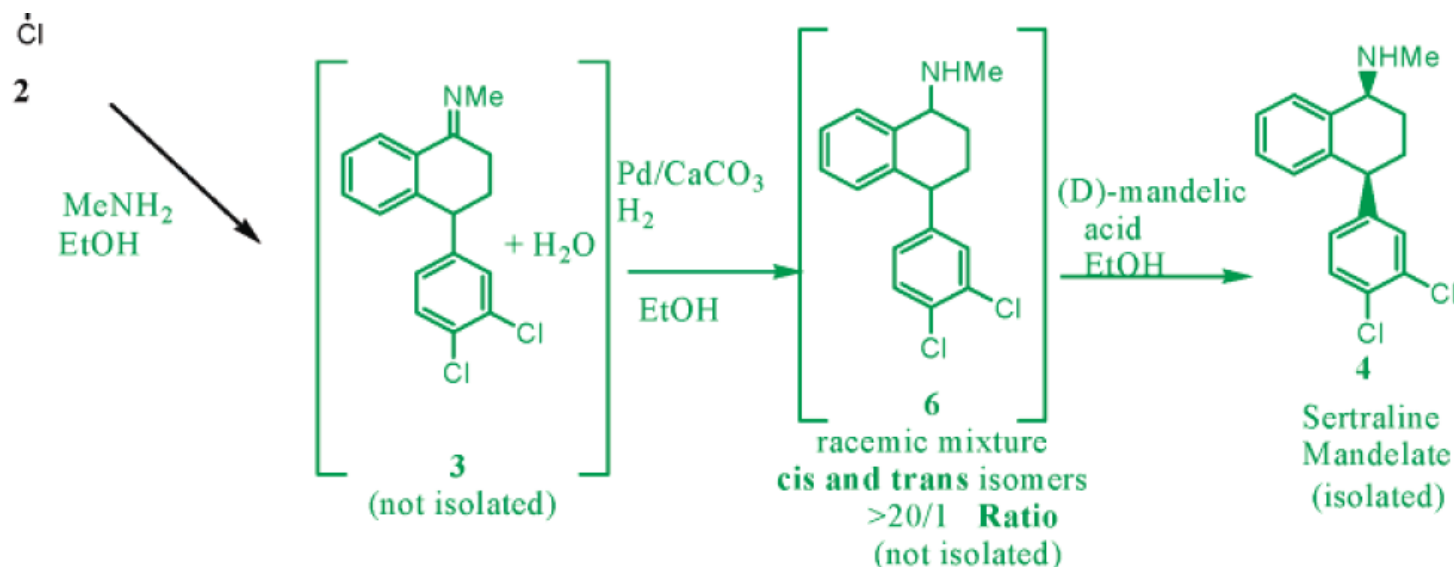
Inovação Radical



1. Prevenção da formação de resíduos



INOVAÇÃO INCREMENTAL!





1. Prevenção da formação de resíduos

Como quantificar?

Fator E = Quantidade Resíduo (kg)/Produto (kg)

	Produção	Fator E
Commodities	10^4 - 10^6	<1 - 5
Química fina	10^2 - 10^4	5 - >50
Indústria Farmacêutica	10 - 10^3	25 - >100

R.A. Sheldon, *Chem & Ind*, **1997**,12





1. Prevenção da formação de resíduos

Qual combustível é menos poluente:

Hidrogênio ou gasolina?

Diesel ou Biodiesel?



(Life Cycle Analysis ou Life Cycle Assessment)

LCA

“Metodologia para avaliar o impacto ambiental de uma determinada atividade, por toda a vida útil do produto gerado”



2º Princípio: Economia de Átomos

Métodos sintéticos devem ser projetados para maximizar a incorporação no produto final de todos os materiais usados no processo



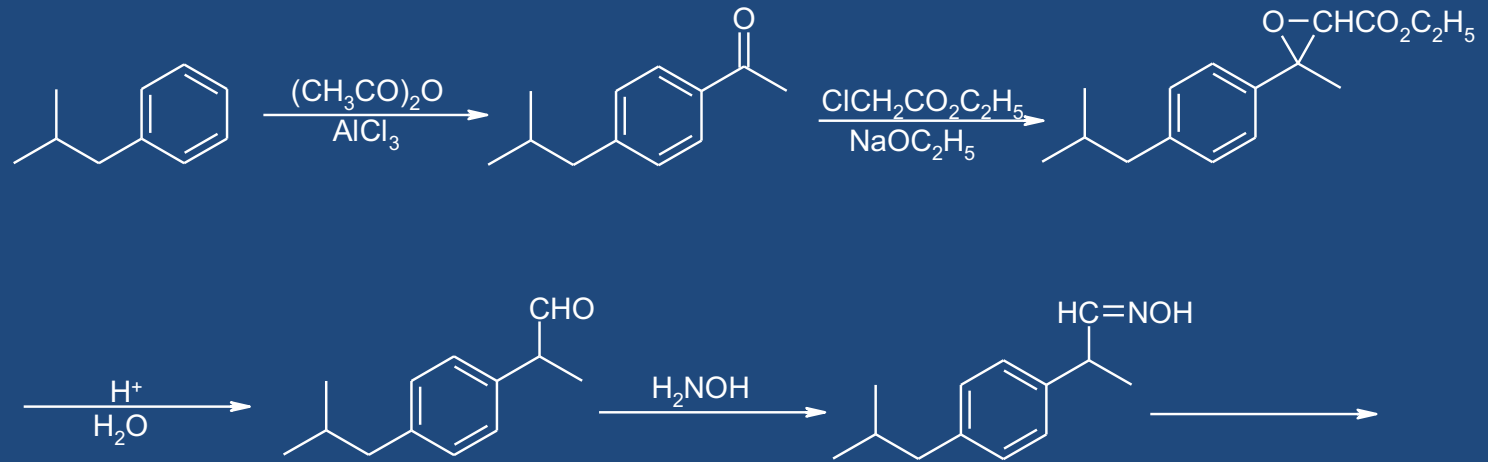
2º Princípio: Economia de Átomos



- Barry Trost

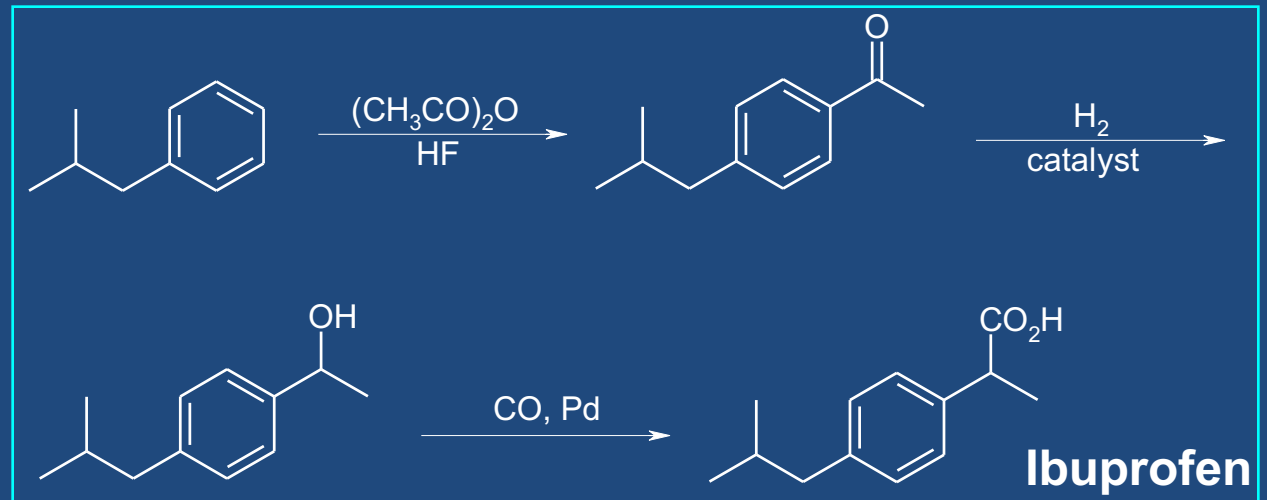
<http://www.stanford.edu/group/bmtrost/bmtcv.html>

Tradicional
40%



INOVAÇÃO INCREMENTAL!

Verde
99%





2º Princípio: Economia de Átomos

Fração de átomos incorporados ao produto final

$$\% \text{ Economia Atômica} = \frac{\text{MM átomos usados}}{\text{MM de todos os reagentes}}$$



2º Princípio: Economia de Átomos

Ineficientes

- Eliminação;
- Substituição;
- Grignard;
- Wittig, etc

Eficientes

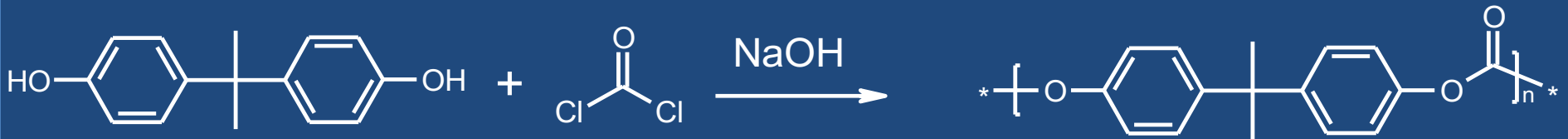
- Adição (incluindo Diels-Alder);
- Rearranjos;



3º Princípio: Síntese mais segura

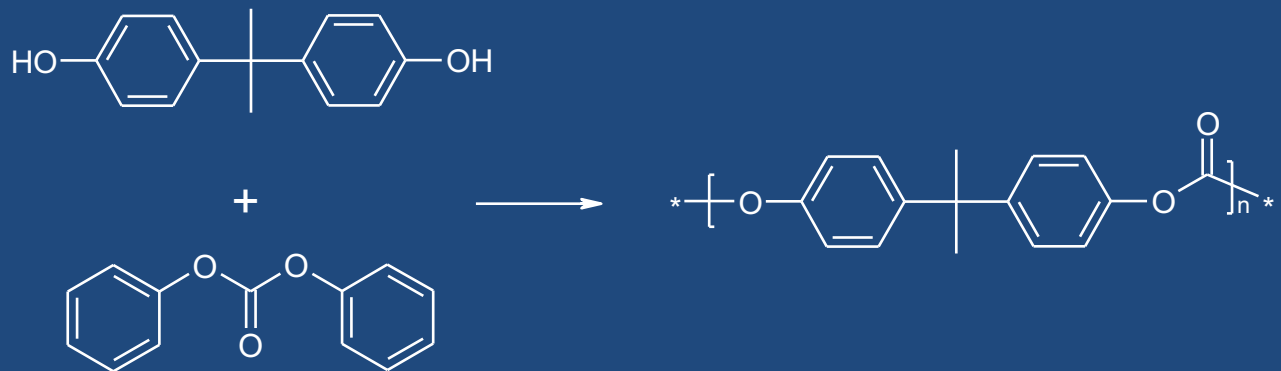
Sempre que possível, as metodologias sintéticas devem ser projetadas para usar e/ou gerar substâncias que possuam pouca ou nenhuma toxicidade ao ser humano ou ao ambiente.

Polycarbonato Tradicional



INOVAÇÃO INCREMENTAL!

Polycarbonato verde (sem fosgênio)

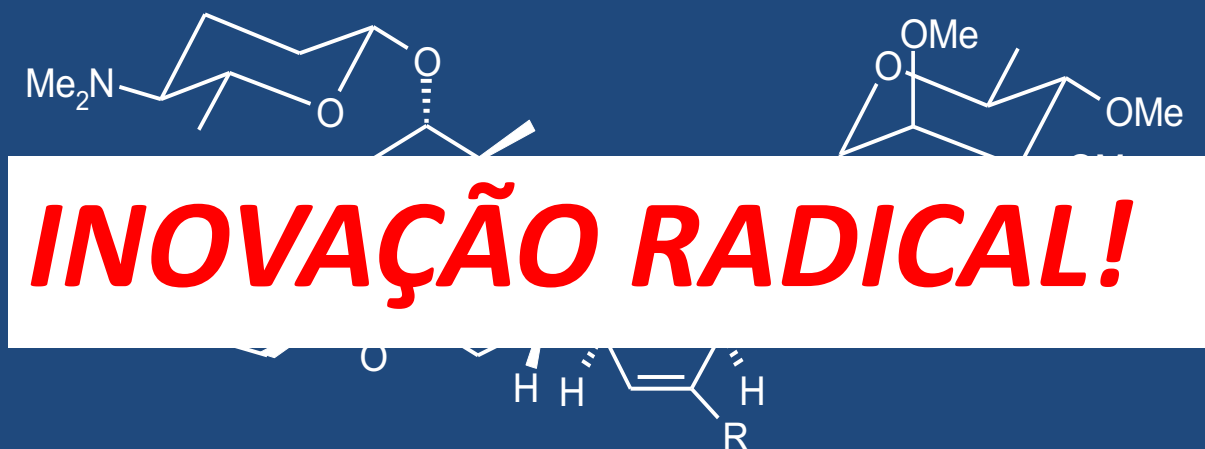




4º Princípio: Projeto de produtos mais seguros

Produtos químicos devem ser projetados para preservar sua eficácia mas reduzindo sua toxicidade

Inseticida Natural (Saccharopolyspora spinosa)



Spinosyn A: R = H

Spinosyn D: R = CH₃

“Spinosad” (Dow AgroSciences)



5º Princípio: Solventes e Auxiliares mais Seguros

O uso de substâncias auxiliares (solventes, agentes de separação, etc) deve ser eliminado sempre que possível e, quando usados, devem ser inócuos.

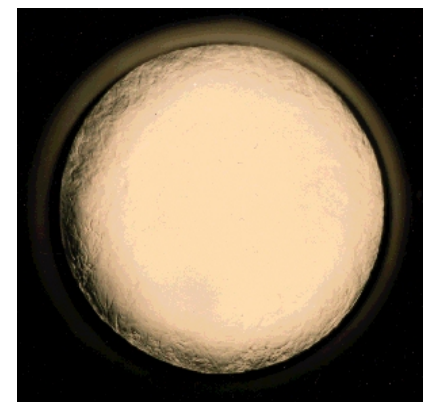
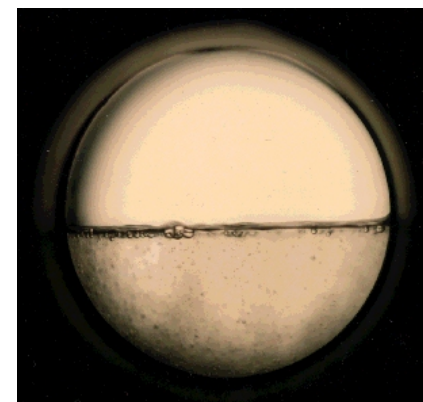
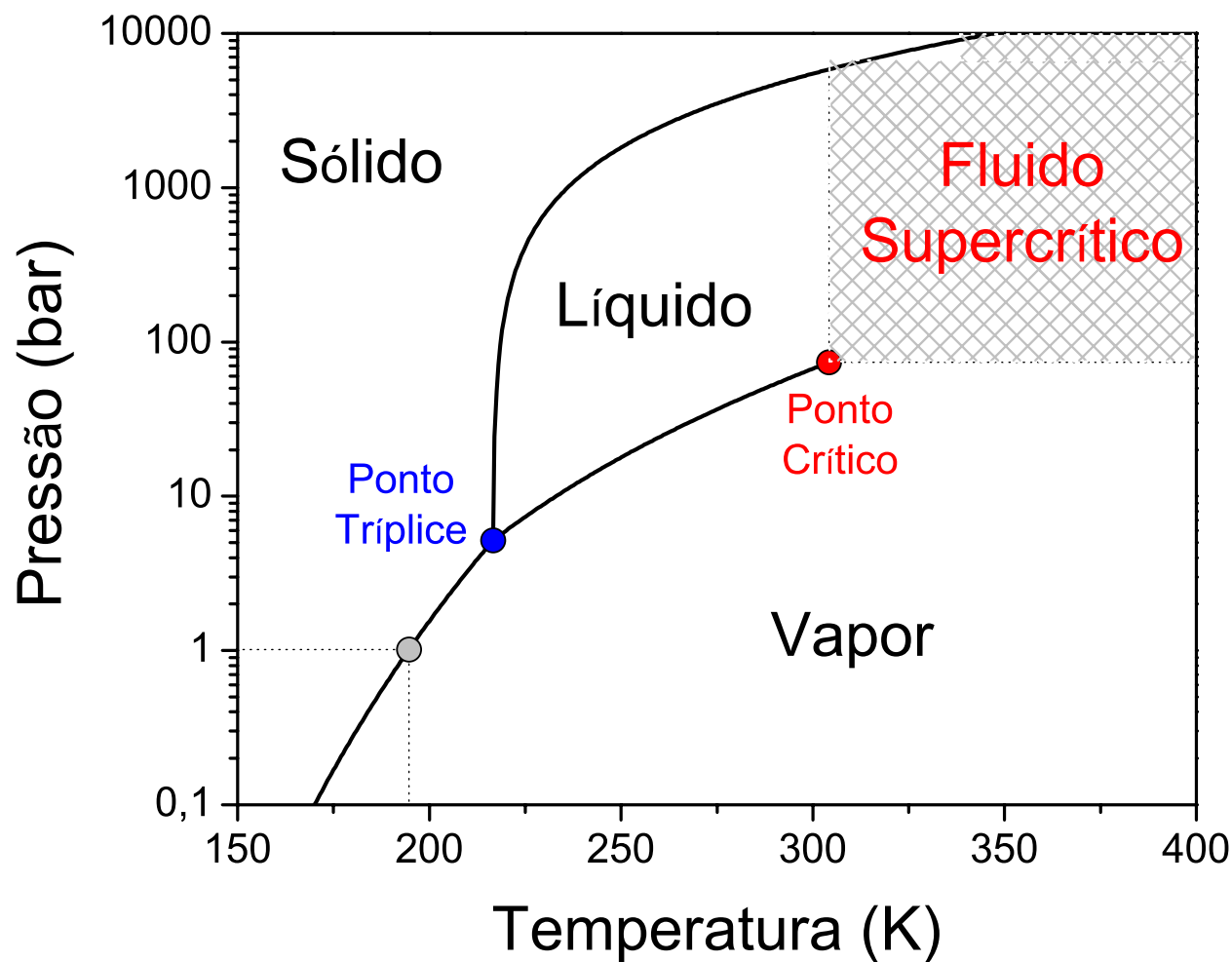


5º Princípio: Solventes e Auxiliares mais Seguros

- Sem solvente;
- Água;
- CO₂ supercrítico.



Diagrama de Fases para o CO_2





Pontos críticos de algumas substâncias

Substância	p_c (bar)	T_c (K/°C)	d_c (g/mL)
Água	220,64	647 / 373,9	0,3227
N ₂	33,98	126,2 / -147,0	0,3132
O ₂	50,43	154,6 / -118,6	0,4352
H ₂	13,00	33,2 / -240	0,0310
CO ₂	73,80	304,2 / 31,0	0,4665
Etano	49	305,3 / 32,2	0,2075
Propano	42,5	369,9 / 96,8	0,2249
Etileno	50,6	282,5 / 9,4	0,2140
Metanol	81	513 / 240	0,2727
Etanol	63	514 / 241	0,2764

fonte: NIST webbook



FSC: propriedades intermediárias entre gás e líquido

Propriedade Física	Gases	FSC	Líquidos
Densidade (g/mL)	0,001	02,-1,0	0,6-1,6
Viscosidade Dinâmica (Pa.s)	10^{-5}	10^{-4}	10^{-3}
Difusividade (cm ² /s)	10^{-1}	10^{-3}	10^{-5}

- “*Intermediárias*” entre gás e líquido (mas nem todas);
- Excelentes propriedades de transporte;
- Propriedades moduláveis (P e T) – mudanças graduais, sem descontinuidade.



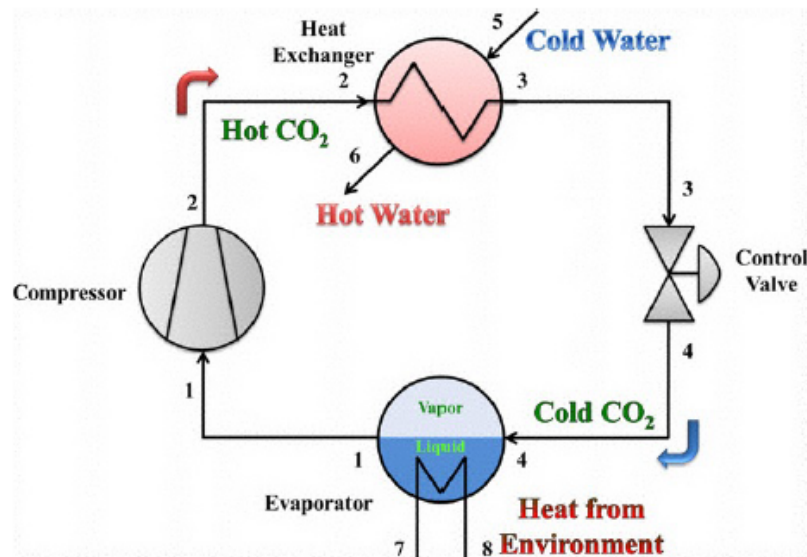
Eco Cute



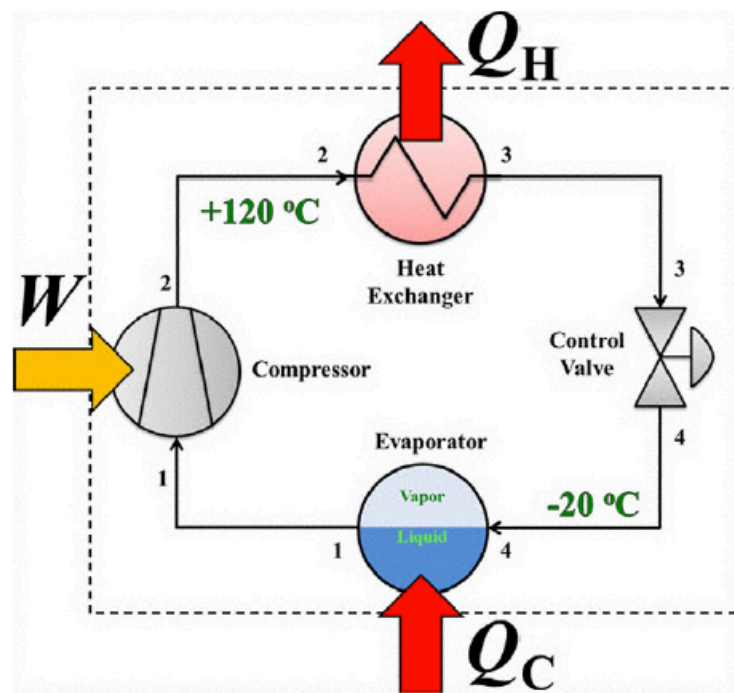
- Aquecimento de água
- Alta eficiência energética (COP de 2 até 8!)



Trocadores de Calor

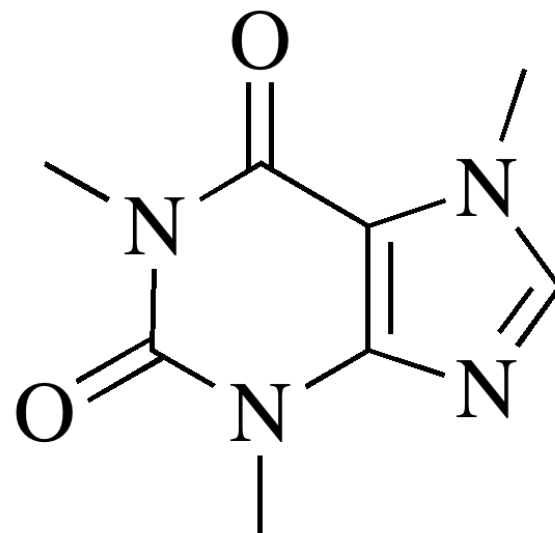


Processo "transcrítico"





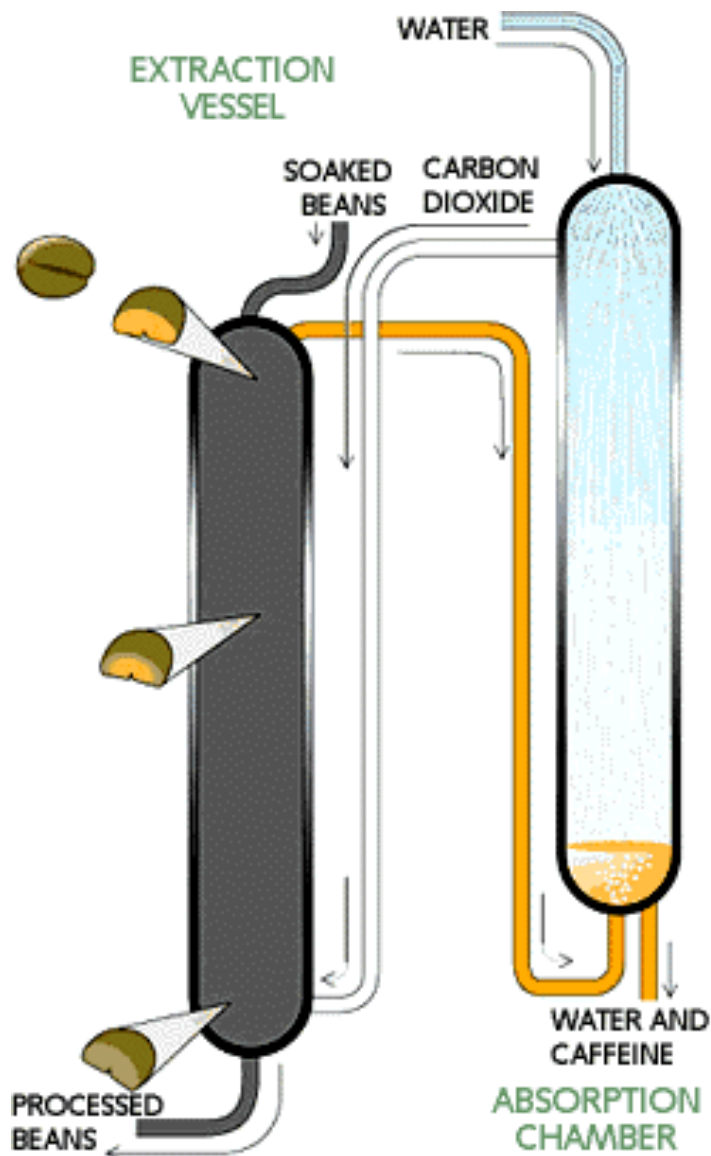
Descafeinização do café:



- Processo em água
- Extração por solvente (CH₂Cl₂ ou acetato de etila)
- Extração com CO₂-sc.



Descafeinização do Café com $\text{CO}_2\text{-sc}$





6º Princípio: Projeto para Eficiência Energética

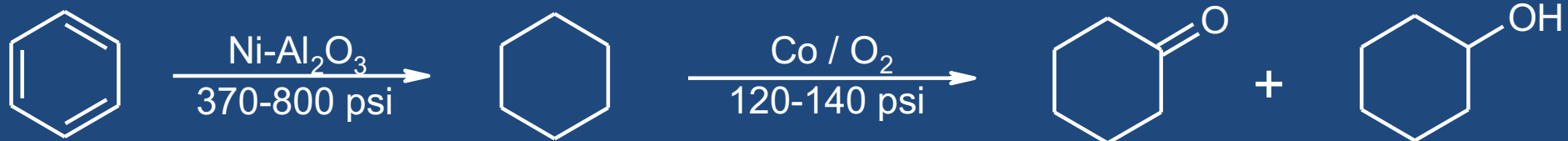
Deve-se reconhecer os impactos ambientais e econômicos dos requisitos energéticos de processos químicos e estes devem ser minimizados.

Métodos sintéticos devem ser conduzidos a temperatura e pressão ambientes, se possível.

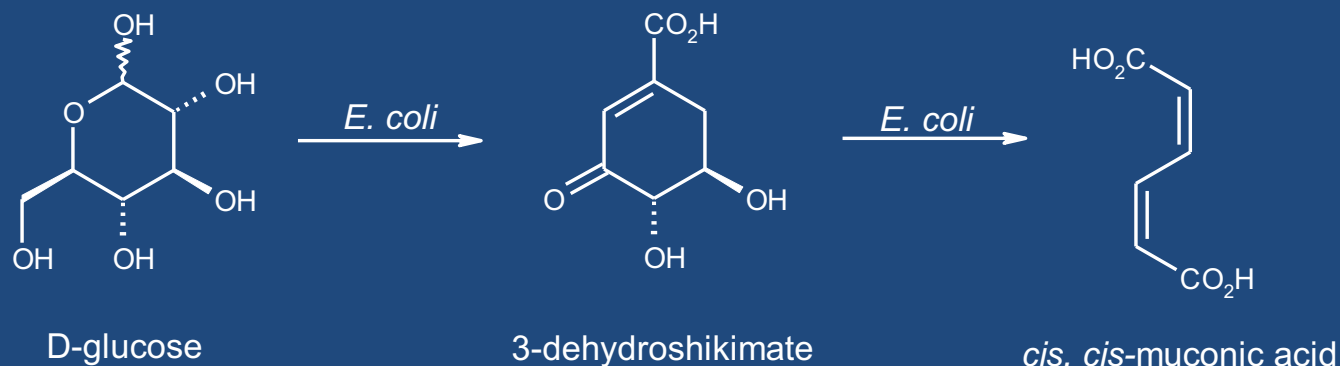


7º Princípio: Uso de Matérias-Primas Renováveis

Matérias-primas devem ser renováveis sempre que técnica e economicamente factível.

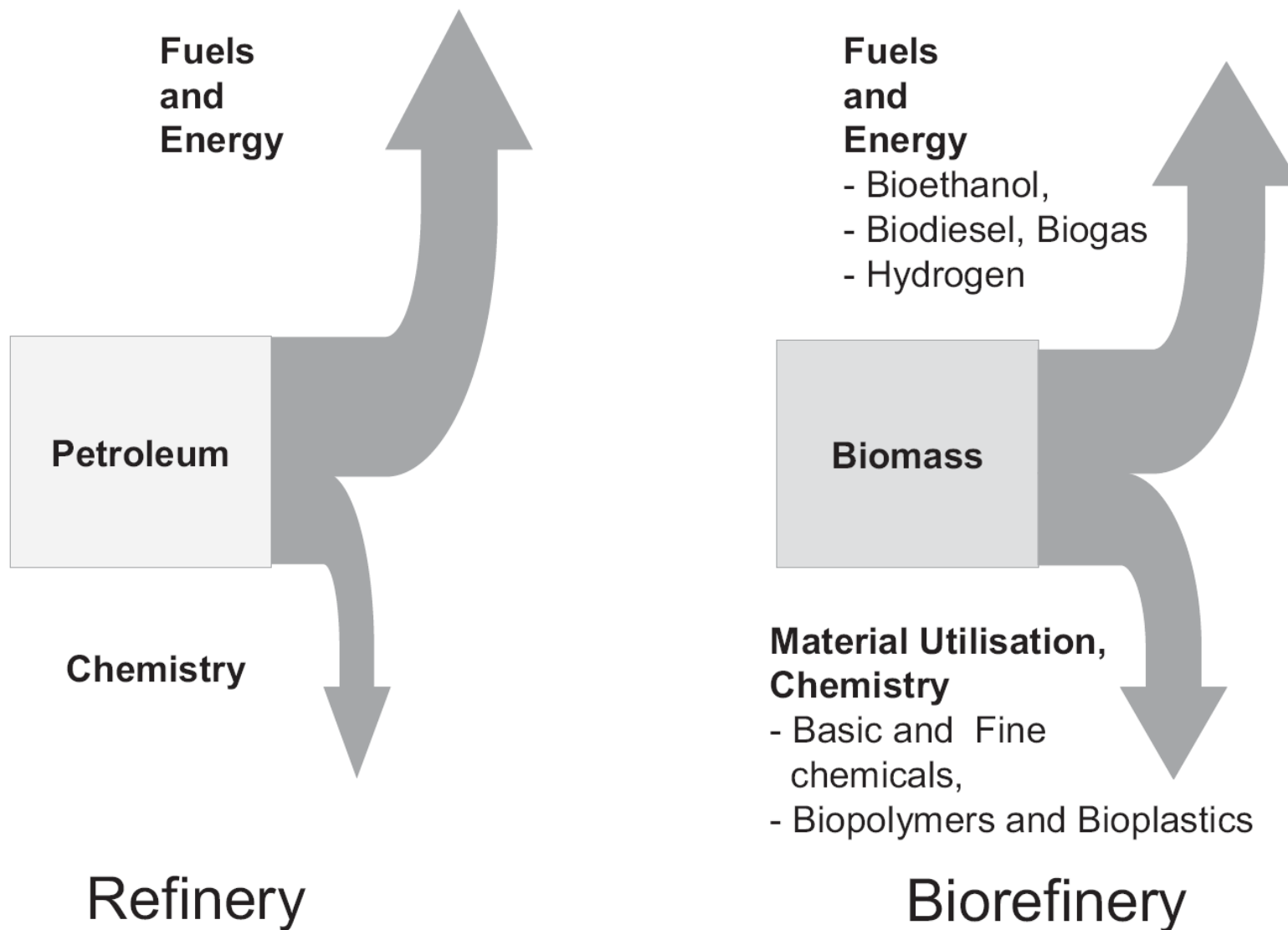


Ácido Adípico Verde:





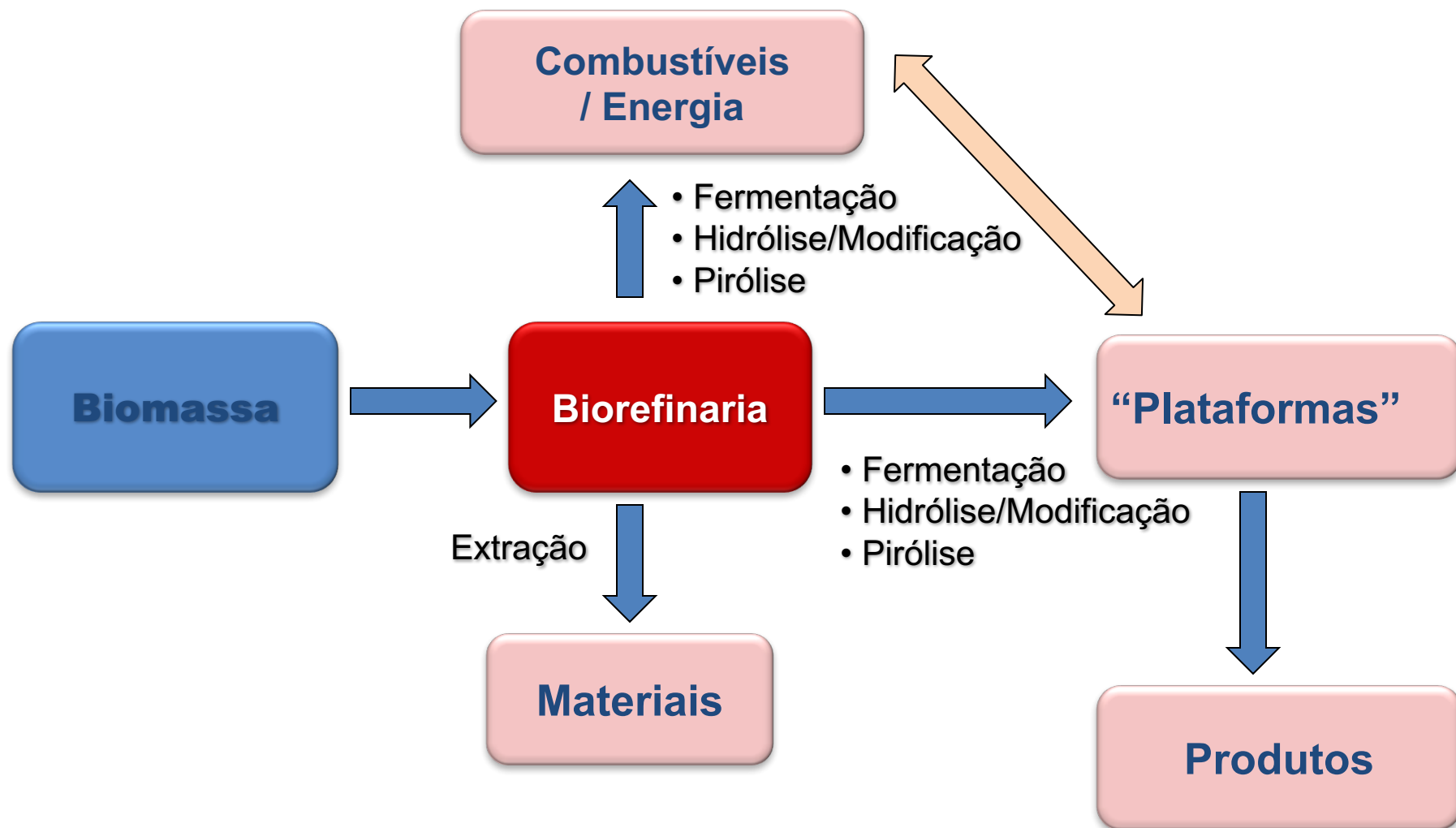
7º Princípio: Uso de Matérias-Primas Renováveis



Fonte: Kamm, B. & Kamm, M., *Chemie Ingenieur Technik* 2007, 79, p.592

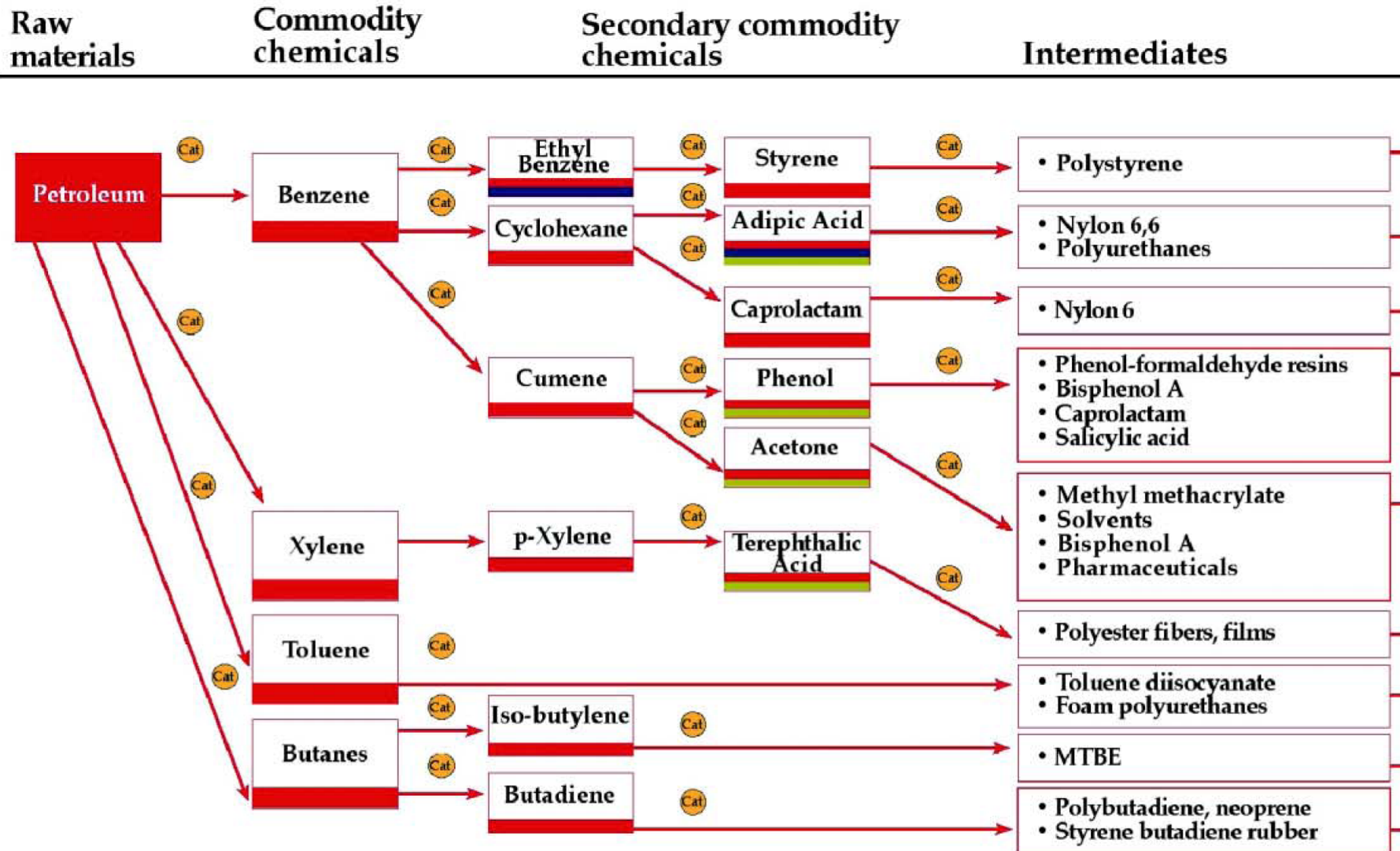


Biorrefinaria





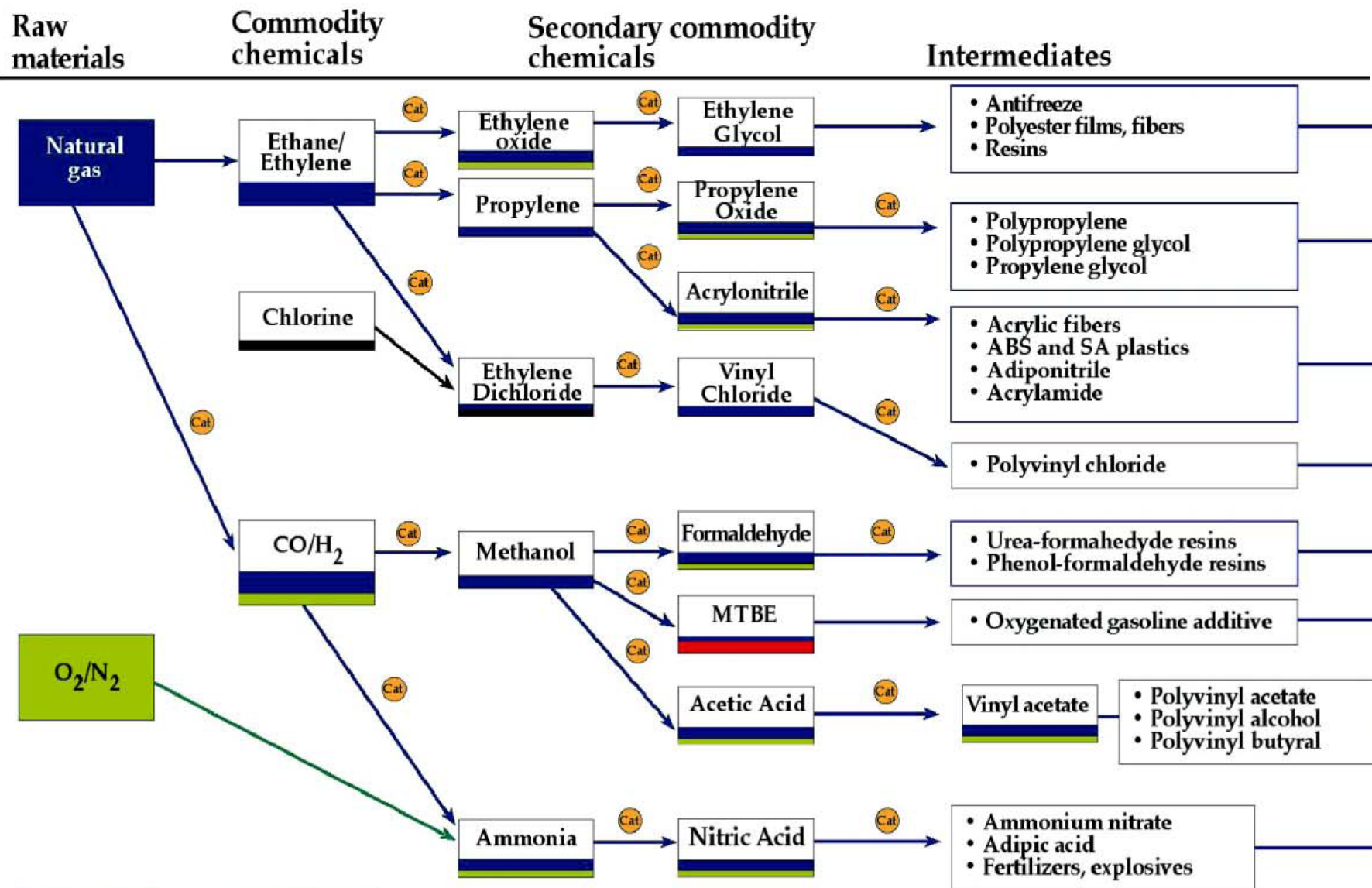
"Plataformas" - Petróleo



Top Value Added Chemicals from Biomass (DOE/GO-102004-1992), U.S. Department of Energy



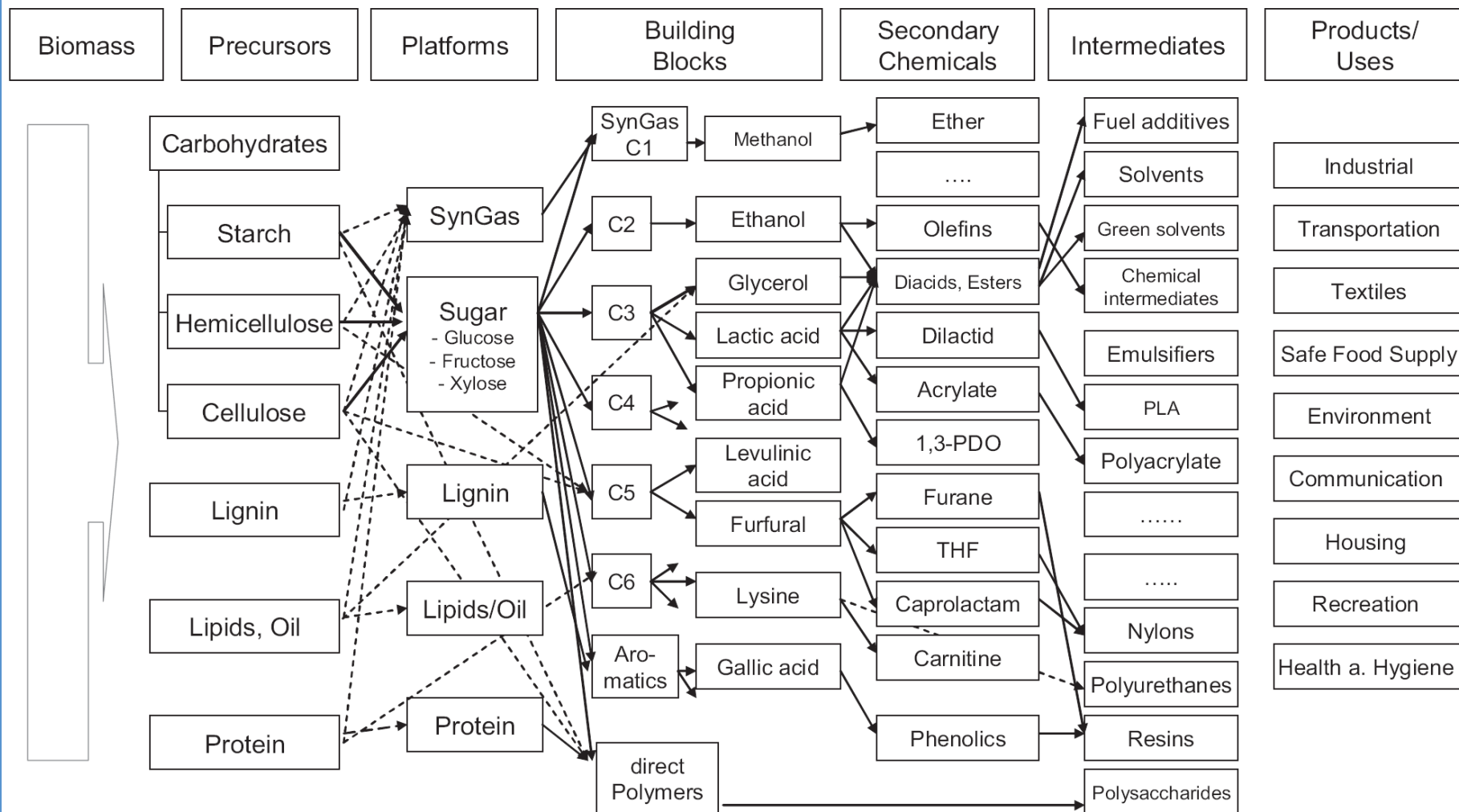
"Plataformas" – Gás Natural



Top Value Added Chemicals from Biomass (DOE/GO-102004-1992), U.S. Department of Energy



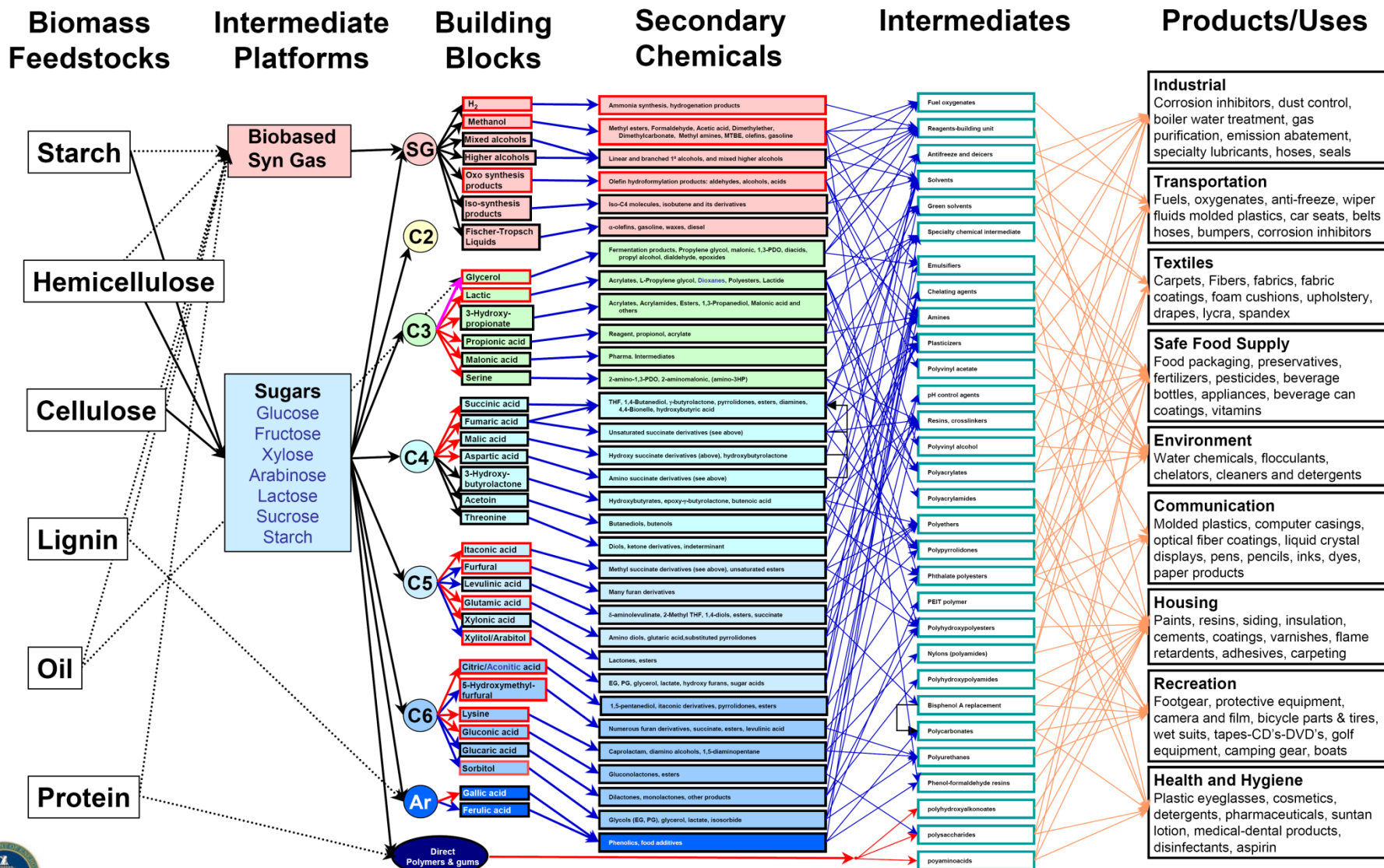
"Plataformas"- Biomassa



Kamm, B. & Kamm, M., *Chemie Ingenieur Technik* 2007, 79, p.592



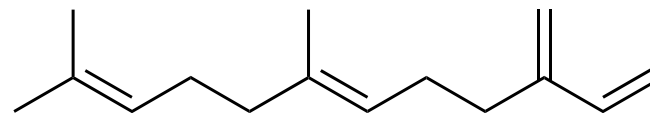
"Plataformas" - Biomassa



Top Value Added Chemicals from Biomass (DOE/GO-102004-1992), U.S. Department of Energy



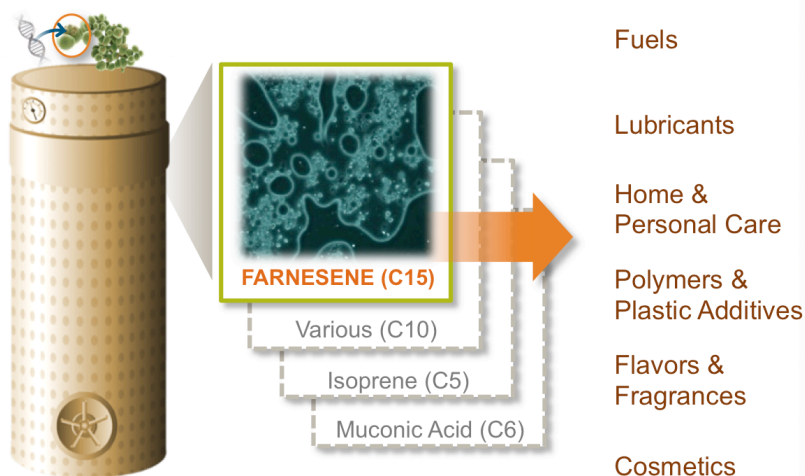
7º Princípio: Uso de Matérias-Primas Renováveis



trans-β-Farneseno

(E)-7,11-dimethyl-3-methylenedodeca-1,6,10-triene

Biofene® (trans-β-farneseno) = isoprenóide (sesquiterpeno) obtido por fermentação de caldo de cana com organismos “engenheirados” (biologia sintética)





7º Princípio: Uso de Matérias-Primas Renováveis



- Decatur/Illinois (EUA)
- Brotas/SP (Brasil)
- Objetivo 50 milhões de L/Ano





7º Princípio: Uso de Matérias-Primas Renováveis



- Isobutanol – biologia sintética/levedura –fermentação de milho
- Luverne, MN (EUA)
- 22MGPY etanol / 18 MGPY isobutanol



7º Princípio: Uso de Matérias-Primas Renováveis

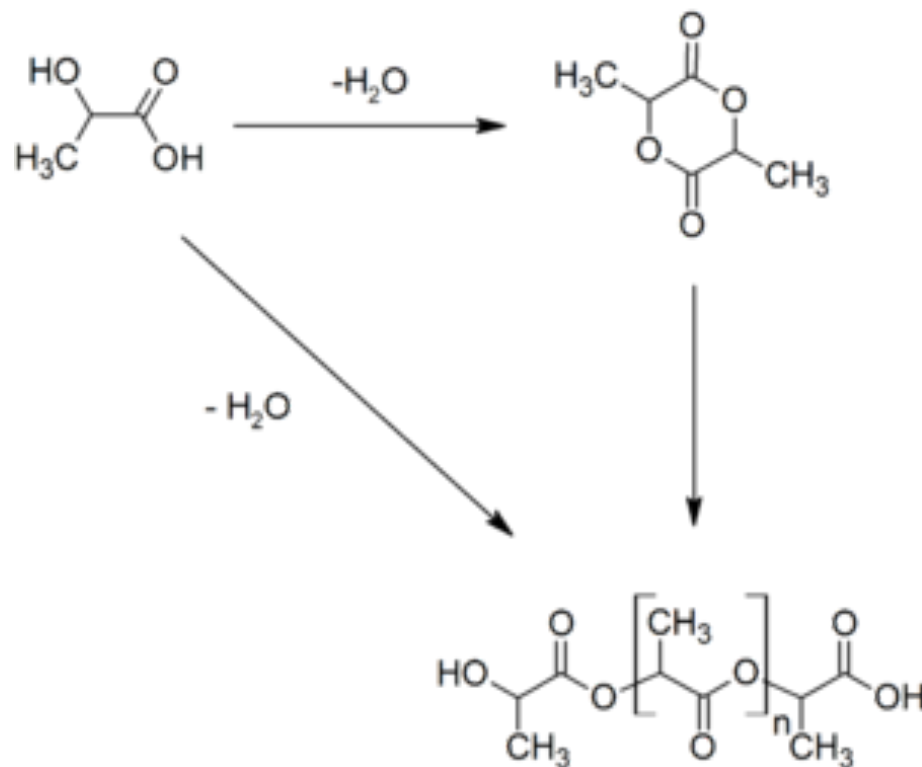


ZeaChem

- Biorrefinaria
- Ácido acético/acetato de etila – fermentação de açúcares obtidos de celulose (pópulus) – processo acetogênico (organismo acetogênico) que não gera CO₂
- Etanol por hidrogenação (usando hidrogênio obtido da gaseificação da lignina – gás de síntese).



7º Princípio: Uso de Matérias-Primas Renováveis

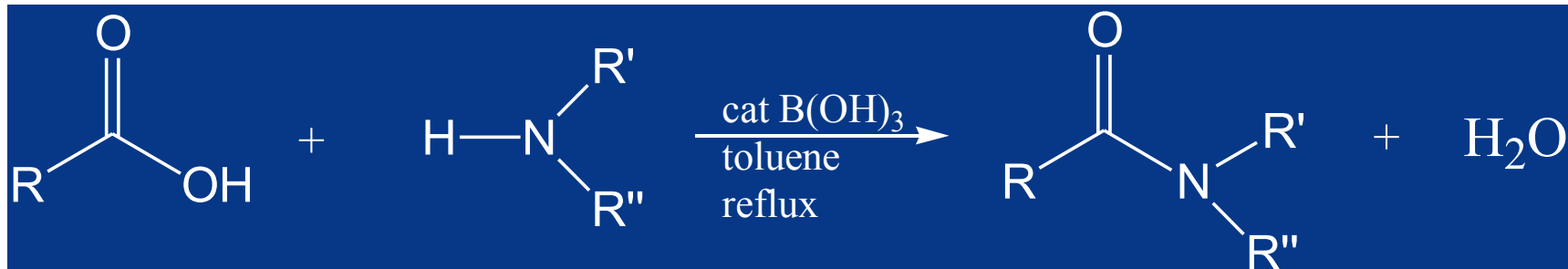


- Polilactato (Ingeo®)
- 150.000 ton/ano
- Fermentação caldo de milho
- Dextrose = ácido láctico = lactato = polímero



8º Princípio: Redução de Derivados

Derivatização desnecessária (uso de grupos bloqueadores, proteção/desproteção, modificação temporária de processos físicos/químicos) deve ser minimizada ou evitada se possível, porque essas etapas demandam reagentes adicionais e geram resíduos



NATURE | REVIEW



日本語要約

Rethinking amide bond synthesis

Vijaya R. Pattabiraman & Jeffrey W. Bode

Affiliations | Contributions | Corresponding author

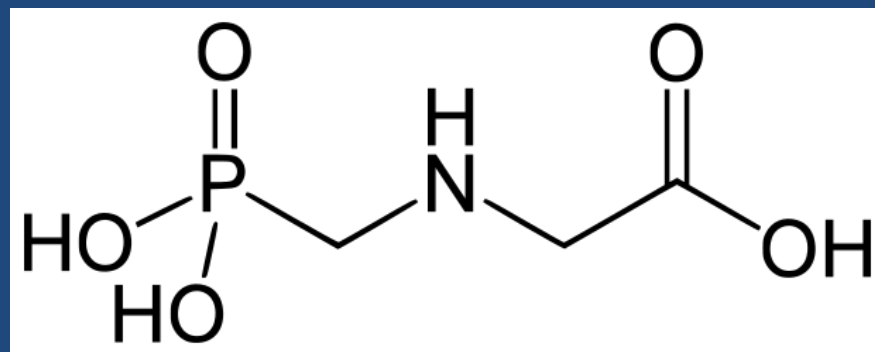
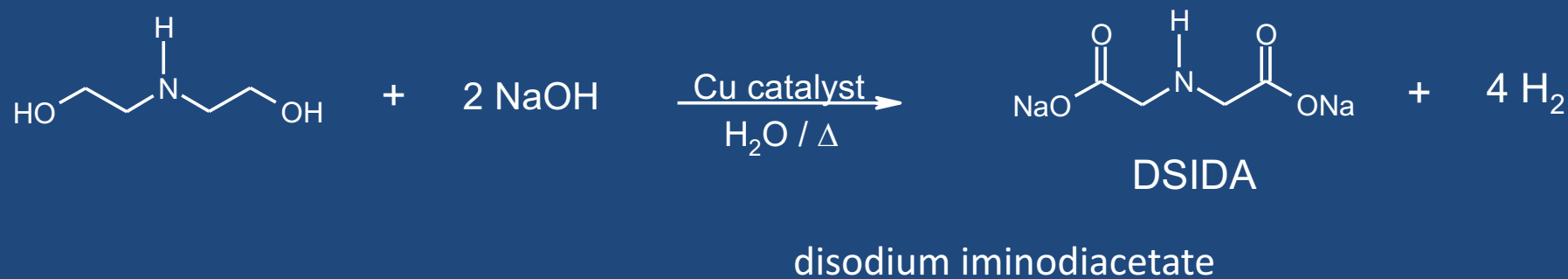
Nature **480**, 471–479 (22 December 2011) | doi:10.1038/nature10702

Published online 21 December 2011



9º Princípio: Catálise

Reagentes catalíticos (tão seletivos quanto possível) são superiores a reagentes estequiométricos





10º Princípio: Projeto para Degradação

Produtos químicos devem ser projetados para que, ao final de sua vida útil, se degradem em produtos inócuos e não persistam no ambiente.



11º Princípio: Análise em tempo real para prevenção de poluição

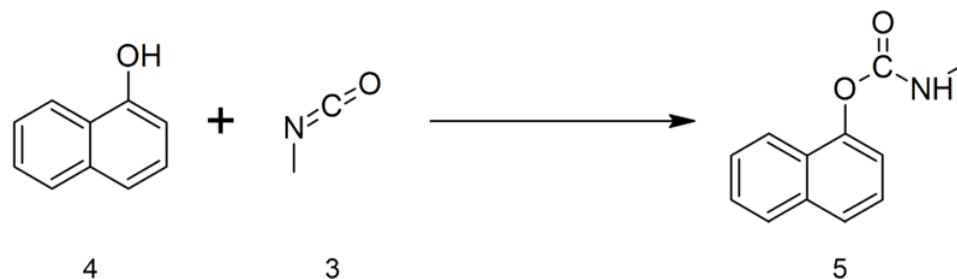
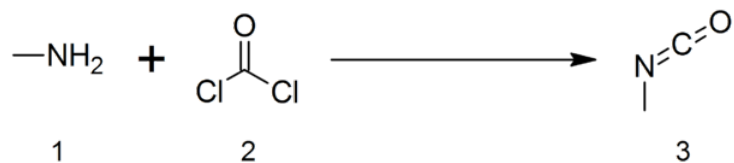
Metodologias analíticas precisam ser desenvolvidas de modo a permitir monitoramento e controle de processos em tempo real, antes da formação de substâncias perigosas.



Substâncias e a forma de uma substância usados em um processo químico devem ser escolhidos de modo a minimizar o potencial para acidentes químicos, incluindo derramamentos, explosões e incêndios.

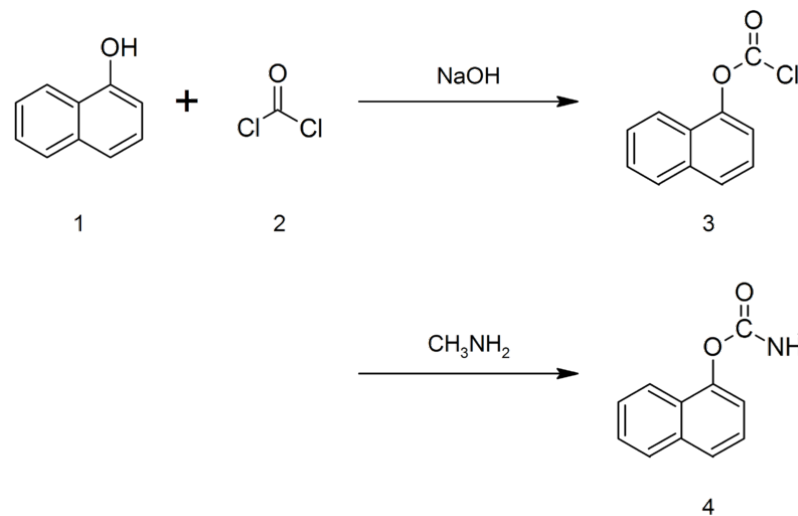


Desastre de Bhopal (1984): Produção de Carbaril



Vazamento de MIC:

- **4.000 - 30.000 mortos;**
- **200.000 feridos**





“Química para o Meio Ambiente”:

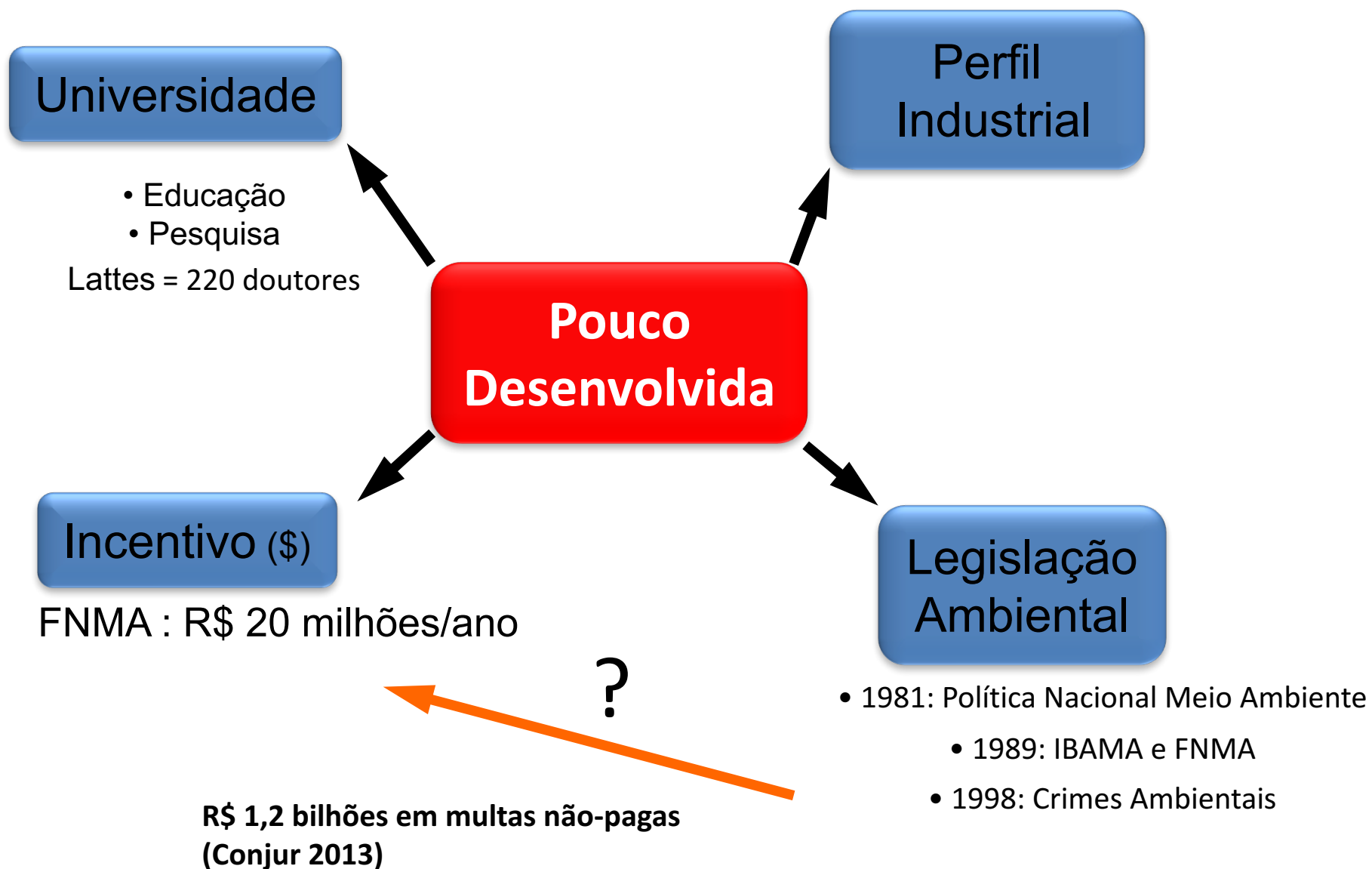
busca a melhoria constante



A Química Verde no Brasil

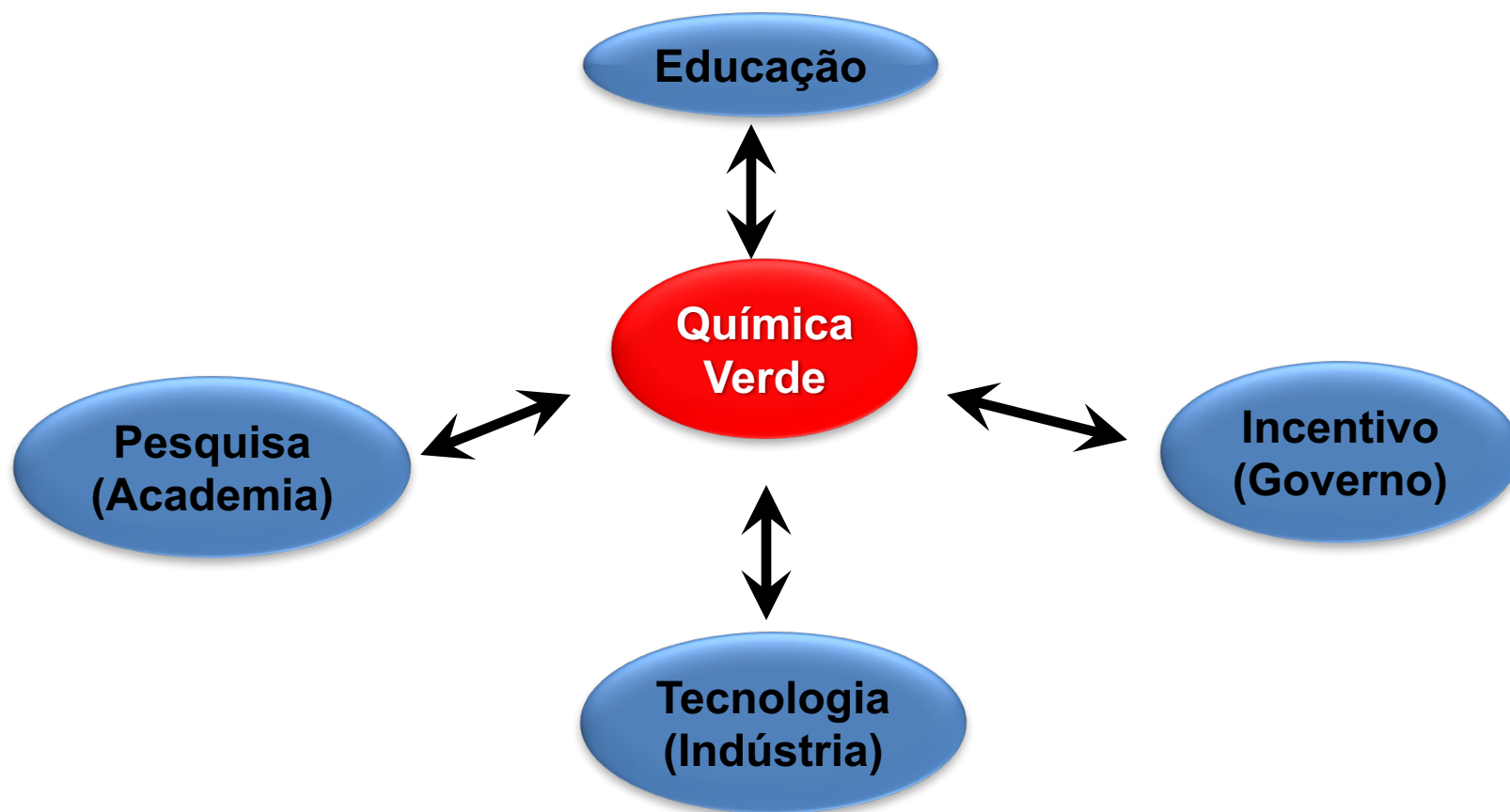


Química Verde no Brasil





Como desenvolver/Inovar em Química Verde?





Mudança no modo de pensar

**Química
Verde**



“Filosofia”
Novo modo de pensar

Desafios:

- Divulgação/Ensino
- Aceitação
- Aplicação!



O Químico e o Meio Ambiente

Visão Tradicional **(comando/controle)**

- Química Analítica;
- Físico-Química;
- Noções C. Ambientais

Visão Verde **(prevenção poluição)**

- Química Orgânica
- Química Inorgânica;
- Ciência dos Materiais
- Ciências Ambientais
- Tecnologia



Atuação Responsável ABIQUIM

Teclim – Rede de Tecnologias Limpas

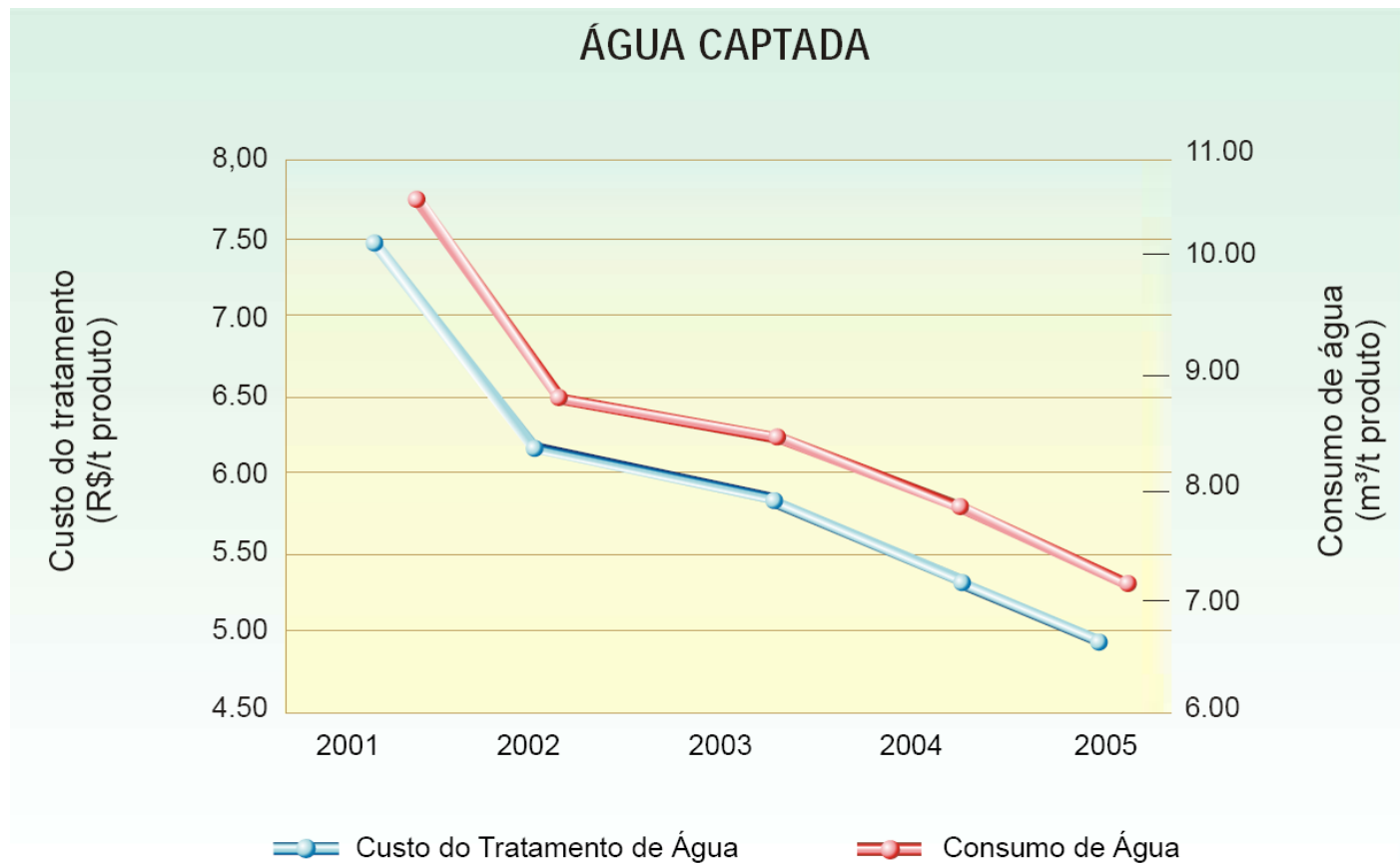


CEBDS

Conselho Empresarial Brasileiro
para o Desenvolvimento Sustentável



Uso racional de água



ABIQUIM (2006)

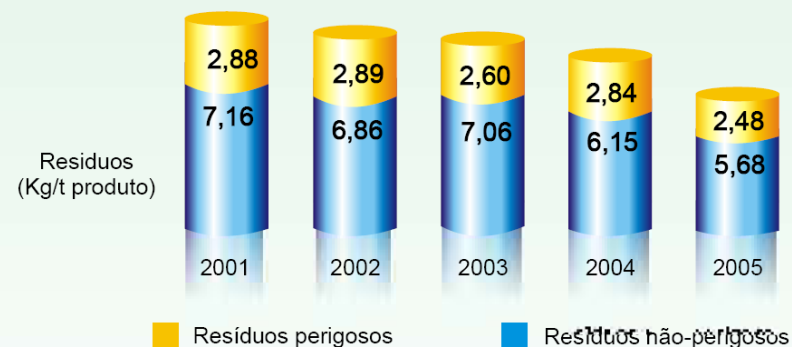


Redução de emissões/efluentes

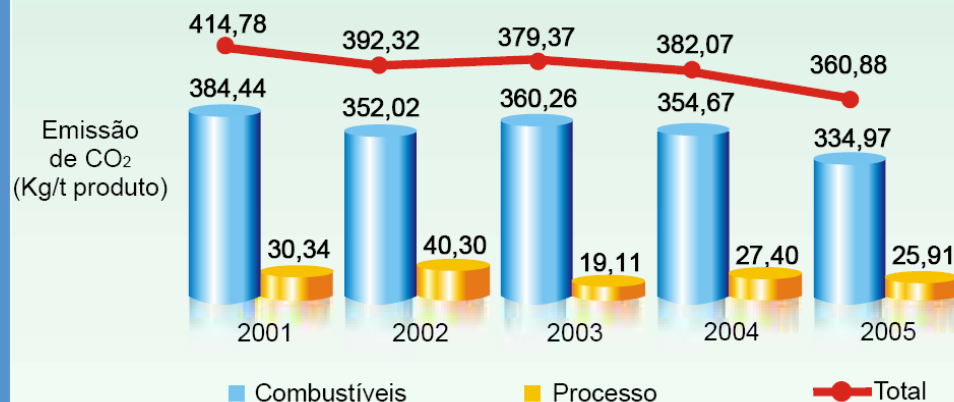
VOLUME DE EFLUENTES LANÇADOS



GERAÇÃO DE RESÍDUOS PERIGOSOS E NÃO-PERIGOSOS



EMIÇÃO DE DIÓXIDO DE CARBONO





Uso de energia

CONSUMO TOTAL DE ENERGIA





Onde aprender e/ou trabalhar com a Química Verde

- Área de pesquisa que te agradar;
- Ensino;
- Empresas;
- Empreendedorismo!