



# QFL5931/MPT6009 – Química Verde

## *Solventes Alternativos*

Prof. Dr. Leandro H. Andrade (leandroh@iq.usp.br)

Prof. Dr. Reinaldo C. Bazito (bazito@iq.usp.br)

Prof. Dr. Renato S. Freire (rsfreire@iq.usp.br)

# Tópicos:

- *Importância;*
- *Propriedades e Classificação;*
- *Solventes Tradicionais - Problemas;*
- *Solventes Verdes;*
- *Fluidos Supercríticos;*
- *Líquidos Iônicos*

# Importância dos Solventes

# Os solventes são necessários?

Precisamos de solventes para:

- Solubilizar;
- Transportar massa e energia;
- Estabilizar espécies químicas;
- Funcionar como veículo.

São essenciais em muitas situações!

# Consumo de Solventes no Brasil:

~ 2,5 milhões de m<sup>3</sup>

## CONSUMO APARENTE DE SOLVENTES HIDROCARBÔNICOS (em m<sup>3</sup>/ano)

Produção local	
Solventes de petróleo (refino)	86
Solventes petroquímicos	1.666.918
Total	2.504.094
Exportações	618.488
Importações	68.154
Consumo aparente	1.953.760

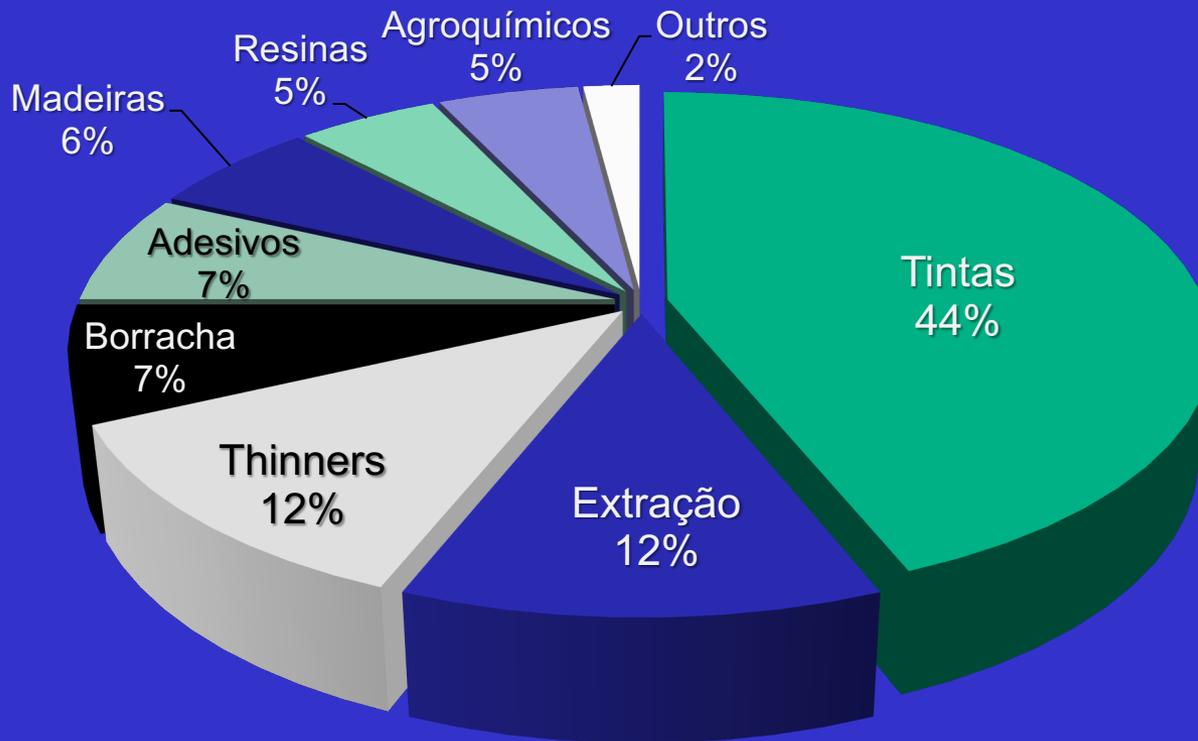
Fonte: elaborado por Sindisolv com base em dados da ANP (2006)

Oxigenados e Outros  
(~ 30%):  
~ 0,6 milhão de m<sup>3</sup>

Fonte: *Química e Derivados* no. 455 (2006) (<http://www.quimica.com.br/revista/qd455/solventes3.html>)  
e *SindSolv* (<http://www.sindsolv.com.br/>)

# Consumo de Solventes no Brasil:

*~ 2,5 milhões de m<sup>3</sup>*



Fontes: *Química e Derivados* no. 455 (2006) (<http://www.quimica.com.br/revista/qd455/solventes3.html>)  
*SindSolv* (<http://www.sindsolv.com.br/>)  
[http://www.revistafatorbrasil.com.br/ver\\_noticia.php?not=16659](http://www.revistafatorbrasil.com.br/ver_noticia.php?not=16659)

# Propriedades dos Solventes

# Propriedades dos Solventes

- Faixa de temperaturas em que é líquido (PF e PE);
- Equação de Estado;
- Propriedades de Vaporização ( $\Delta H_{\text{vap}}$  e  $p_{\text{vapor}}$ );
- Capacidade Calorífica ( $C_p$ );
- Tamanho molecular;
- Propriedades de fluxo e transporte (viscosidade);
- Propriedades óticas e elétricas ( $\epsilon_r$ , etc);
- Polaridade e interações;
- Estruturação.

# Solubilização

Visão Simplista:

“Semelhante dissolve semelhante”

Análise Detalhada:

Solubilização depende de uma série de propriedades, em especial a “polaridade”.

# Polaridade do Solvente vs. Capacidade de Solubilização

## Propriedades Físicas:

- Pressão de coesão;
- Constante dielétrica;
- Índice de refração;

## Propriedades Químicas:

- Número de Doador/Aceptor;
- “Polaridade” Solvatocrômica ( $E_T^N$ , etc).

# Parâmetro de Solubilidade

Abertura de “cavidade”

Pressão coesiva :

$$C = (\Delta H_{vap} - RT) / V_{molar}$$

Parâmetro de solubilidade (Hildebrand):

$$\delta = C^{1/2}$$

# Parâmetro de Solubilidade

$$\delta^2 = \delta_{np}^2 + \delta_p^2 + \delta_H^2$$

Table 3.3. Solubility parameters.

Solvent	$\delta/\text{Mpa}^{1/2}$	$\delta_{np}/\text{Mpa}^{1/2}$	$\delta_p/\text{Mpa}^{1/2}$	$\delta_H/\text{Mpa}^{1/2}$
Hexane	14.9	14.9	0	0
Ethanol	26.1	12.6	11.2	20.0
Acetic acid	26.5	13.9	12.2	18.9
Water	48.0	12.2	22.8	40.4
Acetone	19.7	13.0	9.8	11.0

*W.M. Nelson, Green Solvents for Chemistry, Oxford, 2003.*

# Constante Dielétrica

## Solubilização de Íons

$$F \propto \frac{q_1 q_2}{r^2 \epsilon}$$

Table 3.4. Dielectric constants,  $\epsilon_r$ , of some solvents at 25 °C.

Solvent	$\epsilon_r$ ,	Solvent	$\epsilon_r$ ,
Hexane	1.88	HMPTA, HMTA	29.6
Cyclohexane	2.02	Methanol	32.66
Diethyl ether	4.20	Acetonitrile	35.94
Acetic acid	6.17	DMF	36.71
Tetrahydrofuran	7.58	Dimethyl sulfoxide	46.45
Acetone	20.56	Water	78.3
Ethanol	24.55	Sulfuric acid	100

*W.M. Nelson, Green Solvents for Chemistry, Oxford, 2003.*

# Momento de Dipolo

## Polaridade da molécula

Table 3.6. Dipole moments of some solvents.

Solvent	Dipole moment, $\mu/D$
Benzene	0
HMPA	5.54
DMSO	3.9
Acetone	2.69
Hydrogen fluoride	1.83
Water	1.83
THF	1.75

*W.M. Nelson, Green Solvents for Chemistry, Oxford, 2003.*

# Polarizabilidade / Índice de Refração

Solventes polarizáveis = solutos “moles”

Table 3.5. Comparison of  $n_D$  for aromatic and nonaromatic compounds.

<i>Nonaromatic</i>		<i>Aromatic</i>	
Compound	$n_D$	Compound	$n_D$
Cyclohexane	1.426	Benzene	1.501
Cyclohexylamine	1.456	Aniline	1.584

*W.M. Nelson, Green Solvents for Chemistry, Oxford, 2003.*

# “Dureza” e “Moleza” (HS)

## Relacionada à Polarizabilidade

Table 3.9. Solvents listed by increasing softness.

---

Water	Hard
Methanol	
Nitromethane	
Acetone	
Ethanol	
DMF	
DMSO	
HMPA	
Acetonitrile	
Pyridine	
Ammonia	Softer

---

*W.M. Nelson, Green Solvents for Chemistry, Oxford, 2003.*

# Número de Doador (DN)

## Capacidade de Base de Lewis



Table 3.7. Donor numbers of some solvents.

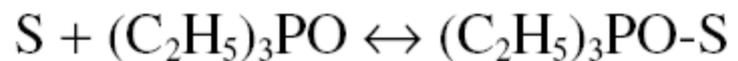
Solvent	Donor number DN/kcal mol <sup>-1</sup>
Water	18–33
Acetone	17
Dimethyl sulfoxide	29.8
HMPA	38.8
Hexane	0
Ethane	32

	$\epsilon_r$	DN/kcal mol <sup>-1</sup>
CH <sub>3</sub> NO <sub>2</sub>	35,8	2,7
THF	7,6	20
Éter Dietílico	4,2	19,2

*W.M. Nelson, Green Solvents for Chemistry, Oxford, 2003.*

# Número de Aceptor (AN) e $E_T^N$

## Ácido de Lewis



RMN  $\text{P}^{31}$

## Solvatocromismo (“polaridade” empírica)

Table 3.8. Acceptor numbers and the  $E_T^N$  scale for common solvents.

Solvent	Acceptor number	$E_T^N$
Cyclohexane	0	0.006
Acetonitrile	18.9	0.47
DMSO	19.3	0.444
Ethanol	37.9	0.654
Acetic Acid	52.9	0.82
Water	54.8	1

*W.M. Nelson, Green Solvents for Chemistry, Oxford, 2003.*

# Tipos de Solventes Tradicionais

- Hidrocarbonetos (Aromáticos ou Alifáticos);
- Oxigenados (álcoois, éteres, ésteres, cetonas);
- Halogenados;
- Nitrogenados;
- Sulfurados.

# Tipos de Solventes

- Moleculares;
- Metais;
- Compostos polares ordenados.

ou

- Líquidos Moleculares;
- Líquidos Iônicos;
- Líquidos Atômicos.

# Os solventes tradicionais precisam ser substituídos?



*Fábrica de Solventes em Lavrio, Grécia*  
( [http://news.bbc.co.uk/2/hi/in\\_pictures/5217044.stm](http://news.bbc.co.uk/2/hi/in_pictures/5217044.stm) )



*Dial Química Distribuição*

[http://oglobo.globo.com/fotos/2009/03/27/27\\_MVG\\_sp\\_incendio.jpg](http://oglobo.globo.com/fotos/2009/03/27/27_MVG_sp_incendio.jpg)

**São Inflamáveis!**

# Solventes Tradicionais



São Tóxicos!

<http://www.romeolima.com/RV8/Pictures/Mvc-286l.jpg>

# Solventes Tradicionais Hidrocarbônicos



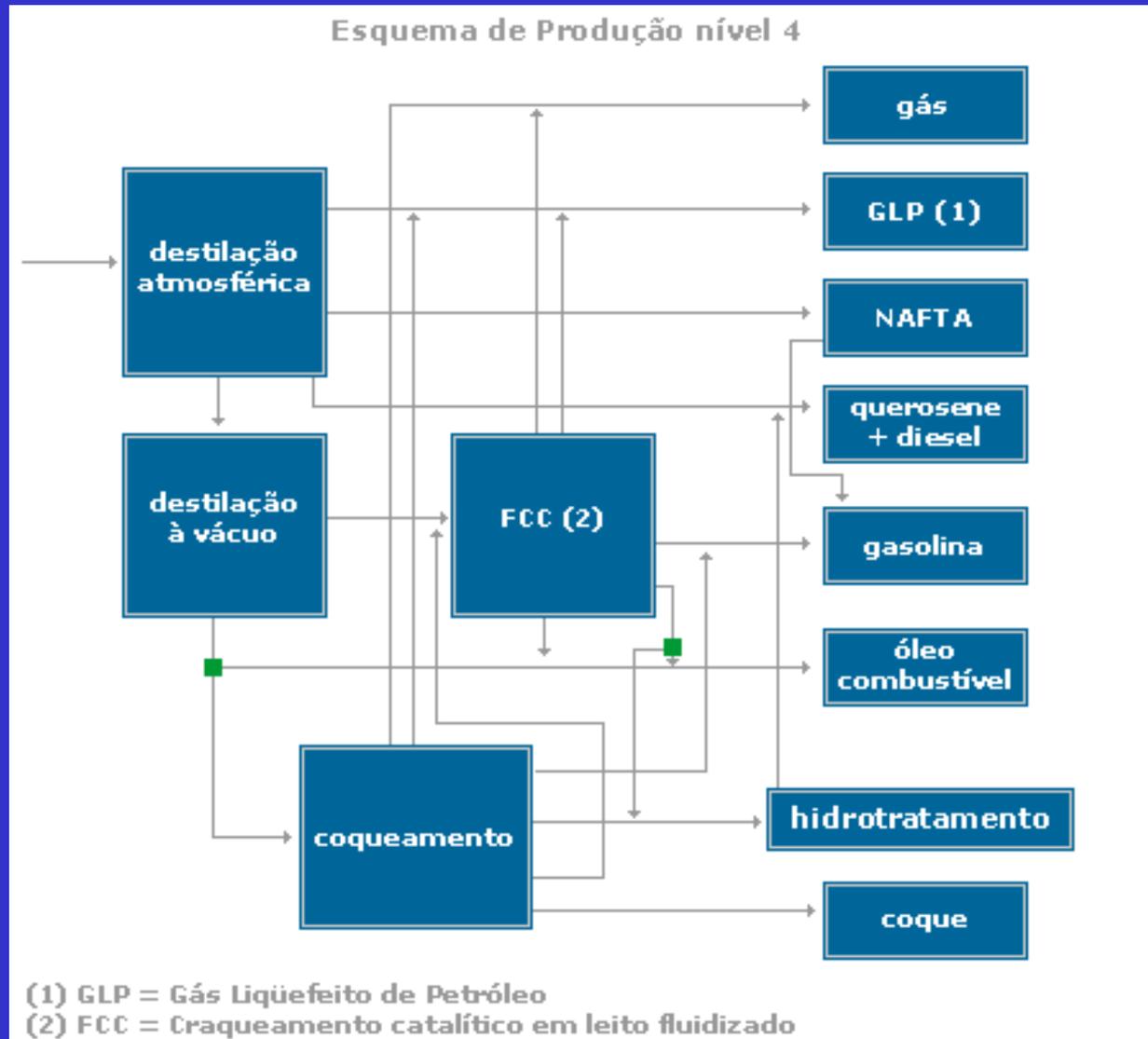
<http://www.sindsolv.org.br/>

# Solventes Tradicionais Hidrocarbônicos



<http://www.sindsolv.org.br/>

# Refino de Petróleo

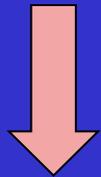


[http://www.anp.gov.br/petro/refino\\_esquema\\_producao.asp](http://www.anp.gov.br/petro/refino_esquema_producao.asp)

# Solventes Tradicionais

Fontes Não-Renováveis!

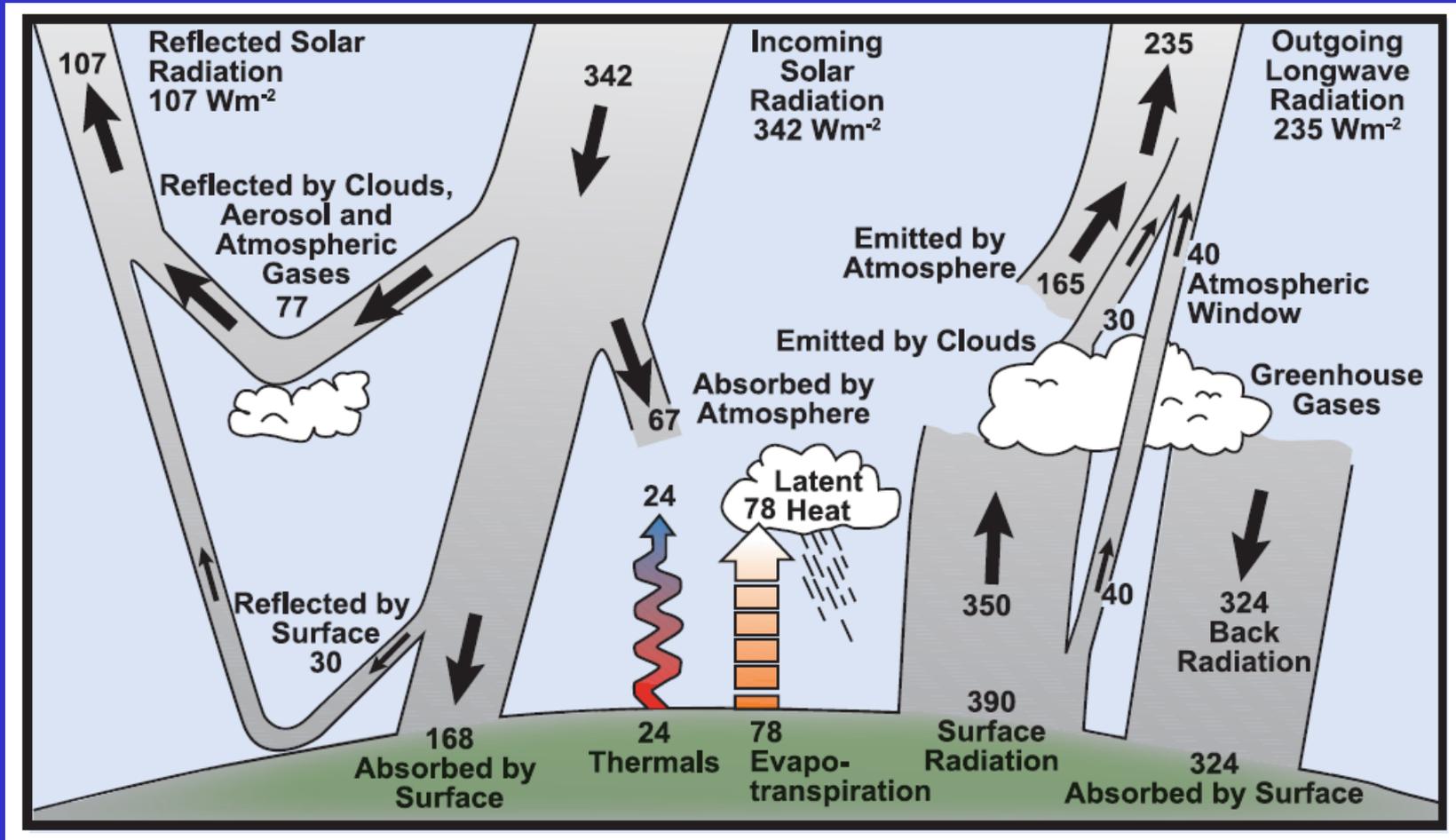
# Solventes Tradicionais: VOCs



**Ozônio  
Troposférico**



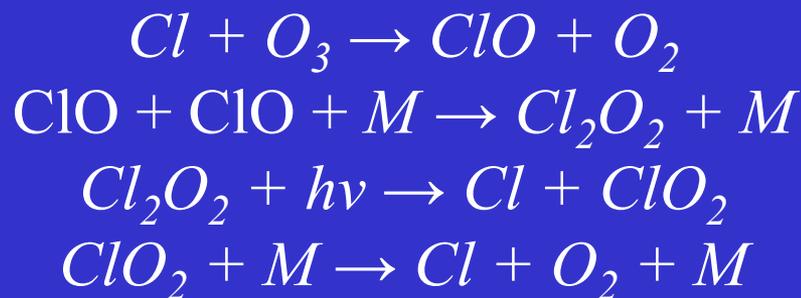
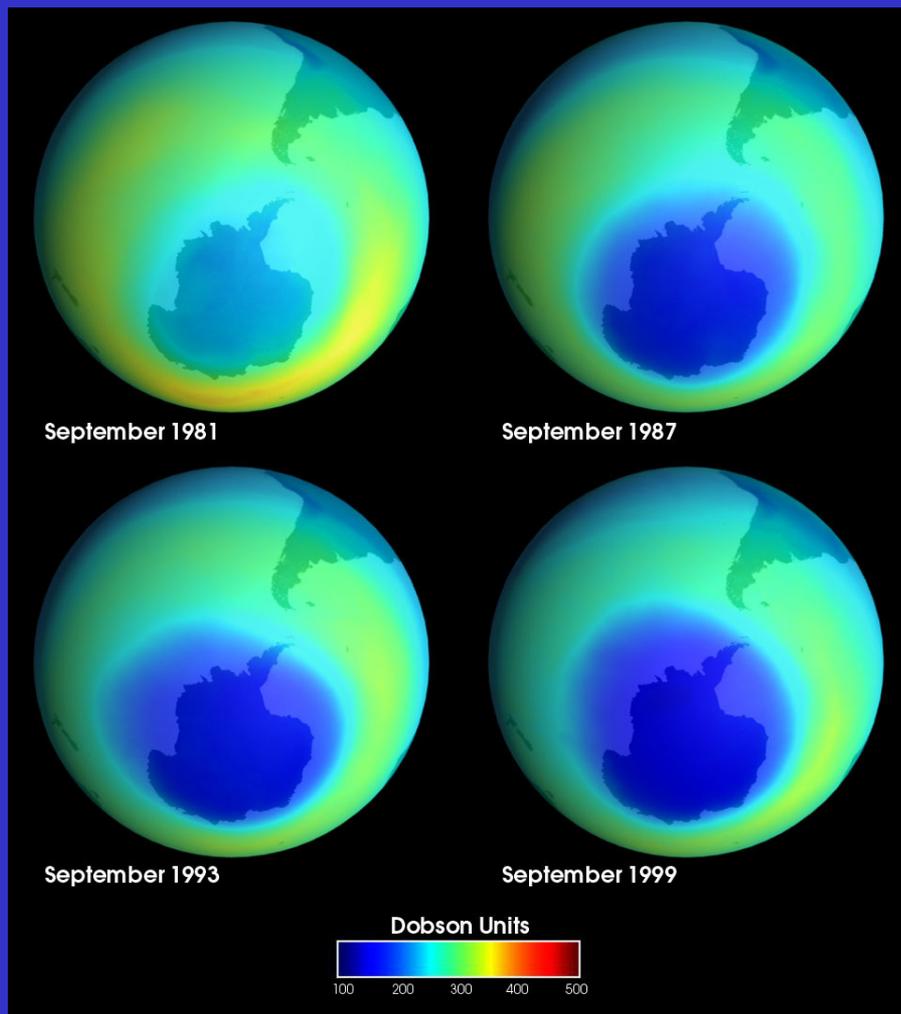
# Solventes Tradicionais



IPCC, 2007

Gases Estufa!

# Solventes Tradicionais Halogenados



---

resultado:  $2 O_3 \rightarrow 3 O_2$

Depleção de Ozônio Estratosférico!

# Solventes Orgânicos Tradicionais

- Tóxicos;
- Inflamáveis;
- Fontes não-renováveis;
- Aumentam ozônio troposférico (NOx);
- Contribuem para o efeito estufa;
- Contaminam o meio ambiente.

# Solventes Verdes ou Alternativos

# Solventes Verdes: Critérios

- Inflamabilidade;
- Biodegradabilidade;
- Toxicidade (Biológica e Ambiental);
- Produção de ozônio/smog fotoquímico;
- Destruição de ozônio estratosférico;
- Eutroficação;
- Eficiência de uso (facilidade de recuperação e/ou remoção, etc).

# Solventes Verdes

## Não usar solvente

### Vantagem:

- Opção mais “verde”

### Desvantagem:

- Nem sempre é possível;
- Solventes para “work up”

# Solventes Verdes

## Água

### Vantagens:

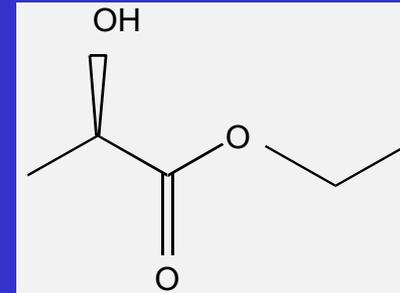
- Renovável;
- Atóxica;
- “Barata”.

### Desvantagens:

- Contaminação;
- Solubilização;
- Energia.

# Solventes Verdes

## Ésteres de lactato



### Vantagens:

- Renovável;
- Biodegradável;
- Atóxico
- Grande potencial produção

### Desvantagens:

- Custo;
- Energia.

# Solventes Verdes

## Solventes Neotéricos

- Fluidos Supercríticos;
- Líquidos Iônicos;
- Solventes Eutéticos;
- Sistemas Bifásicos.

# Fluidos Supercríticos