



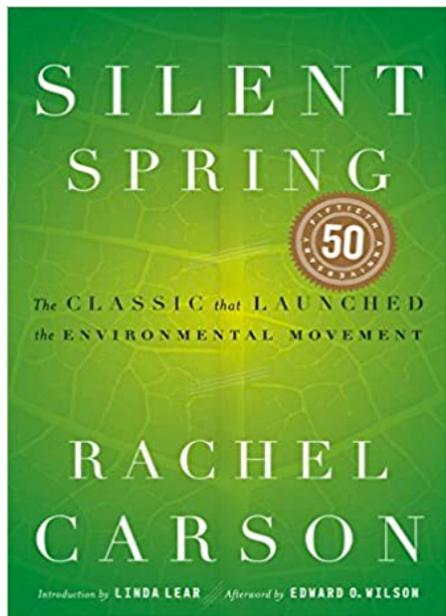
# QFL1606 – Química Ambiental III

## Módulo 1. Introdução à Química Verde

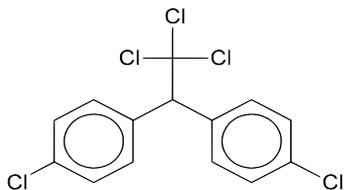
**Profa. Liane M. Rossi**

Departamento de Química Fundamental  
Instituto de Química da Universidade de São Paulo

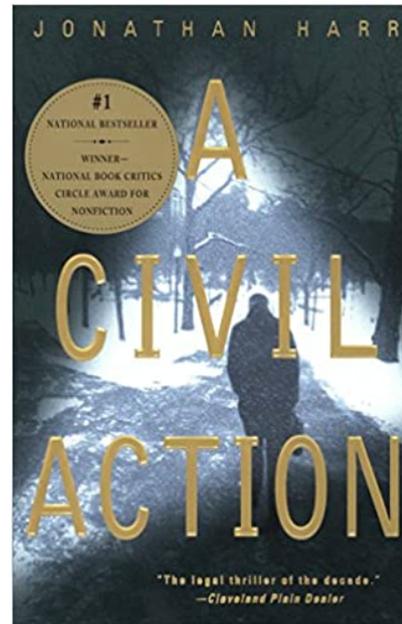
# Sugestão de leitura



O livro “Primavera Silenciosa” por Rachel Carson (1960) - Efeitos negativos do uso do pesticida DDT em populações de pássaros – trouxe à tona a discussão do uso dessa substância.



O DDT foi banido de vários países na década de 1970 e, no Brasil, em 2009.



O livro “A qualquer preço” de Jonathan Harr (1996) - Contaminação de águas por organoclorados e metais pesados em Woburn, Massachusetts, na década de 1980 – relacionado com uma epidemia de câncer em crianças.

# Sugestão de filme

O Filme “O preço da verdade”(Dark Waters”) (2019) foi baseado no artigo “The lawyer who became DuPont's worst nightmare”, de Nathaniel Rich e publicado pela revista do The New York Times. O filme mostra o caso real do impacto ambiental causada por uma empresa química que despejava produtos usados na manufatura de Teflon e potencialmente cancerígenos em um rio, nos Estado Unidos.



# Você sabia?



Processos químicos industriais eram ineficientes  
Geração de grande quantidade de resíduos  
Descarte de resíduos sem tratamento

- conhecimento insuficiente do efeito dos produtos químicos na saúde e ambiente
- Nenhum controle nas emissões atmosféricas
- uso excessivo de fontes não renováveis

-conhecimento do efeito dos produtos químicos na saúde e ambiente  
-aumento da pressão da população, governo e organizações não-governamentais  
-aumento da competitividade com o crescimento do setor industrial

Eficiência de processos (matérias-primas e energia)  
Reciclagem de resíduos  
Tratamento de resíduos antes do descarte  
Intensificação de processos

- Redução na fonte – **prevenção** - Descarte zero
- Uso de fontes renováveis de energia e matérias-primas
- Biotransformações
- Segurança intrínseca

*Química Verde*

*Química Sustentável*

*“É melhor prevenir do que remediar!”*



**Remediação – remediar – contornar**  
*= tratar depois que o resíduo foi gerado  
ou mesmo descartado no ambiente*



**Prevenção – prevenir - evitar**  
*= não produzir o resíduo*

## Agência de Proteção Ambiental (EPA) dos Estados Unidos

### **Conceito de “redução na fonte” como sendo qualquer prática que permita:**

- Reduzir a quantidade de qualquer substância perigosa, poluente ou contaminante que entra em qualquer fluxo de resíduos ou de outra forma liberada no meio ambiente (incluindo emissões fugitivas) antes da reciclagem, tratamento ou descarte.
- Reduzir os riscos para a saúde pública e o meio ambiente associados à liberação de tais substâncias, poluentes ou contaminantes.

## Agência de Proteção Ambiental (EPA) dos Estados Unidos

O termo "redução na fonte" inclui:

- Modificações em equipamentos ou tecnologia
- Modificações no processo ou procedimentos
- Modificações, reformulação ou redesenho de produtos
- Substituição de matérias-primas
- Melhorias na limpeza, manutenção, treinamento ou controle de estoque

# Química Verde

*“O desenho, desenvolvimento e implementação de produtos e processos químicos que reduzem ou eliminam o uso e a geração de substâncias nocivas à saúde humana e ao ambiente”*

- Green Chemistry: Theory and Practice, by Paul T. Anastas and John C. Warner. Oxford, UK: Oxford University Press, 1998.
- Green Chemistry: Frontiers in Benign Chemical Synthesis and Processes, ed. by Paul T. Anastas and Tracy C. Williamson. Oxford, UK: Oxford University Press, 1998.
- Green Chemistry: Designing Chemistry for the Environment, ed. by Paul T. Anastas and Tracy C. Williamson. Oxford, UK: Oxford University Press, 1996.

# *Química Verde*

- É uma filosofia que se aplica a todas as áreas da química, não a uma única disciplina da química
- Aplica soluções científicas inovadoras para problemas ambientais do mundo real
- Resulta na redução da fonte (prevenção) porque evita a geração de poluição
- Reduz os impactos negativos de produtos e processos químicos na saúde humana e no meio ambiente
- Diminui e às vezes elimina o perigo de produtos e processos existentes
- Projeta produtos químicos e processos para reduzir seus riscos intrínsecos

Química verde → redução na fonte → economia circular

ECONOMIA  
LINEAR



RECICLAGEM



ECONOMIA  
CIRCULAR



Como é possível saber se um produto ou processo é verde?

# Como estamos acostumados a medir a eficiência de uma reação química?



**Rendimento (%)**

$$= m C \text{ obtida} / m C \text{ teórica} \times 100$$



*Será que o **rendimento** de uma reação revela quanto resíduo foi gerado? ou quão verde é um processo?*

# Como medir quão verde é um produto ou processo?

Trost<sup>1</sup> and Sheldon<sup>2</sup> propõem métricas para a química verde:  
**Economia atômica, Fator E**

[1] Trost B.M (1991) The atom economy – a search for synthetic efficiency. *Science* 254: 1471-1477

[2] Sheldon R. A. (1992) Organic synthesis – past, present and future. *Chem. Ind.* 903-906.

**Economia atômica** = percentagem de utilização atômica, mostra quantos átomos que compõem os reagentes foram incorporados no produto

$$= \text{MM produto} / \Sigma \text{MM reagentes} \times 100$$

**Fator E** = massa de resíduos por massa de produto

$$= \text{Kg resíduos} / \text{kg produto}$$

# Em 1998, Anastas e Warner<sup>3</sup> consolidaram os 12 Princípios da Química Verde

Definem 12 recomendações que precisam ser seguidas quando se pretende implementar a Química Verde sobre um processo ou produto para torná-lo menos impactante ao meio ambiente.

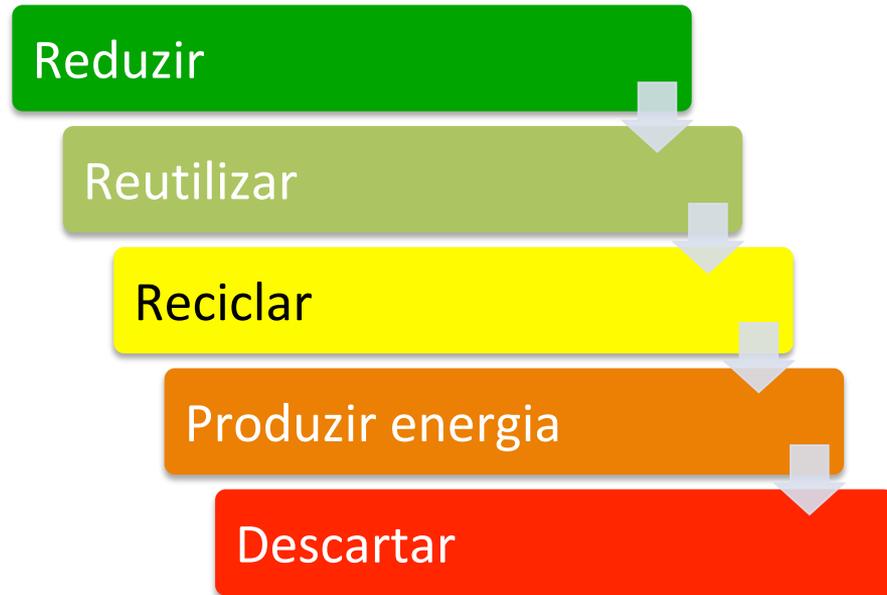
[3] Green Chemistry: Theory and Practice, by Paul T. Anastas and John C. Warner. Oxford, UK: Oxford University Press, 1998.

# 12 Princípios Elementares da Química Verde

1. Prevenção da formação de resíduos
2. Economia atômica
3. Sínteses menos perigosas
4. Desenho de produtos seguros (e eficientes)
5. Eliminar ou tornar seguros solventes e outros auxiliares de reação
6. Minimizar/Otimizar o uso de energia
7. Usar fontes renováveis de matéria-prima
8. Evitar derivatizações
9. Uso da catálise
10. Desenho para a degradação
11. Análise em tempo real para prevenção da poluição
12. Segurança intrínseca para evitar acidentes

# Princípio 1. Prevenção da formação de resíduos

Evitar a produção de um resíduo é melhor do que tratá-lo ou “limpá-lo” após sua geração.



- **Redução na fonte**, maneira mais eficiente de minimizar o impacto ambiental de um processo ou produto

## Princípio 2. Economia de átomos

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

### 1991 – Bary M Trost propõe o termo EA

EA é calculada dividindo-se a massa molar do produto desejado pela soma das massas molares de todos os reagentes empregados de acordo com a reação química balanceada

$$\% \text{ ECONOMIA ATÔMICA} = \frac{\text{MM (produto)}}{\sum \text{MM}} \times 100$$

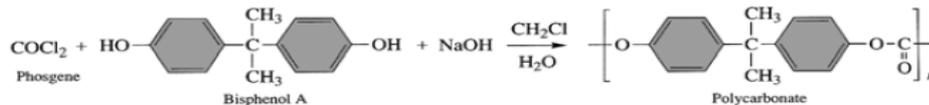
# Princípio 3: Síntese Menos Perigosa

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.

Exemplo:

Substituição  
do fosgênio

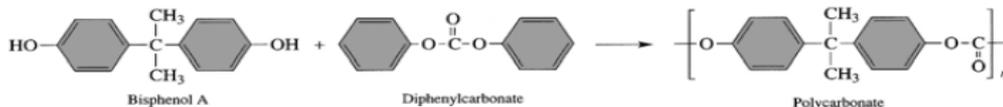
*Traditional route:* Start with phosgene ( $\text{COCl}_2$ ), which is extremely toxic, and end with methyl chloride ( $\text{CH}_2\text{Cl}$ ), which is harmful, as a by-product.



*Greener route, to avoid phosgene:*

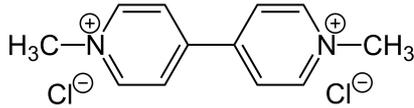


(This process was developed by Ashai Chemicals Co. in Japan.)

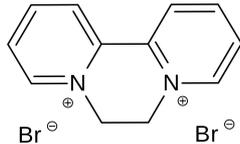


# Princípio 4: Desenho de produtos seguros (e eficientes)

Os produtos químicos devem ser desenhados de tal modo que realizem a função desejada e ao mesmo tempo não sejam tóxicos.



Paraquat - Herbicida altamente tóxico e perigoso se ingerido



Diquat (moderadamente tóxico)

## Relação estrutura – atividade – toxicidade

- 500-1000 novos produtos químicos desenvolvidos/ano
- Ferramentas para prever a segurança
  - SAR (structure-activity rules)
  - QSAR (quantitative structure-activity rules)
  - Ensaio
  - Testes in vivo

Ainda assim, os efeitos danosos podem ser descobertos após o uso, ex. CFCs

## Princípio 5: Eliminar ou tornar seguros solventes e outros auxiliares de reação.

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.

**Solventes orgânicos voláteis** são normalmente os meios empregados para a maioria das reações orgânicas – causam preocupações ambientais: inflamáveis, voláteis, tóxicos

<https://www.acs.org/content/acs/en/greenchemistry/research-innovation/tools-for-green-chemistry/solvent-selection-tool.html>

<http://learning.chem21.eu/methods-of-facilitating-change/tools-and-guides/solvent-selection-guides/guide-tables/>

# The Good, the Bad and the Ugly

A guide to solvent selection

## Preferred

Water  
Acetone  
Ethanol  
2-Propanol  
1-Propanol  
Ethyl acetate  
Isopropyl acetate  
Methanol  
Methyl ethyl ketone  
1-Butanol  
*t*-Butanol

## Usable

Cyclohexane  
Heptane  
Toluene  
Methylcyclohexane  
Methyl *t*-butyl ether  
Isooctane  
Acetonitrile  
2-MethylTHF  
Tetrahydrofuran  
Xylenes  
Dimethyl sulfoxide  
Acetic acid  
Ethylene glycol

## Undesirable

Pentane  
Hexane(s)  
Di-isopropyl ether  
Diethyl ether  
Dichloromethane  
Dichloroethane  
Chloroform  
Dimethyl formamide  
*N*-Methylpyrrolidinone  
Pyridine  
Dimethyl acetate  
Dioxane  
Dimethoxyethane  
Benzene  
Carbon Tetrachloride

# Princípio 6: Minimizar/Otimizar o uso 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.

**~25% processo x 75% facilities**

- Aquecimentos, resfriamentos, agitação, separações (filtrações, destilações), transporte (bombeamento), secagem, etc.
- Cinética – otimizar o tempo de reação
- Planejamento experimental – otimizar as condições reacionais, solventes, etc.
- Processos contínuos

## Princípio 7: Usar 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.**



## Princípio 8: Evitar derivatização

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.

**Proteção/desproteção** – estratégia para preservar um grupo funcional intacto, evitando que reaja, durante um processo sintético.

**Gera resíduos e diminui a economia atômica!**

## Princípio 9: Catálise

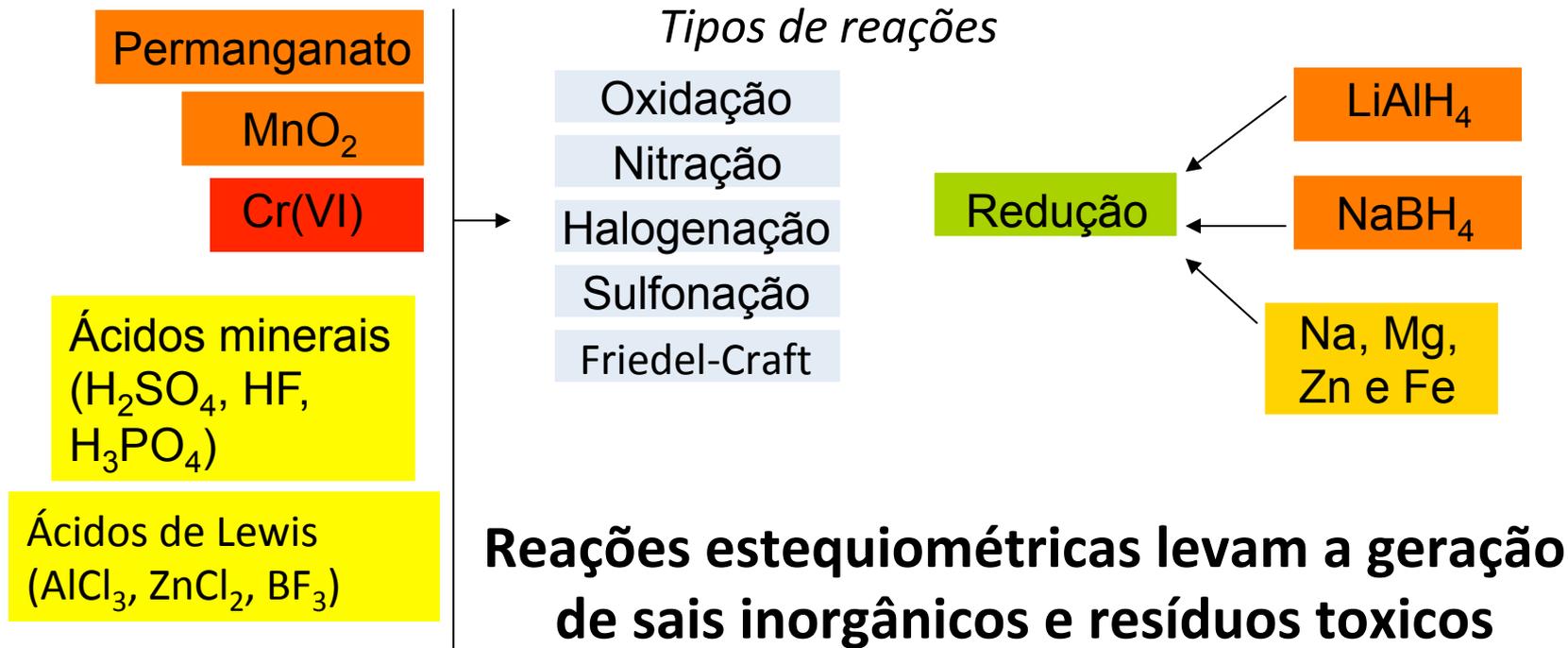
Reagentes catalíticos (tão seletivos quanto possível) são melhores que reagentes estequiométricos

**Processos catalíticos são mais verdes que processos estequiométricos!**

- *Produzem menos resíduos*
- *Usam substâncias mais amigáveis*
- *Minimizam ou evitam o uso de solventes*
- *Etapas de workup e purificações são desnecessárias ou mais simples*
- *O catalizador, por definição, não é consumido*

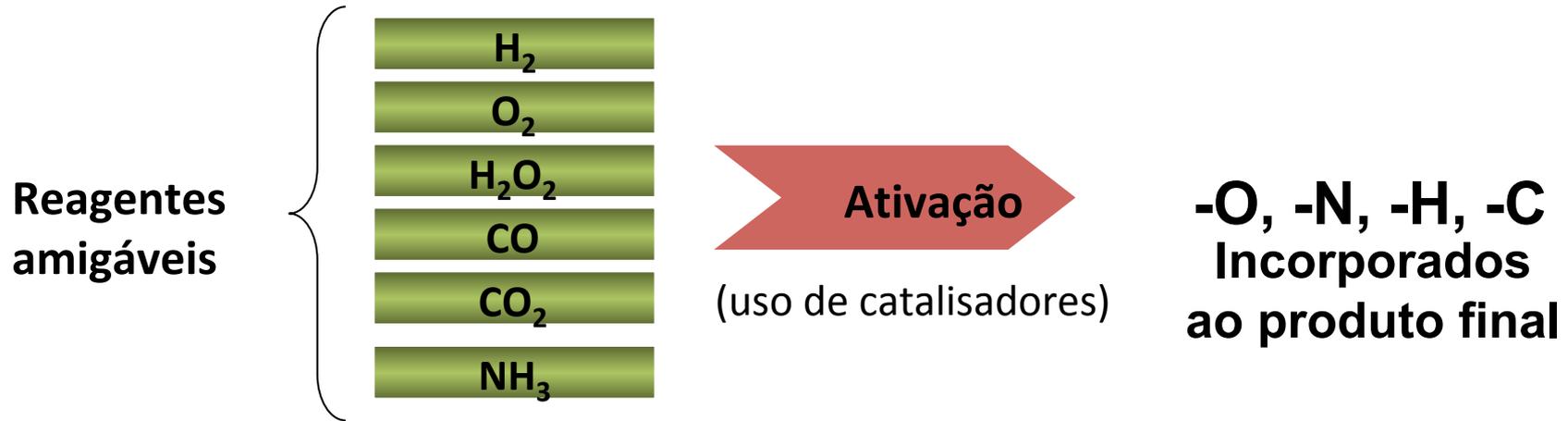
# Princípio 9: Catálise

- A principal fonte de resíduos é o uso de reagentes estequiométricos



# Princípio 9: Catálise

Substituição de etapas estequiométricas por reações catalíticas mais limpas

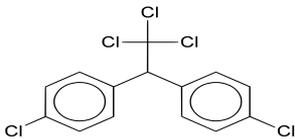
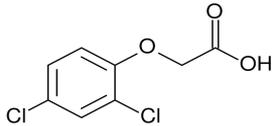


*Produz menos resíduos ou resíduos mais inócuos*

# Princípio 10: 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.

Persistência:



Composto	Tempo de meia vida (dias)	Meio
2,4-D	6,2/15	Solo/água
Carbofurano	45	água
Fenantreno	138	solo
Benzoperileno	420	solo
Atrazina	750	água
DDT	3650	solo

# Princípio 11: Monitoramento e análise em tempo real (para evitar geração de poluentes);

**Será necessário o desenvolvimento de metodologias analíticas que viabilizem um monitoramento e controle dentro do processo, em tempo real, antes da formação de substâncias nocivas.**

## **Sistemas de análise integrados (real time analysis):**

-Reatores múltiplos/paralelos e robotizados - miniaturização

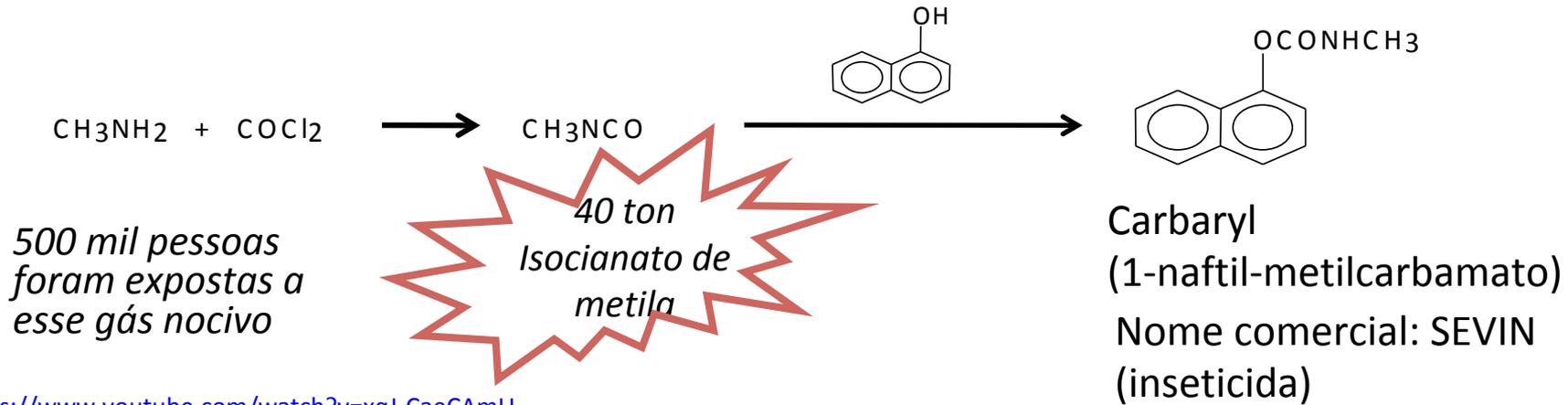
-Controle de processo multivariável – controle e tomada de decisão, maximização de eficiência

-Instrumentação – novas tecnologias que empregam menos amostra e menos solventes

# Princípio 12: Desenvolver processos intrinsecamente seguros

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

## Bhopal Chemistry - A Lesson in Inherent Safe Design (December 1984 disaster at the Union Carbide plant in Bhopal )

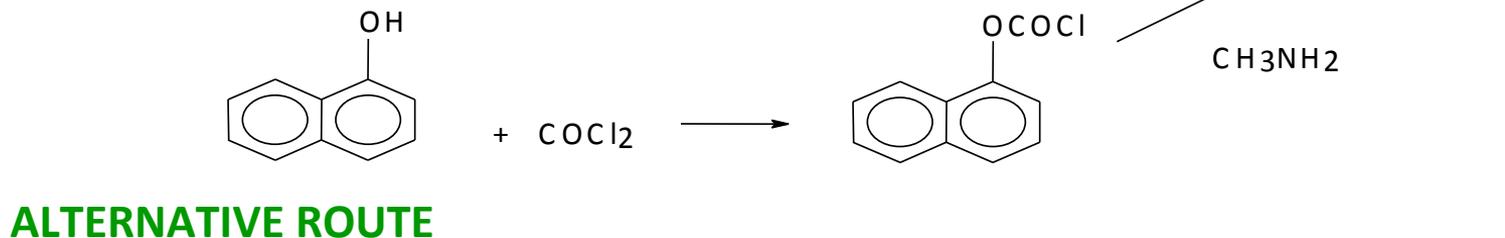


<https://www.youtube.com/watch?v=xqJ-CaeCAmU>

<https://www.youtube.com/watch?v=3TioYGQoeqI>

# Princípio 12: Desenvolver processos intrinsecamente seguros

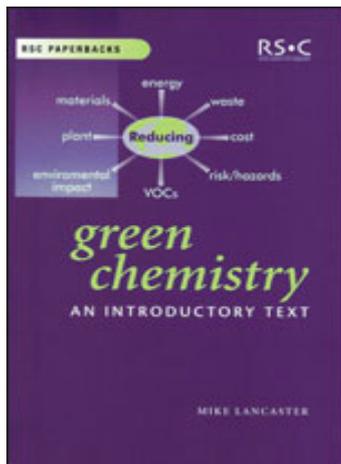
**Bhopal Chemistry - A Lesson in Inherent Safe Design** (December 1984 disaster at the Union Carbide plant in Bhopal )



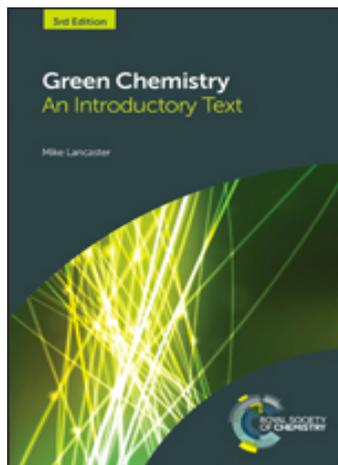
# Princípio da segurança Intrínseca

- **Intensificação ou minimização:** “O que não existe não vaza”
- **Substituição:** uso de um material mais seguro no lugar de um mais perigoso. Avaliar a quantidade usada.
- **Atenuação e moderação:** uso de produtos perigosos sob condições mais brandas, por exemplo, pressões e temperaturas mais baixas.
- **Limitar os efeitos:** mudar o desenho ou processo e não apenas adicionar um equipamento de segurança que pode falhar.
- **Simplicidade:** plantas industriais simples são mais seguras do que plantas complexas, elas dão menos chance a erros e contem menos equipamentos que podem falhar.

## Literatura:



Green Chemistry. An Introductory text, M. Lancaster, RSC, 2002/ 2a ed. 2010/ ed. 3a ed. 2016.



Handbook of Green Chemistry Volume 11: Green Metrics, First Edition. Edited by David J. Constable and Concepción Jiménez-González.