II ESCOLA DE VERÃO EM QUÍMICA VERDE

Química VERDE

Instituto de Química/USP
São Paulo, SP

28 de janeiro a
1 de fevereiro de 2008

Universidade de São Paulo
Instituto de Química

USP

Sociedade Brasileira de Química

ABQ

CEPEMA-USP

BASF
The Chemical Company

Metrohm pensalab

CATEC

II Escola de Verão em Química Verde

Solventes Alternativos: Fluidos Supercríticos

Prof. Dr. Reinaldo Camino Bazito

GPQA - Grupo de Pesquisa em Química Ambiental
Instituto de Química - USP

www.gpqa.iq.usp.br

Tópicos:

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

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^3

CONSUMO APARENTE DE SOLVENTES HIDROCARBÔNICOS (em m^3/ano)

Produção local	
Solventes de petróleo (refino)	876
Solventes petroquímicos	1.666.918
Total	2.504.094
Exportações	618.488
Importações	68.154
Consumo aparente	1.953.760

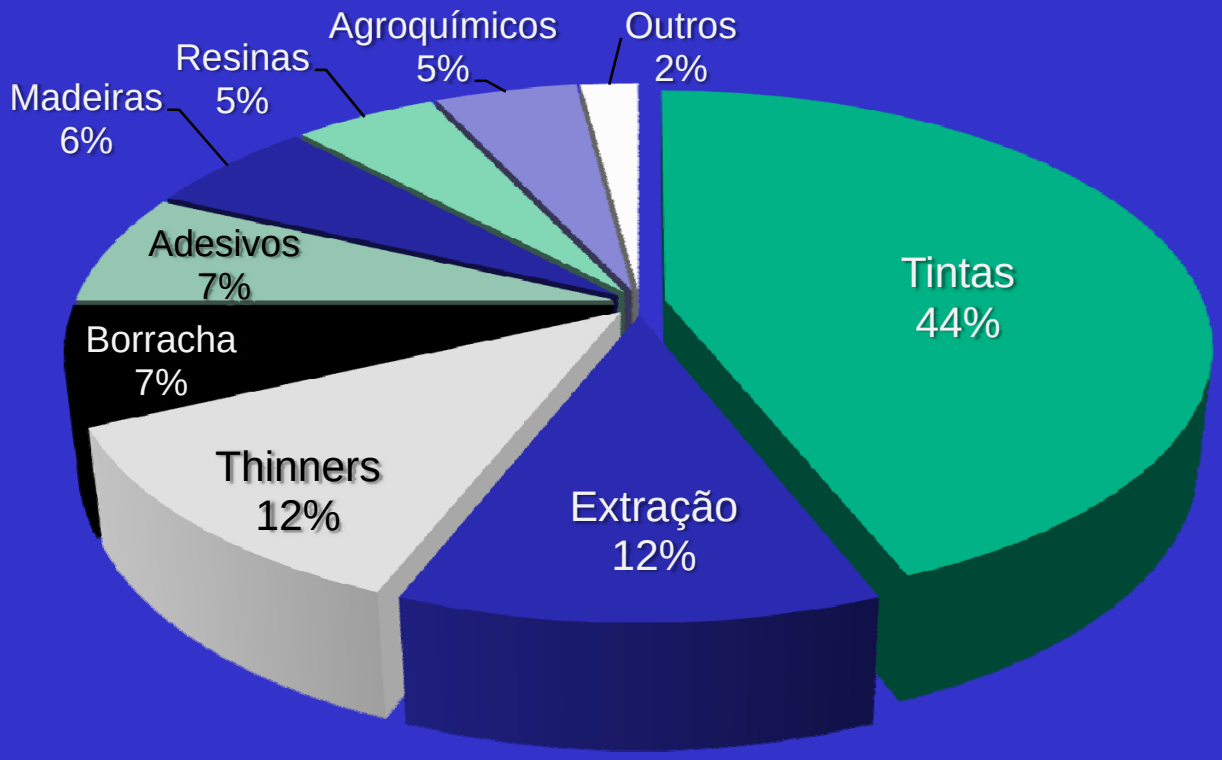
Fonte: elaborado por Sindisolv com base em dados da ANP (2006)

Oxigenados e Outros (~ 30%):
~ 0,6 milhão de m^3

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^3



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

Propriedades dos Solventes

Propriedades dos Solventes

- Faixa de temperaturas em que é líquido (PF e PE);
- Equação de Estado;
- Propriedades de Vaporização (ΔH_{vap} e p_{vapor});
- Capacidade Calorífica (C_p);
- Tamanho molecular;
- Propriedades de fluxo e transporte (viscosidade);
- Propriedades óticas e elétricas (ε_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;
- Propriedades Solvatocrômicas (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	δ/Mpa$^{1/2}$	δ_{np}/Mpa$^{1/2}$	δ_p/Mpa$^{1/2}$	δ_H/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

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

Table 3.4. Dielectric constants, ε_r, of some solvents at 25 °C.

Solvent	ε_r,	Solvent	ε_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, μ/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.

Nonaromatic		*Aromatic*	
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

$$S: + SbCl_5 \leftrightarrow SbCl_6 \quad DN = -\Delta H^{o}$$

Table 3.7. Donor numbers of some solvents.

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

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

	ε_r	DN/kcal mol^{-1}
CH3NO2	35,8	2,7
THF	7,6	20
Éter Dietílico	4,2	19,2

Número de Aceptor (AN) e E_T^N

Ácido de Lewis

$$S + (C_2H_5)_3PO \leftrightarrow (C_2H_5)_3PO\text{-}S$$

RMN 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)

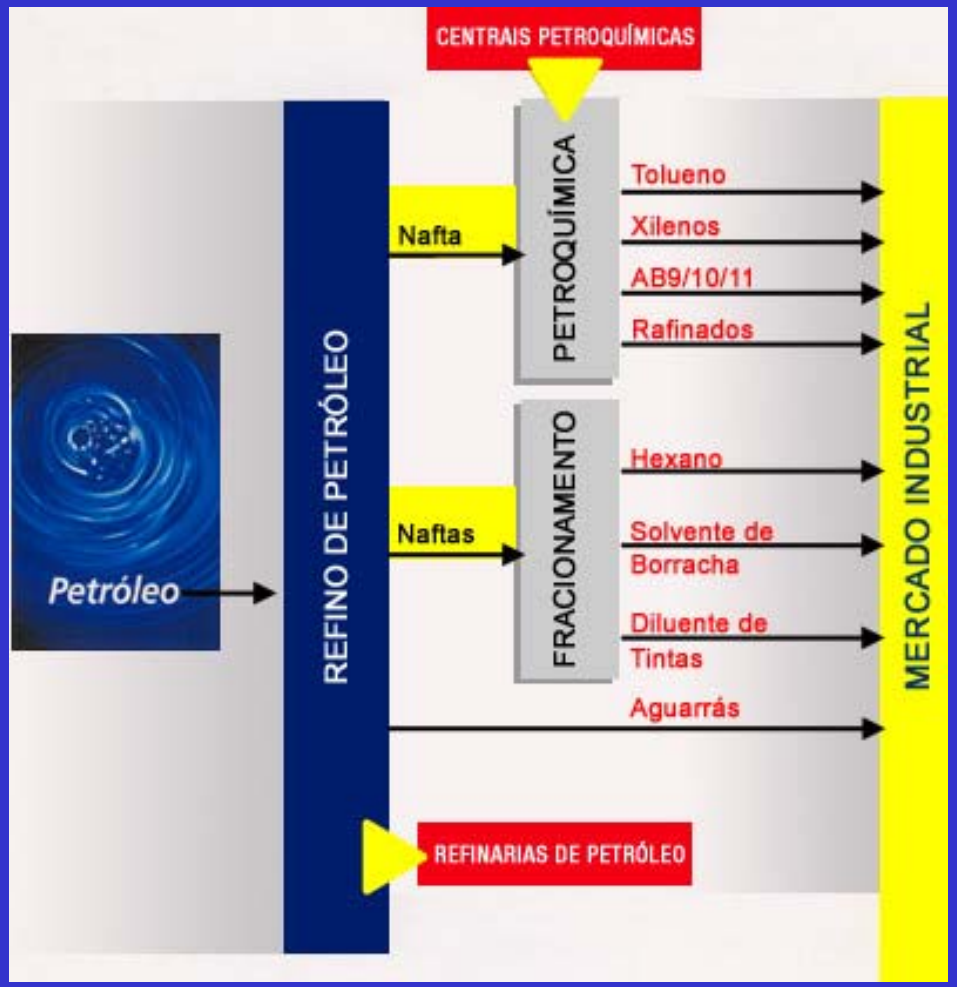
São Inflamáveis!

Solventes Tradicionais

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

São Tóxicos!

Solventes Tradicionais Hidrocarbônicos

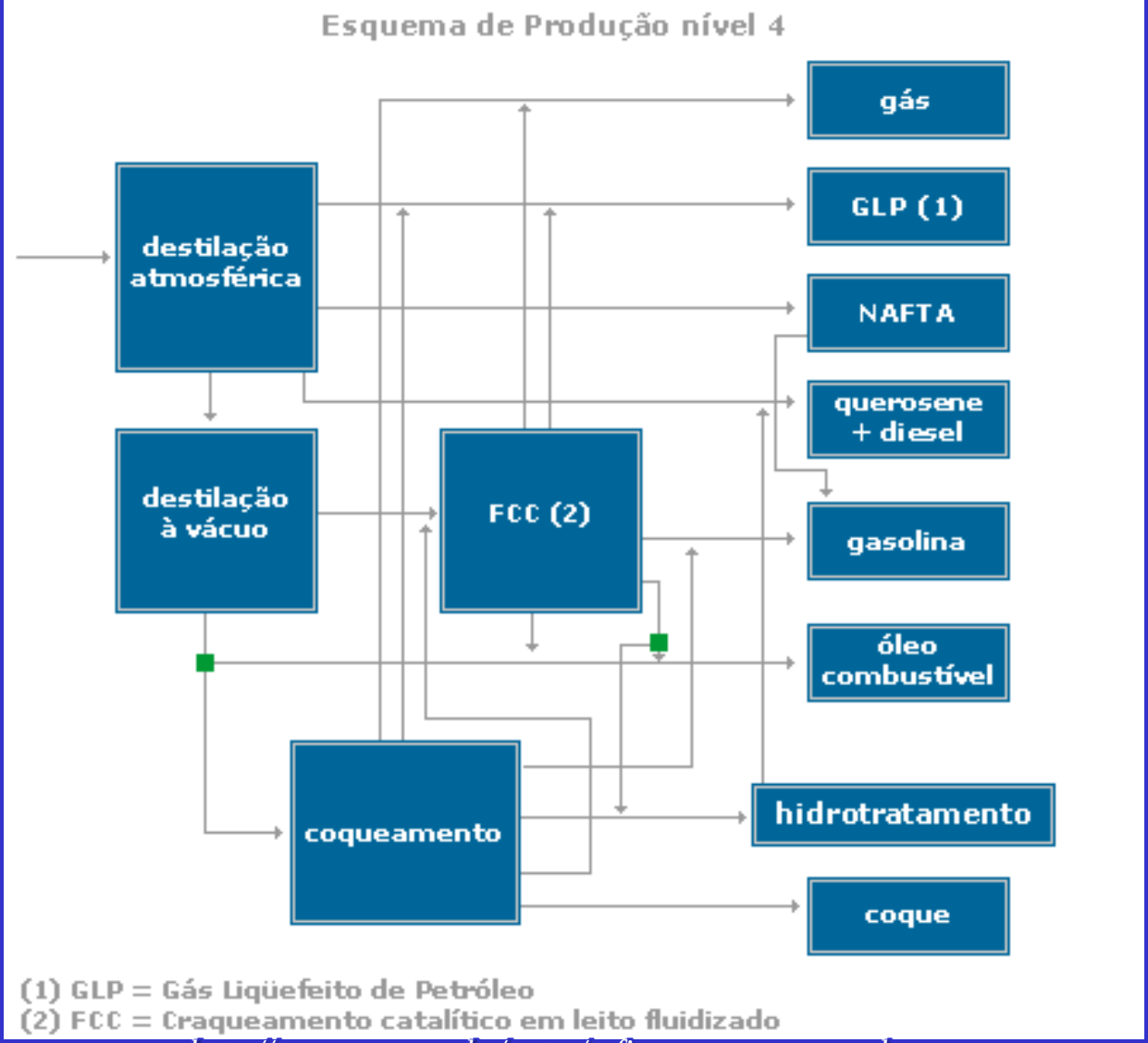


http://www.sindsolv.org.br/

Solventes Tradicionais Hidrocarbônicos

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

Refino de Petróleo



http://www.anp.gov.br/petro/refino_esquema_producao.asp

Solventes Tradicionais

Fontes Não-Renováveis!

Solventes Tradicionais: VOCs

VOCs + NOx + hν

Ozônio Troposférico

A Química do Ozônio Troposférico

Na ausência de VOCs:

$$NO + O_3 \rightarrow NO_2 + O_2$$

$$NO_2 + h\nu(\lambda < 420\ \text{nm}) \rightarrow NO + O(^3P)$$

$$O(^3P) + O_2(+M) \rightarrow O_3(+M)$$

Na presença de VOCs:

$$HO_2 + NO \rightarrow OH + NO_2$$

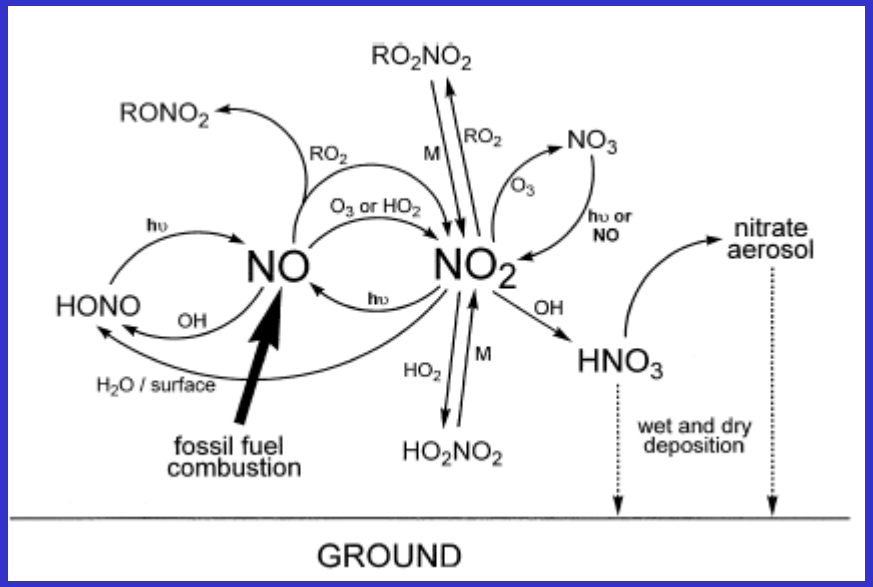
$$RO_2 + NO \rightarrow RO + NO_2$$

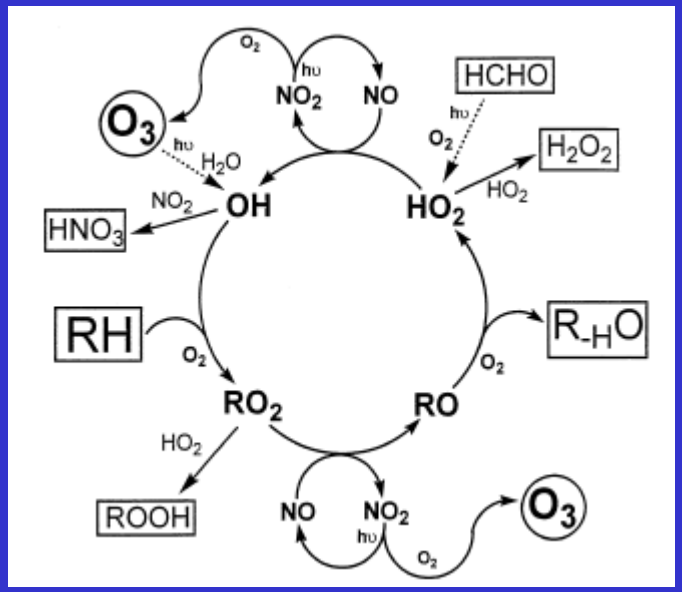
$$NO_2 + h\nu(\lambda < 420\ \text{nm}) \rightarrow NO + O(^3P)$$

$$O(^3P) + O_2(+M) \rightarrow O_3(+M)$$

M.E. Jenkin, K.C. Clemitshaw / Atmospheric Environment 34 (2000) 2499–2527

A Química do Ozônio Troposférico

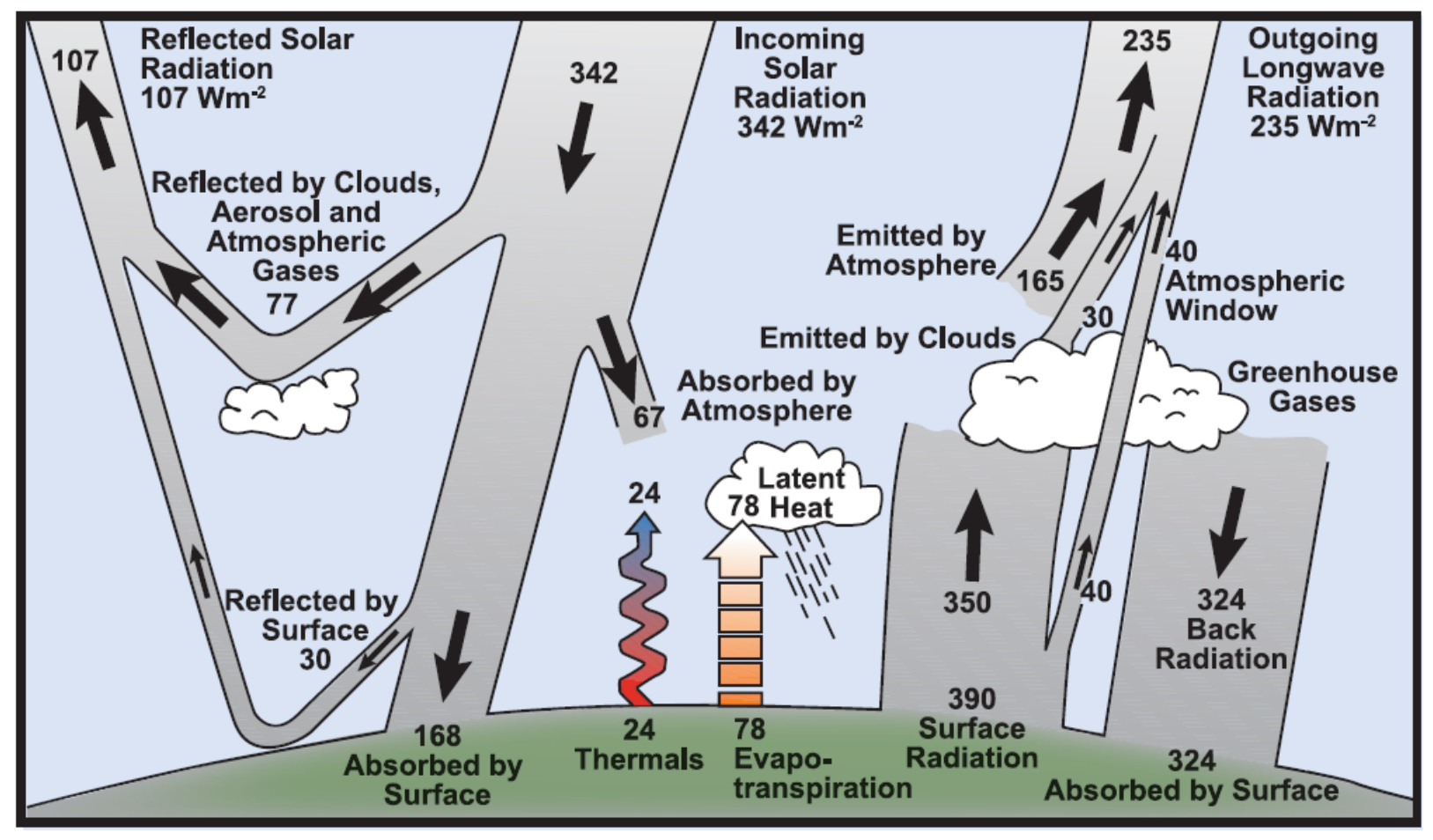




$$RH + 4O_2 \rightarrow R_{-H}O + H_2O + 2O_3$$

M.E. Jenkin, K.C. Clemitshaw / Atmospheric Environment 34 (2000) 2499–2527

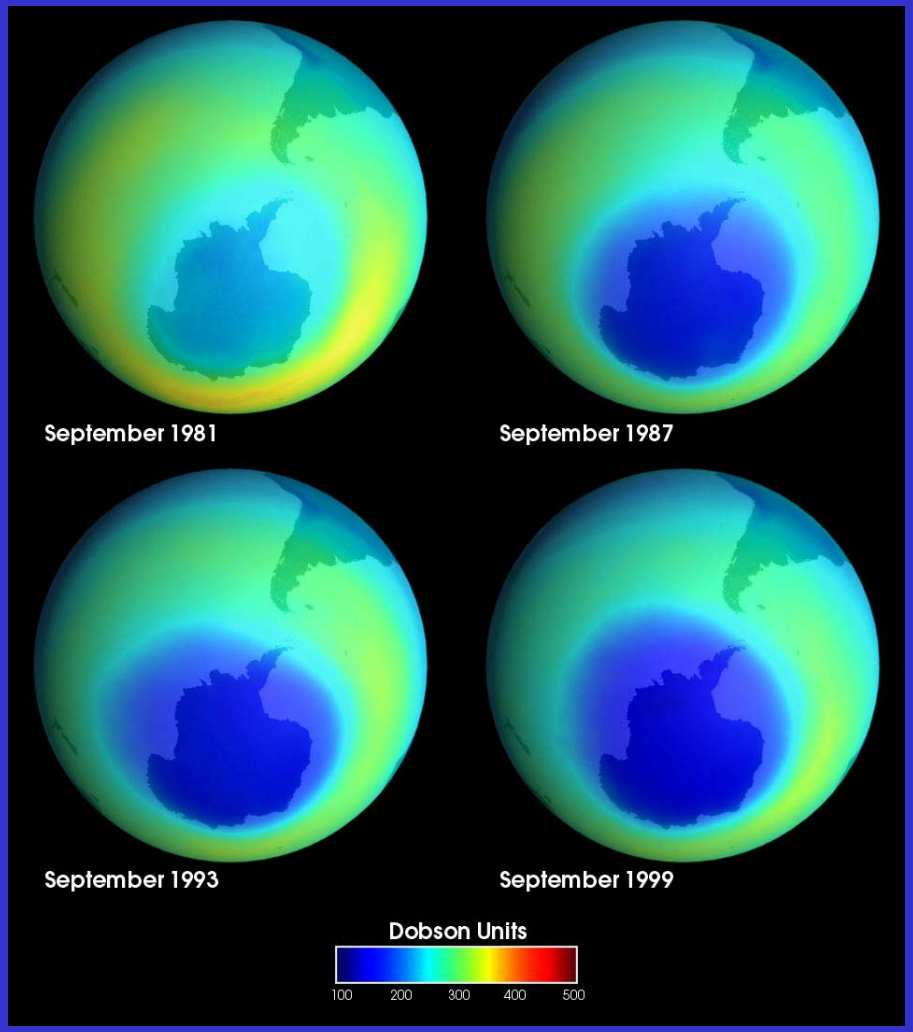
Solventes Tradicionais



IPCC, 2007

Gases Estufa!

Solventes Tradicionais Halogenados



$$Cl + O_3 \rightarrow ClO + O_2$$
$$ClO + ClO + M \rightarrow Cl_2O_2 + M$$
$$Cl_2O_2 + h\nu \rightarrow Cl + ClO_2$$
$$ClO_2 + M \rightarrow Cl + O_2 + M$$

---

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 Verdes

Água

Vantagens:

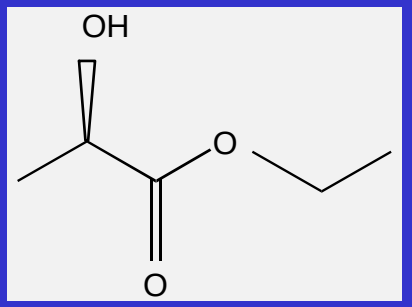
- Renovável;
- Atóxica;
- “Barata”.

Desvantagens:

- Contaminação;
- Solubilização;
- Energia.

Solventes Verdes

Ésteres de lactato



Vantagens:

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

Desvantagens:

- Custo;
- Energia.

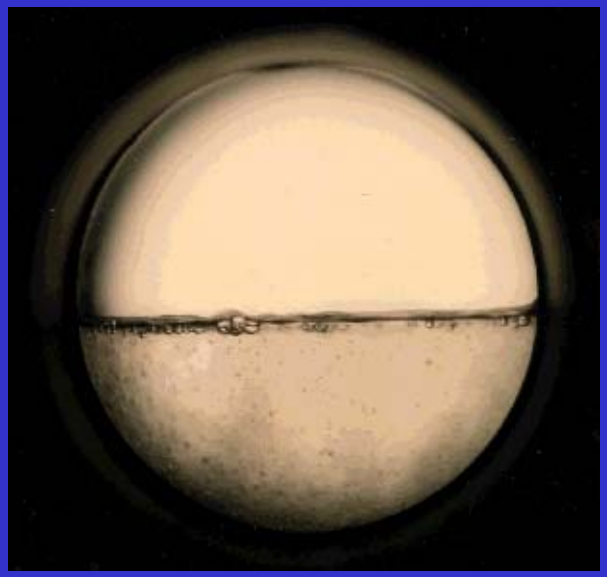
Solventes Verdes

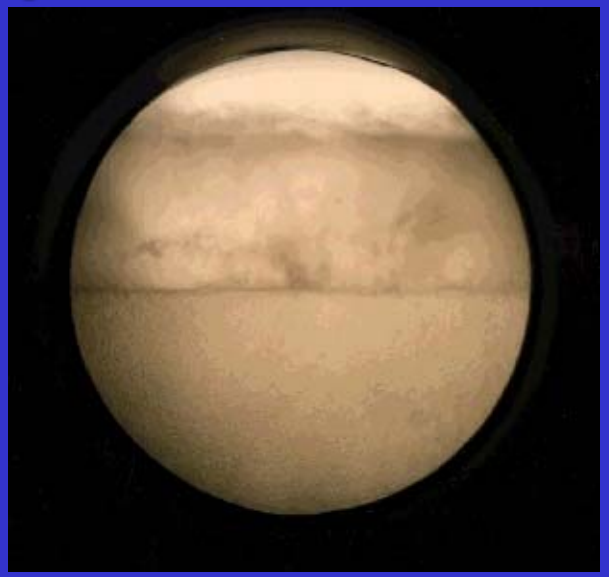
Solventes Neotéricos

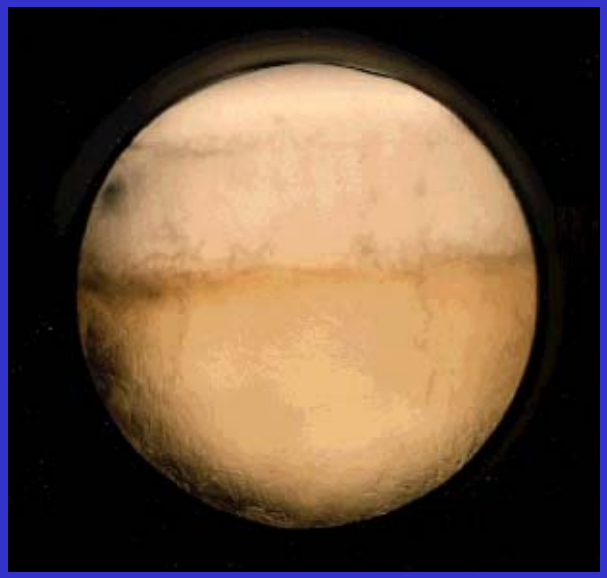
- Fluidos Supercríticos;
- Líquidos Iônicos;
- Solventes Eutéticos;
- Sistemas Bifásicos.

Fluidos Supercríticos

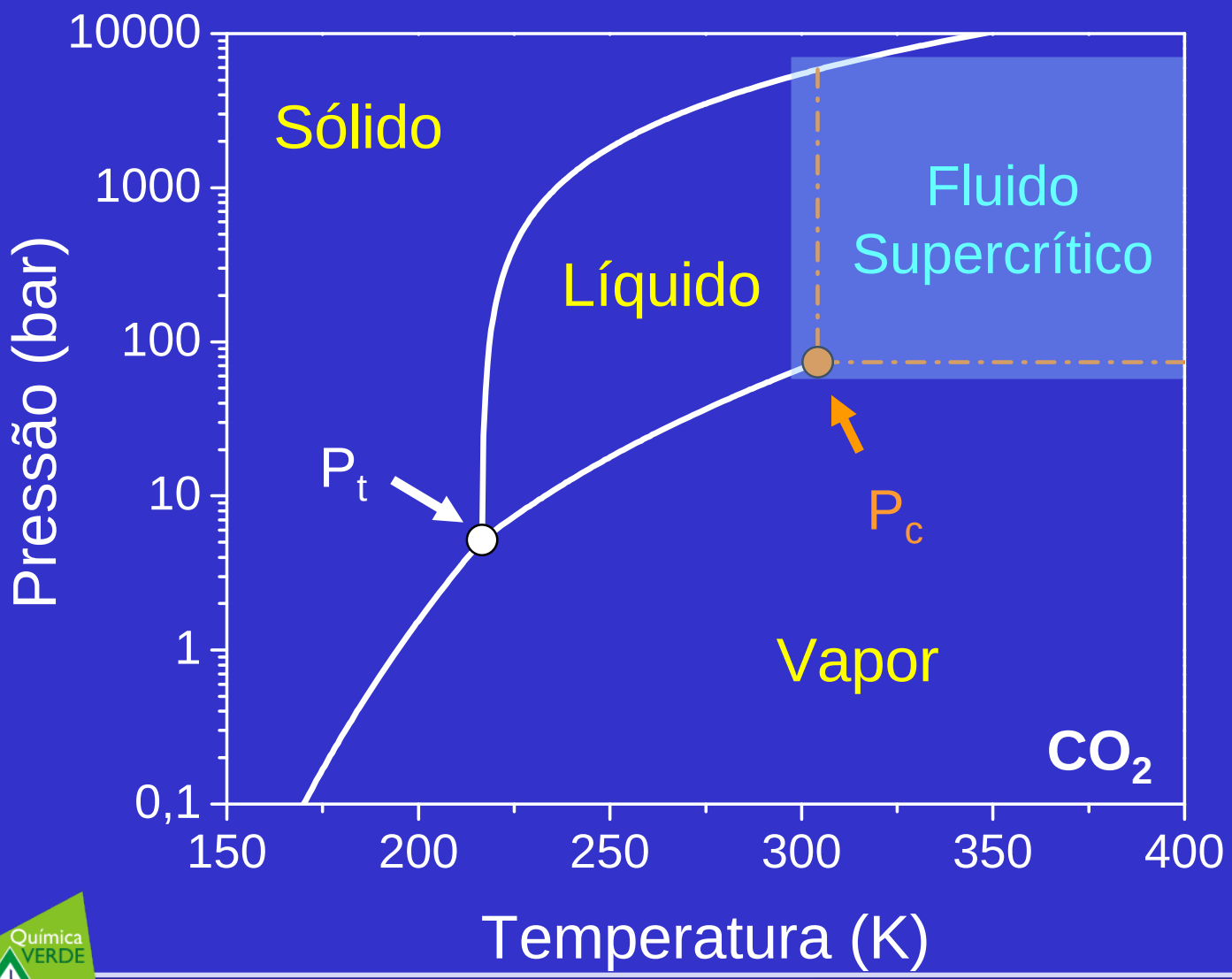
Fluidos Supercríticos

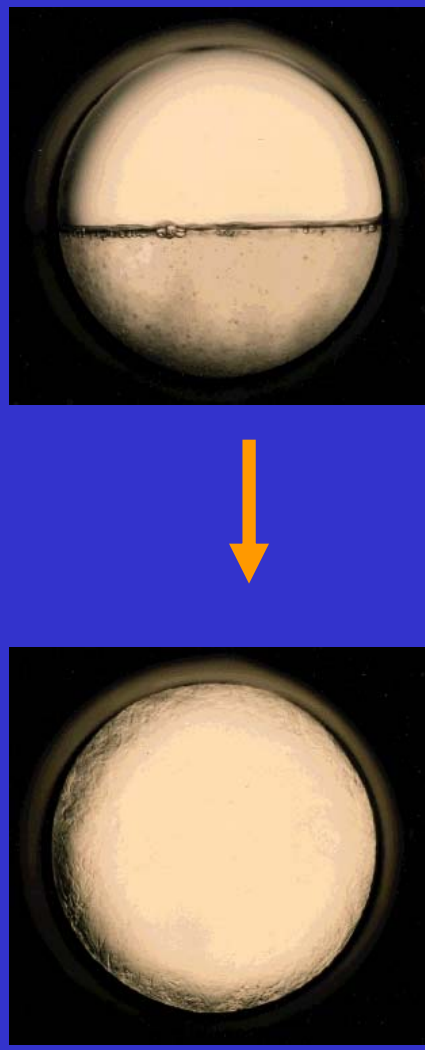






Fluidos Supercríticos (FSC)





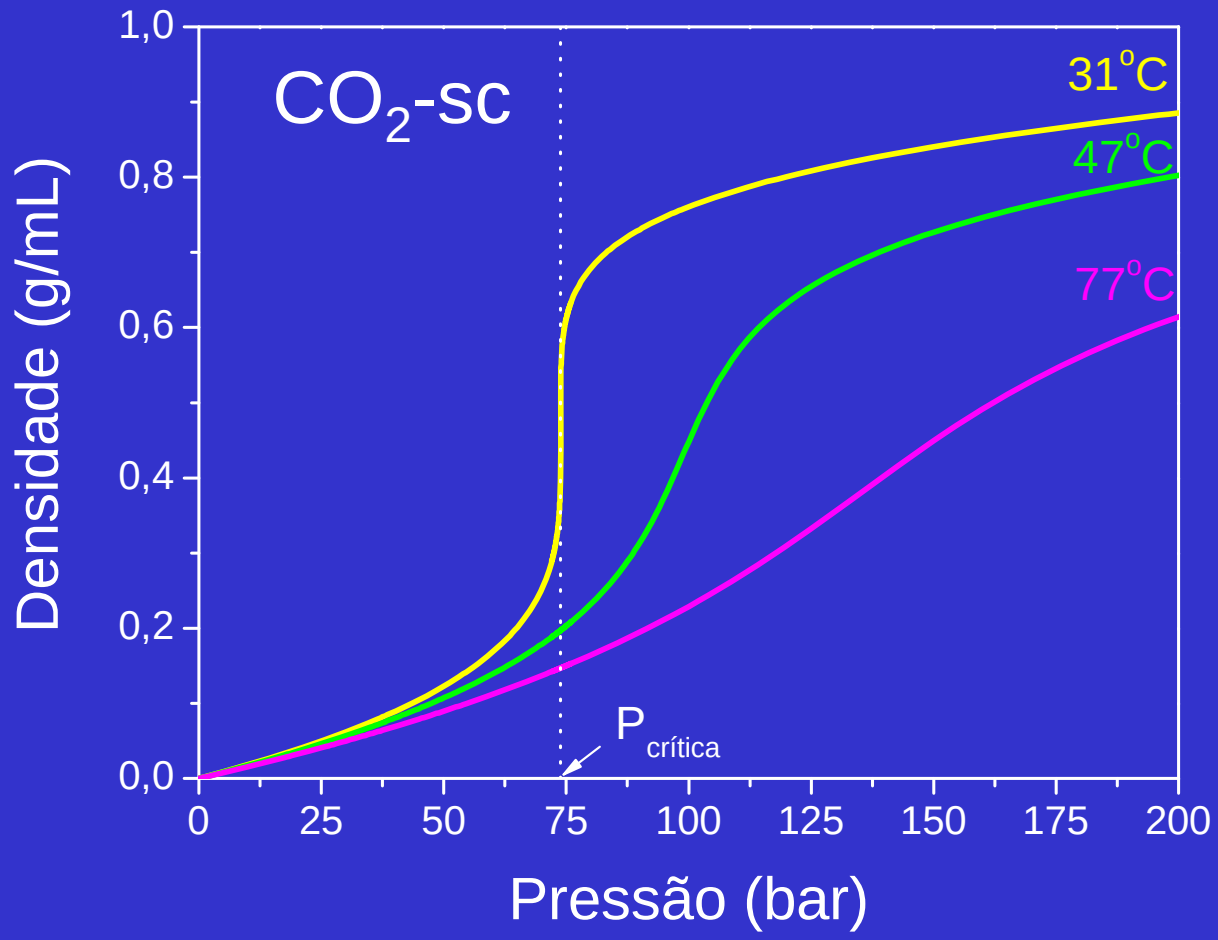
Propriedades dos FSC

Propriedade Física	*Gases*	*FSC*	*Líquidos*
Densidade (g/mL)	0,001	0,2 - 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}

- “Intermediário” entre gás e líquido
- Excelentes propriedades de transporte

Propriedades Moduláveis (P e/ou T)!

Densidade x Pressão em FSC



Densidade determina capacidade de solubilização

Solubilidade de solutos em FSC

- maior ou igual àquela em solventes convencionais;
- aumenta com a pressão;
- aumento da temperatura = aumento ou diminuição na solubilidade (depende de P).

CO_2 Supercrítico

Por que usar CO_2-sc?

Substância	***$P_{crítica}$ (bar)***	***$T_{crítica}$ (K)***
água	221	647
etano	48,7	305,3
propano	42,5	369,8
xenônio	58	290
dióxido de carbono	73,8	304,2

- Ponto crítico acessível
- “Inerte”, “não tóxico” e barato
- Ambientalmente compatível

Processos Verdes!

Aplicações do CO_2-sc como solvente?

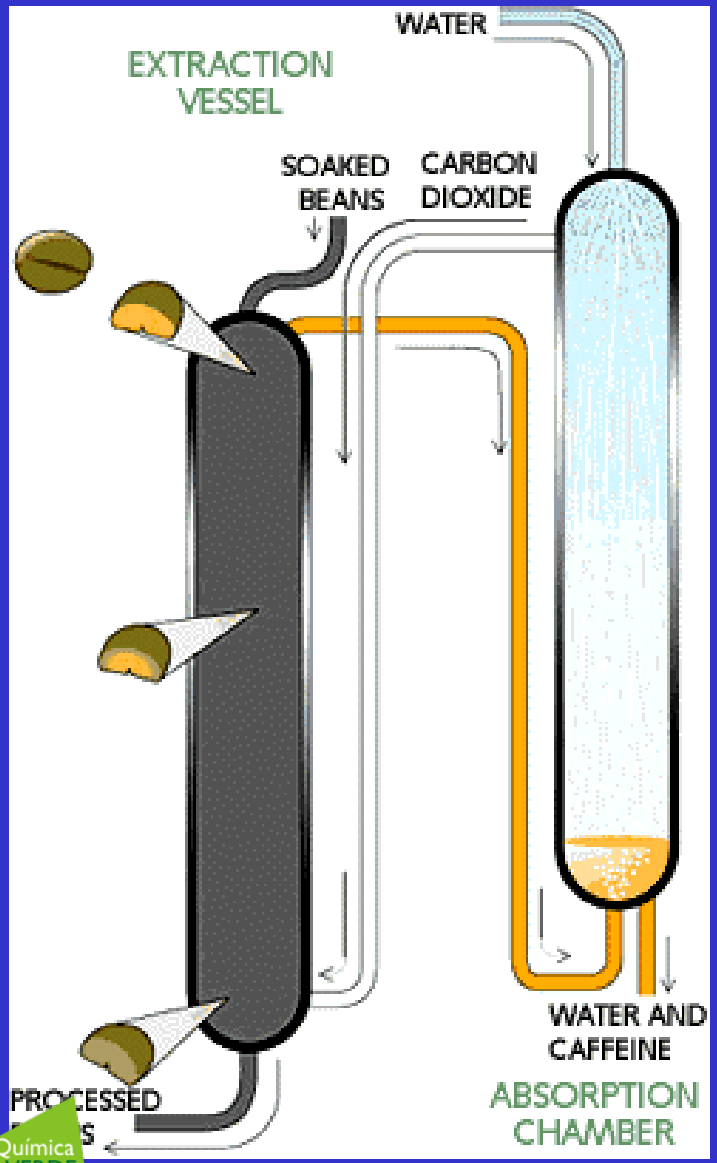
- Extrações;
- Limpeza
- Reações químicas;
- Micronização/ "*Particle Design*";
- Veículo (p/ revestimentos);
- Cromatografia

Extrações com CO_2-sc

Descafeinização do café:

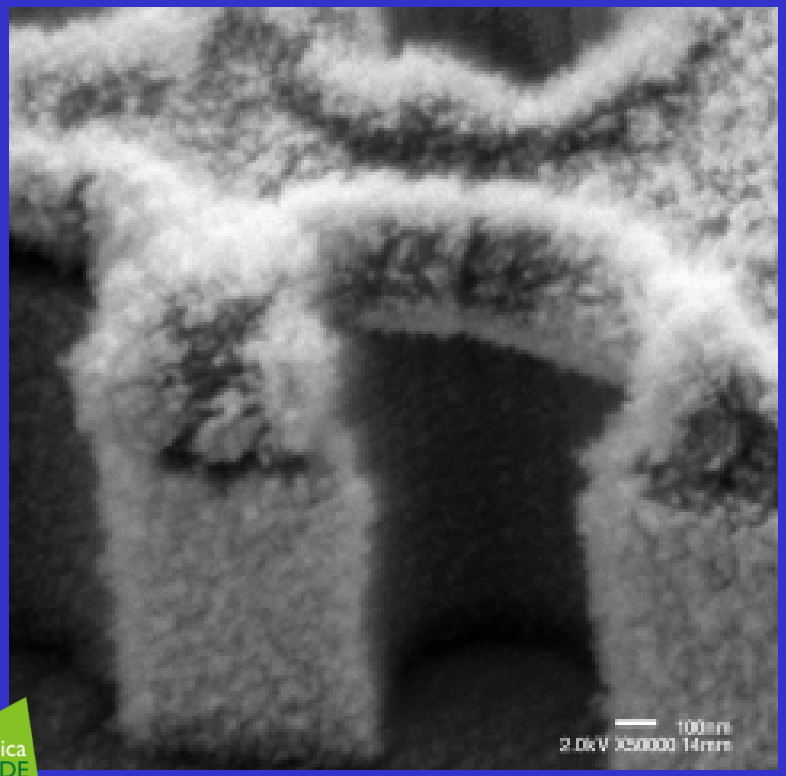
- Processo em água
- Extração por solvente (CH_2Cl_2 ou acetato de etila)
- Extração com CO_2-sc.

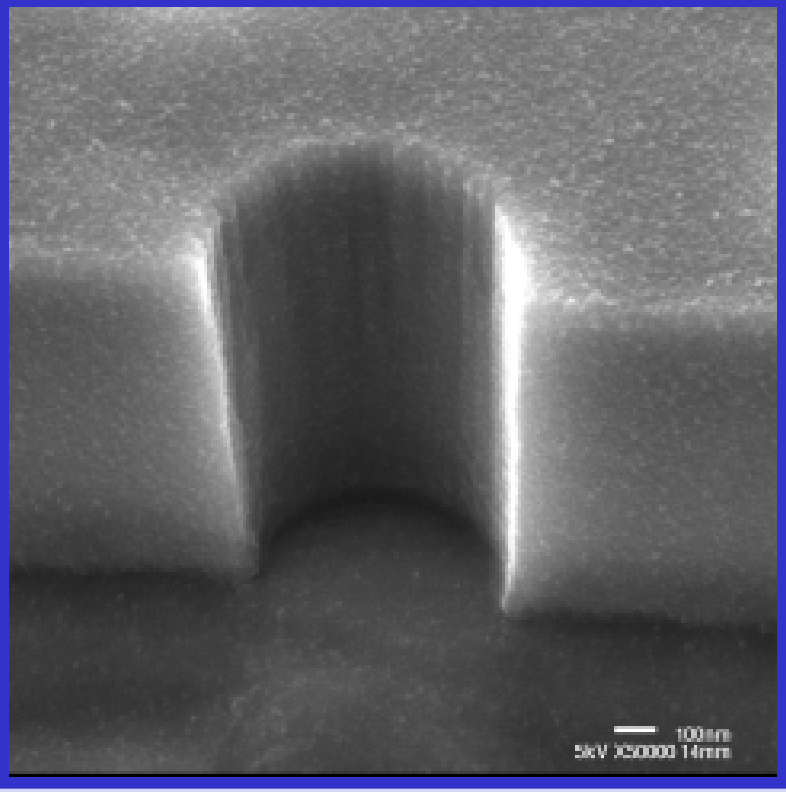
Descafeinização do Café com CO_2-sc



Limpeza com CO_2-sc

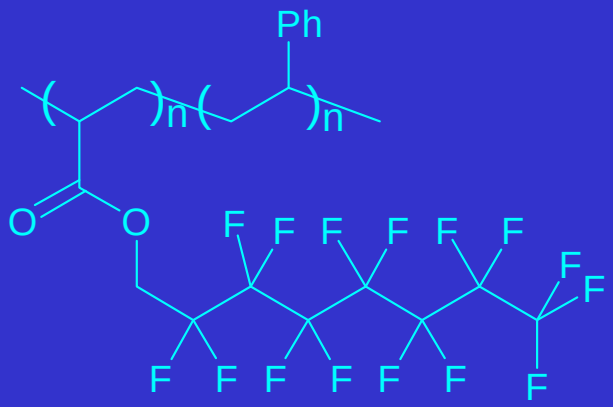
Remoção de máscara em semicondutores:





Limpeza com CO_2-sc

Lavagem a seco:



Reações em CO_2-sc

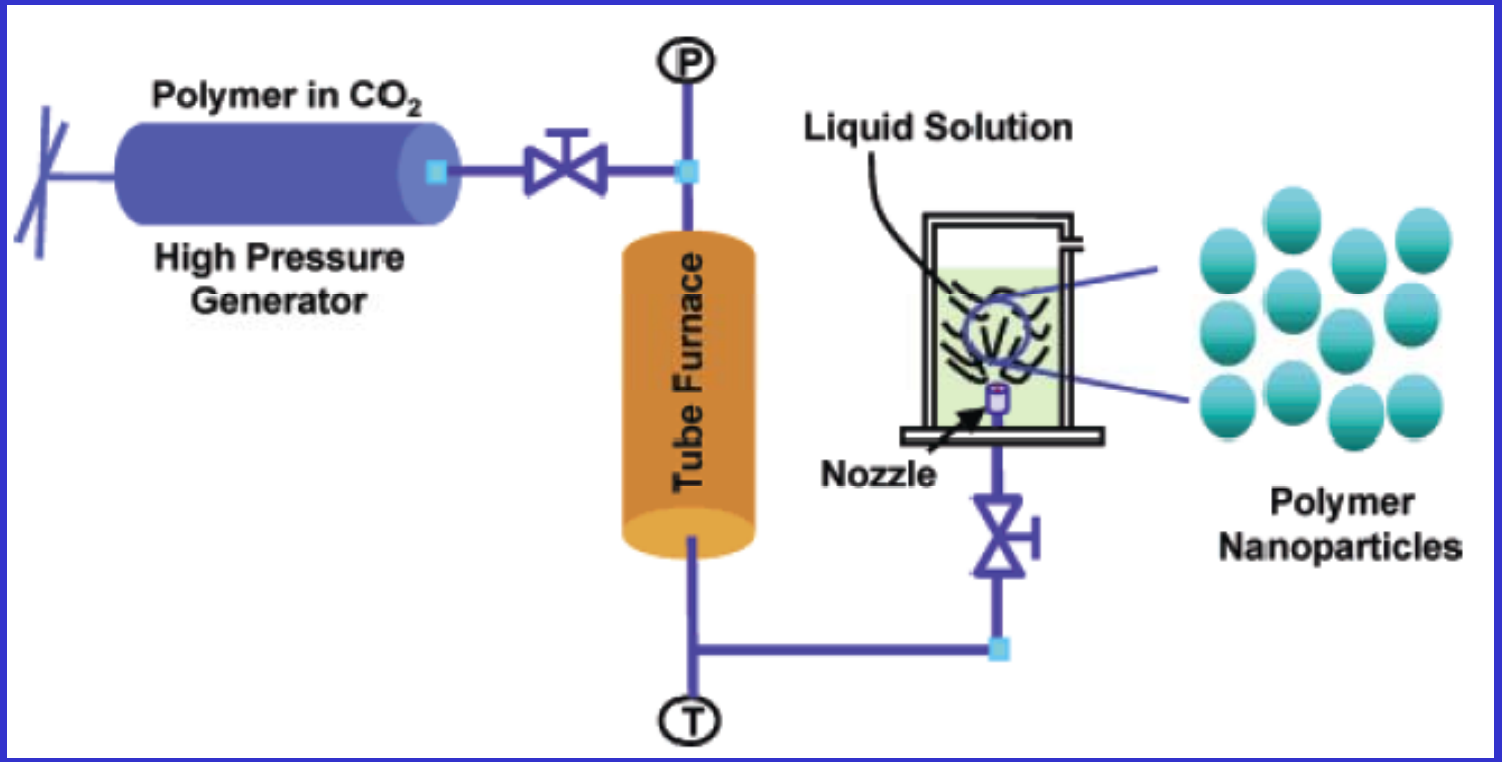
Produção de polímeros fluorados pela DuPont

(US$ 200 milhões)

Micronização com CO_2-sc

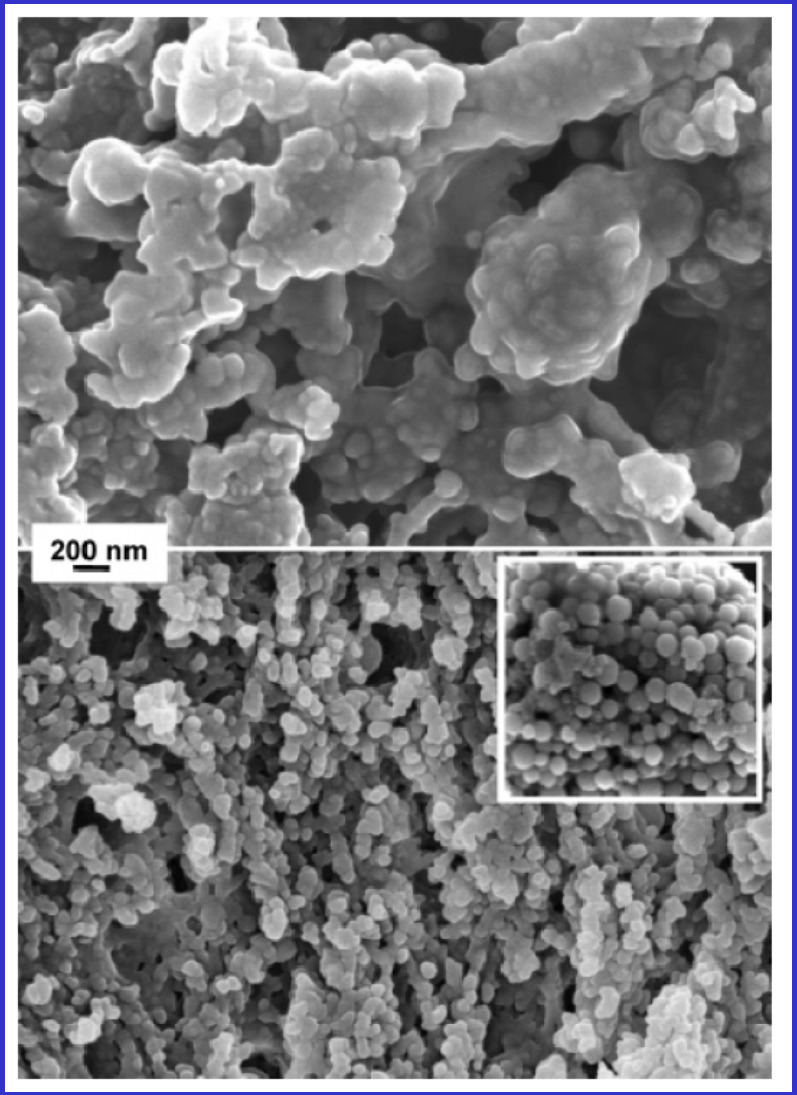
- RESS = rapid expansion of sc solutions;
- SAS = sc antisolvent precipitation;
- PGSS = particle generation from gas-saturated solutions;

Micronização - RESS



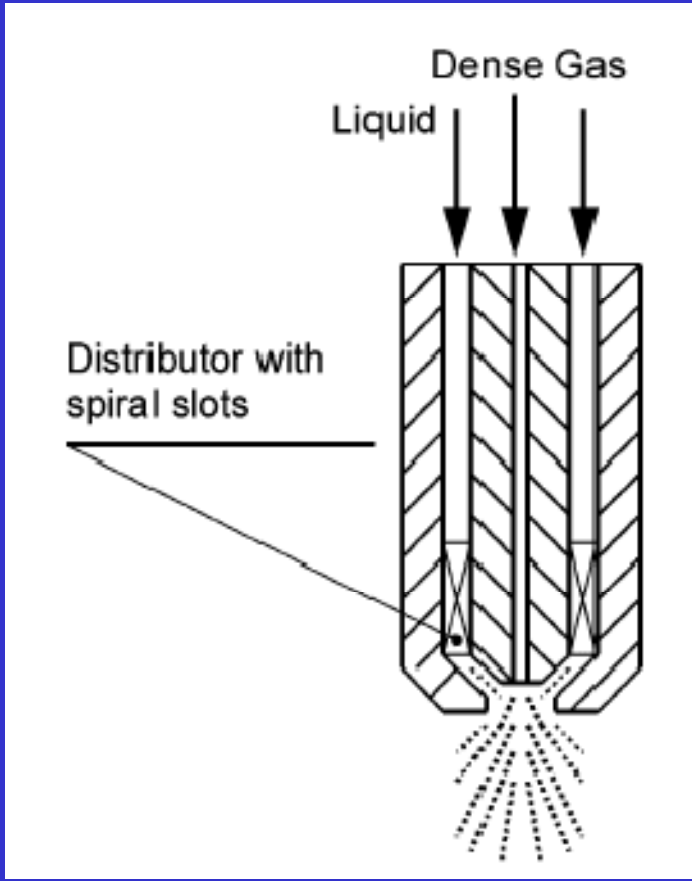
Ind. Eng. Chem. Res. **2006,** *45*, 3420-3424

Micronização - RESS



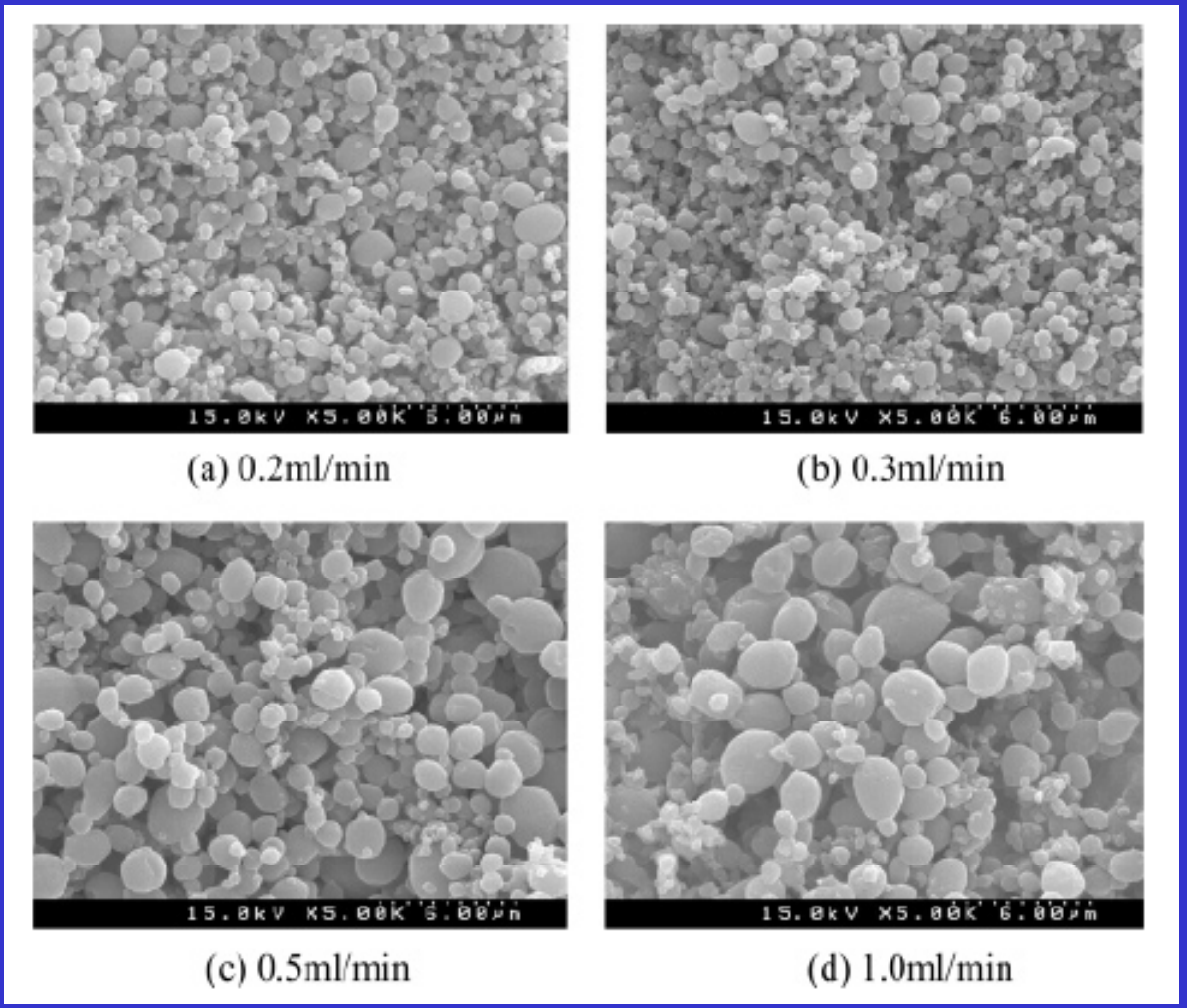
Ind. Eng. Chem. Res. **2006,** *45,* 3420-3424

Micronização - SAS



Ind. Eng. Chem. Res. **2006,** *45*, 3388-3392.

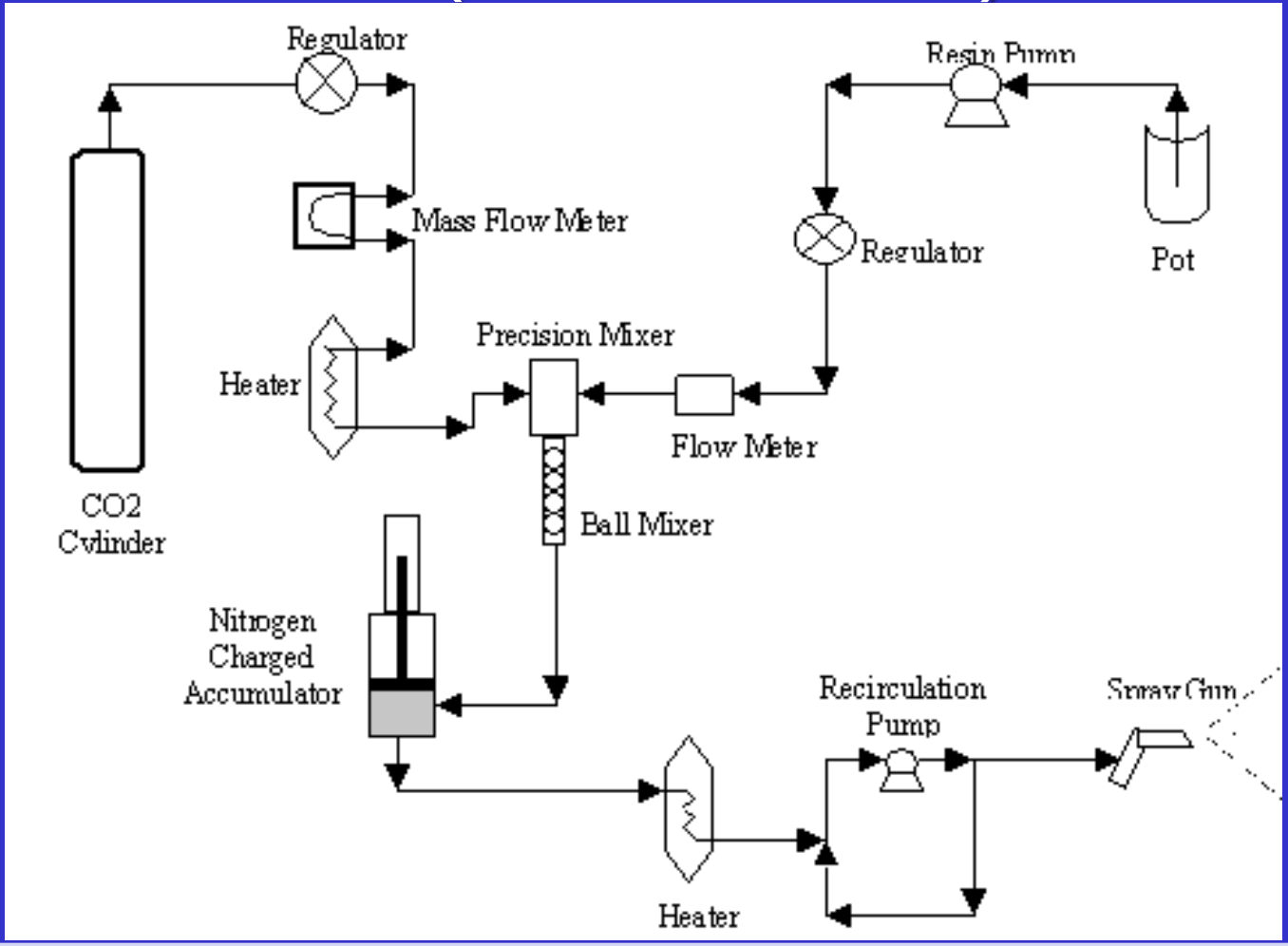
Micronização - SAS



Ind. Eng. Chem. Res. **2006,** *45*, 3388-3392.

CO_2-sc como Veículo

Processo UNICARB (Union Carbide)



Aplicações do CO_2-sc

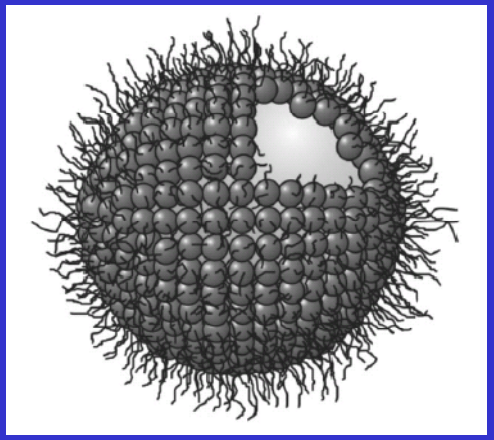
Séria Limitação:

- **Solubiliza apenas substâncias apolares !**

Solução:

- **Aditivos ou Tensoativos !**

Tensoativos para CO_2-sc



Eastoe, J. et al. *PCCP 2005,* **7**, 1352

Grupo CO_2-fílico

Grupo CO_2-fóbico

$CO_{2(sc)}$

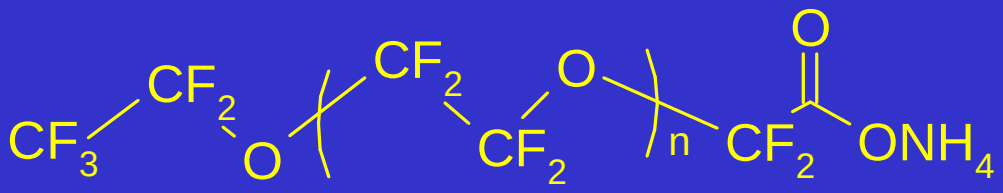
Núcleo CO_2-fóbico

Lipofílico

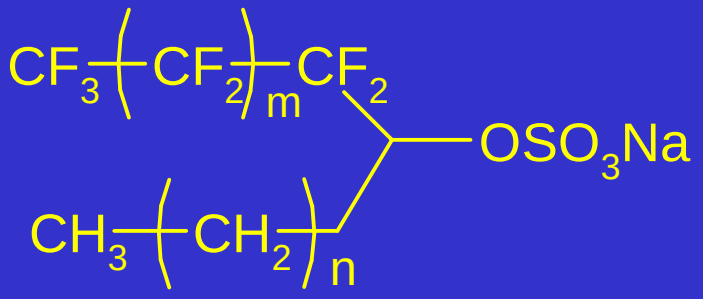
Hidrofílico

Micela “Reversa”

Tensoativos para CO_2-sc

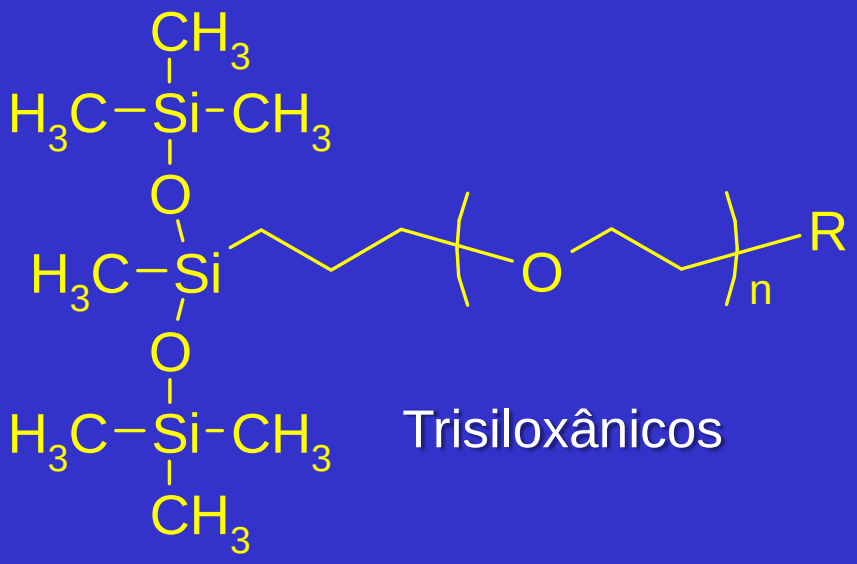


PFPE



Cadeias Mistas

"AOT" Fluorado

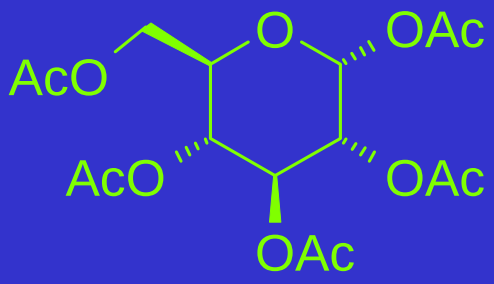


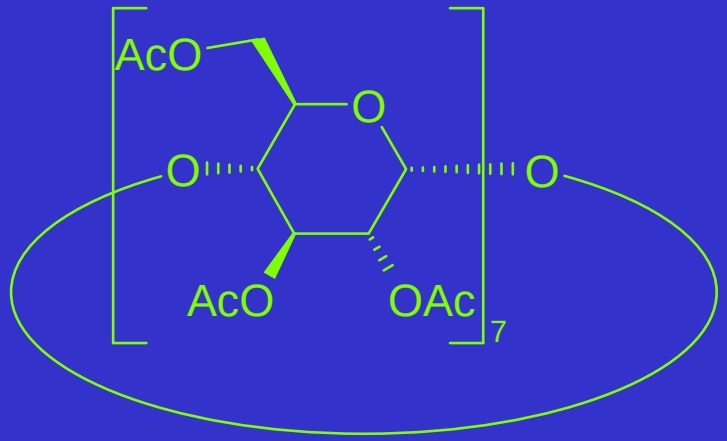
Trisiloxânicos

Meio Ambiente!

Tensoativos “Verdes” para CO_2-sc?

Carboidratos Peracetilados

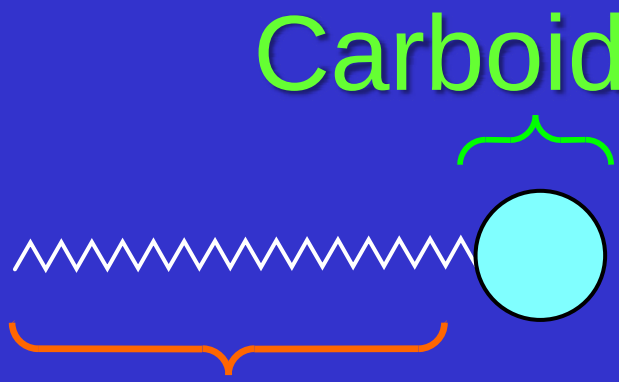




Alta solubilidade em CO_2-sc (pressões moderadas)

POTLURI, V.K. et al., *Org. Lett.* 2002, **4**, 2333-2335
RAVEENDRAN, P. e WALLEN, S.L., *J. Am. Chem. Soc.* 2002, **124**, 7274-7275

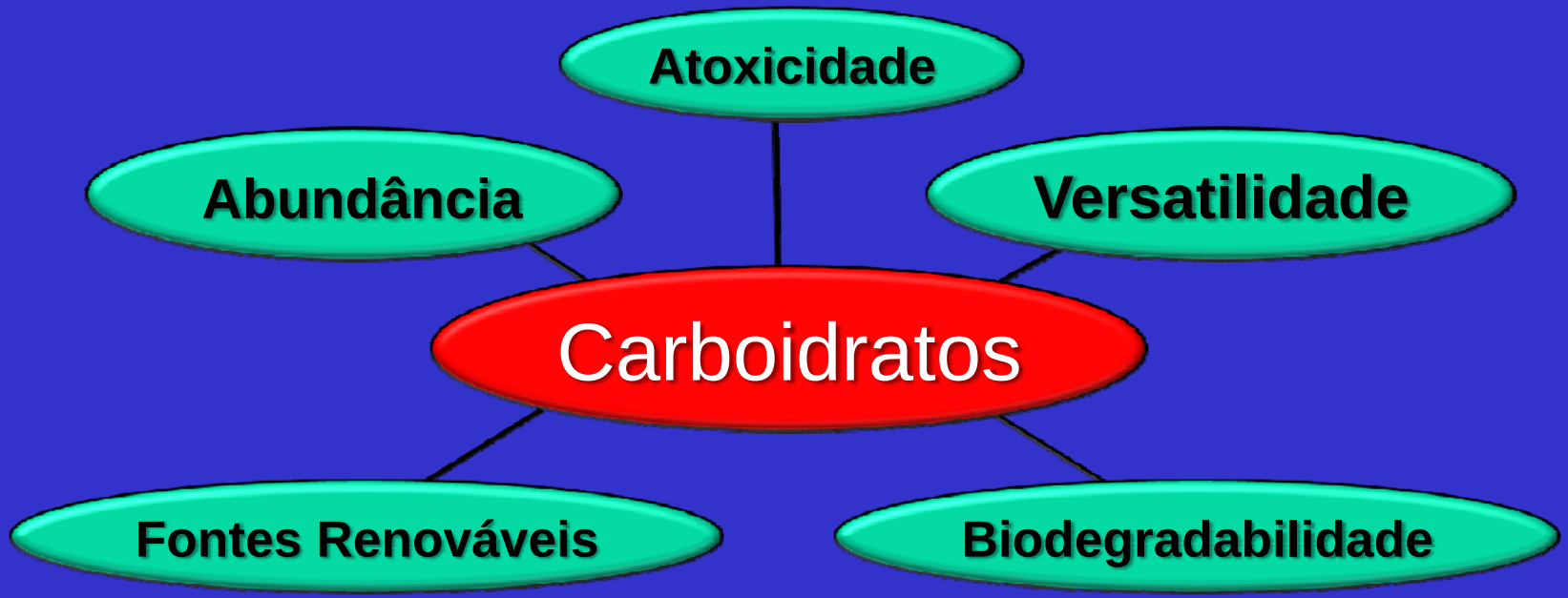
Tensoativos de Carboidratos



Carboidrato Peracetilado

Tensoativos Verdes!

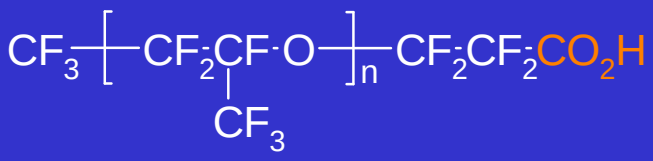
Por que usar carboidratos?

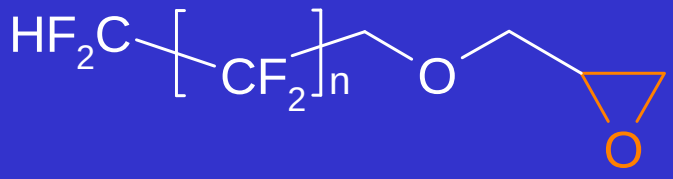


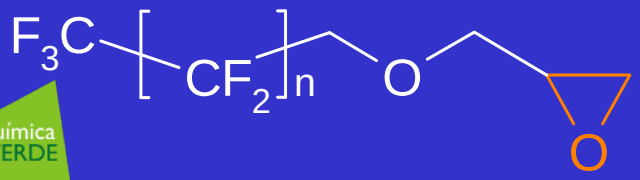
Tensoativos de Carboidratos

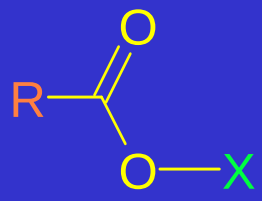
Grupo CO_2-fílico | Conexão | Grupo CO_2-fóbico

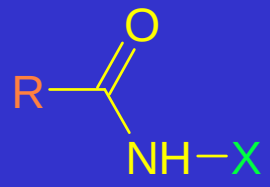
Fluoroalcano

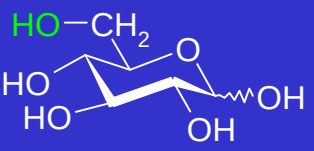




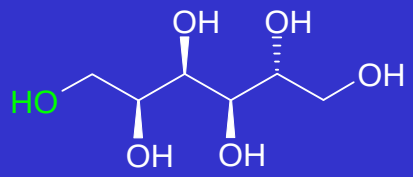




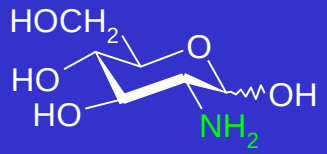




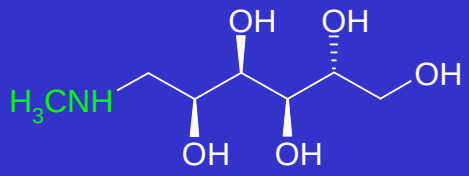
glicose



sorbitol



glucosamina

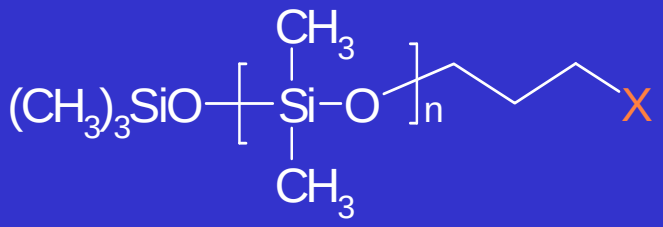


N-metilglicosamina

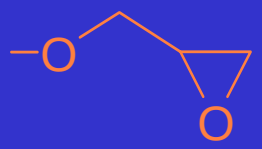
Tensoativos de Carboidratos

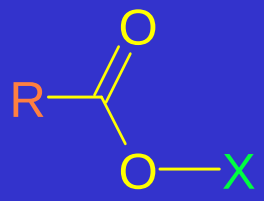
Grupo CO_2-fílico | Conexão | Grupo CO_2-fóbico

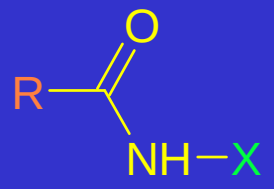
Siloxânico

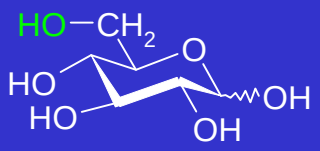


X: $-NH_2$ $-CO_2H$

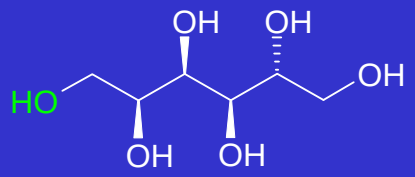




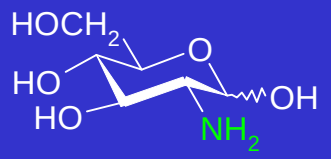




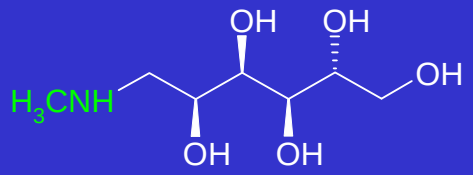
glicose



sorbitol



glucosamina

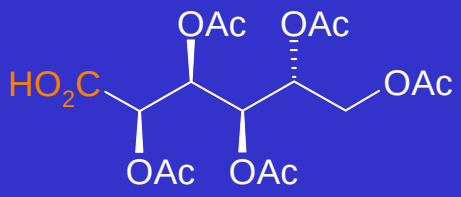


N-metilglicosamina

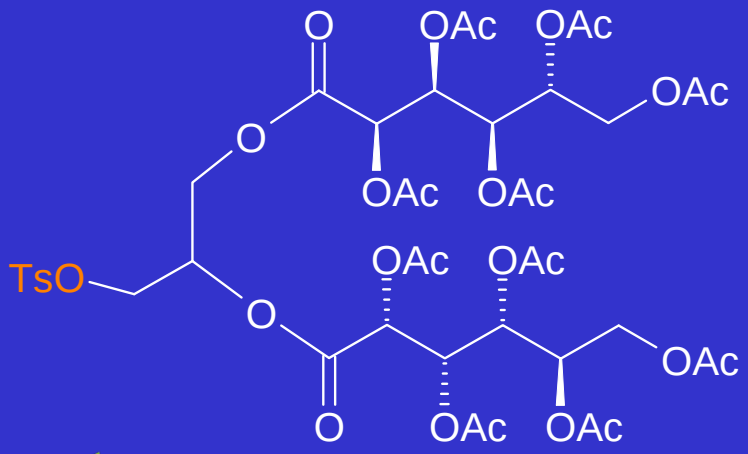
Tensoativos de Carboidratos

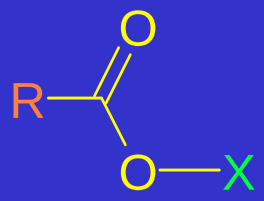
Grupo CO_2-fílico | Conexão | Grupo CO_2-fóbico

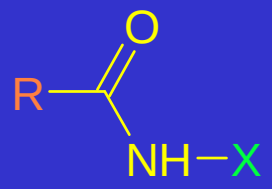
Carboidrato peracetilado

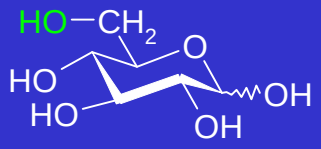


ácido glucônico peracetilado

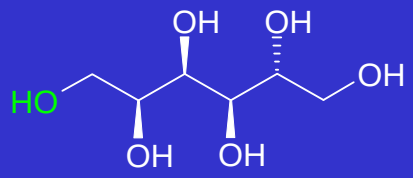




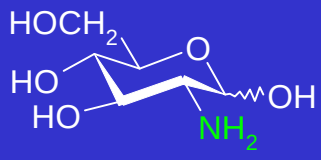




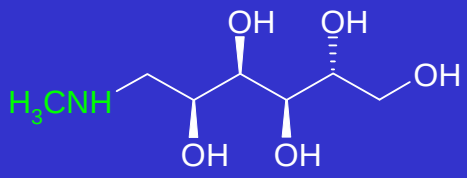
glicose



sorbitol



glucosamina



N-metilglicosamina

ados peracetilados de cadeia dupla

Tensoativos em Fluidos Supercríticos

- Síntese
- Eficiência:

  solubilidade;

  pressão de “névoa” ($P_{névoa}$);

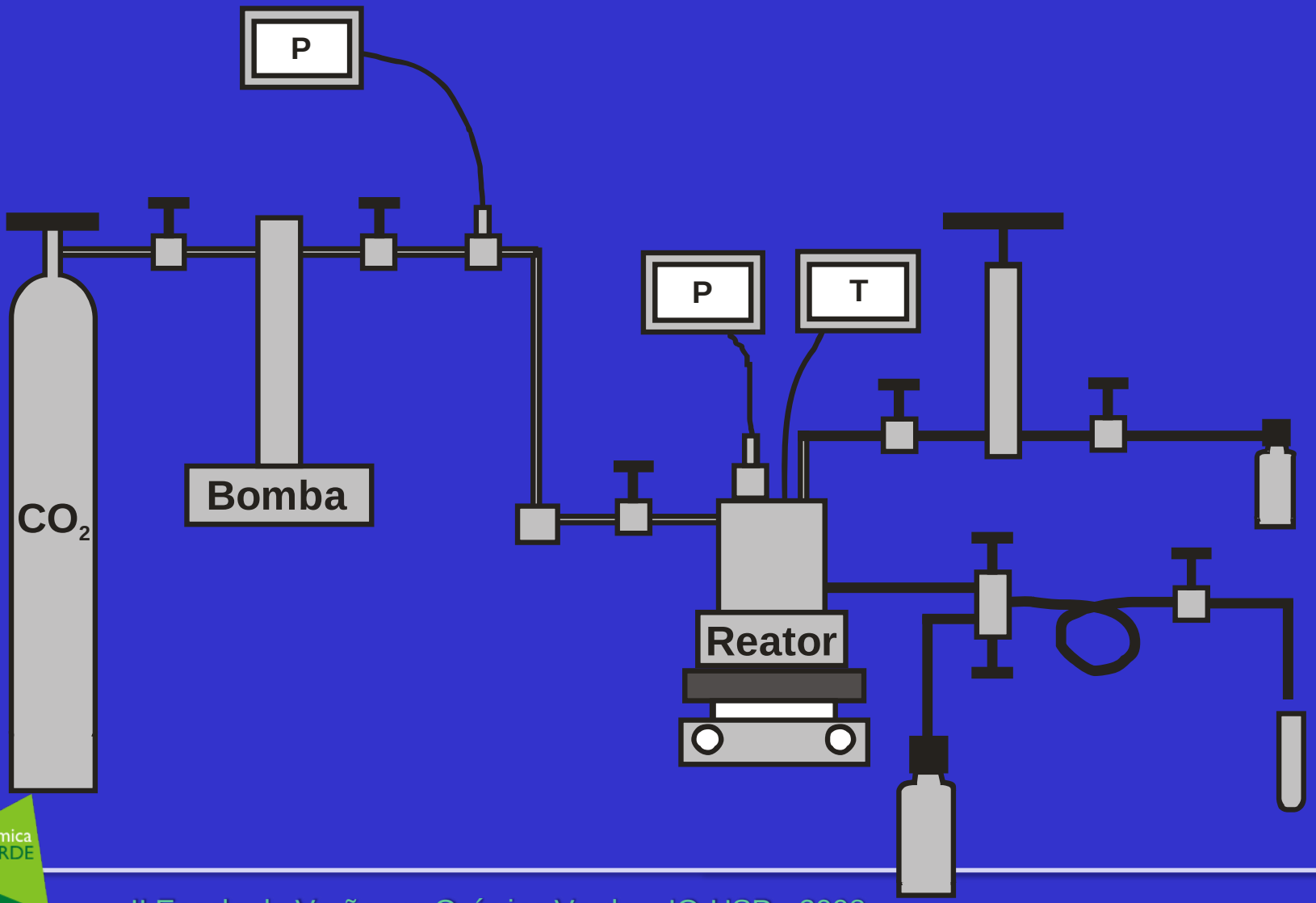
  solubilização de água ($w_{máx}$ = [H2O]/[Tensoativo])
- Estrutura e dinâmica das micelas
- Reatividade

Técnicas

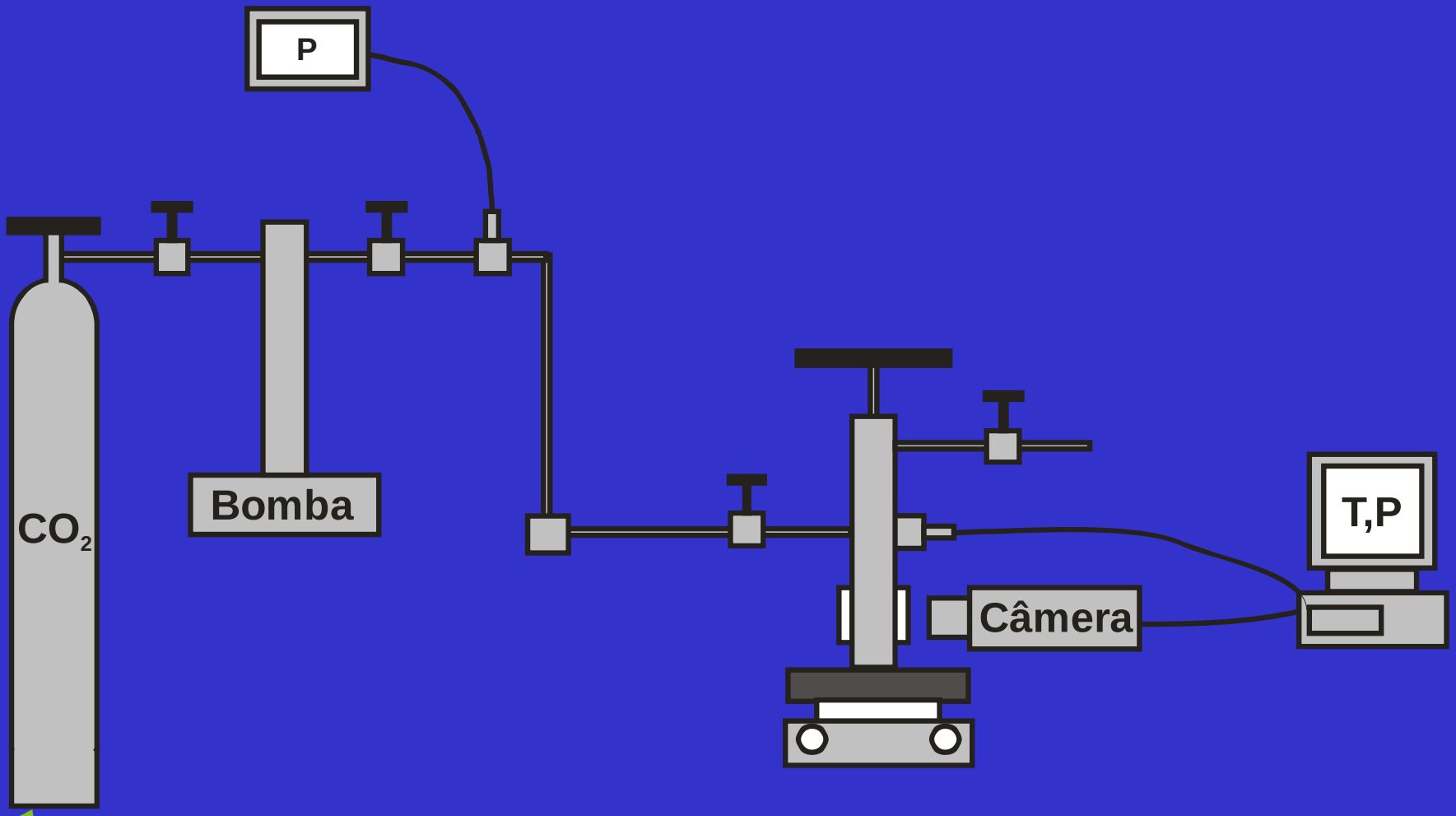
- Diagrama de fases/Solubilidade ($P_{névoa}$ e $w_{máx}$)
- Tensiometria ($\gamma_{interf.}$)
- Condutometria
- Espalhamento de Luz e Raios X
- Sondas de Polaridade
- Técnicas Espectroscópicas
- Cinética de Reação

Adaptação à alta pressão para CO_2-sc !

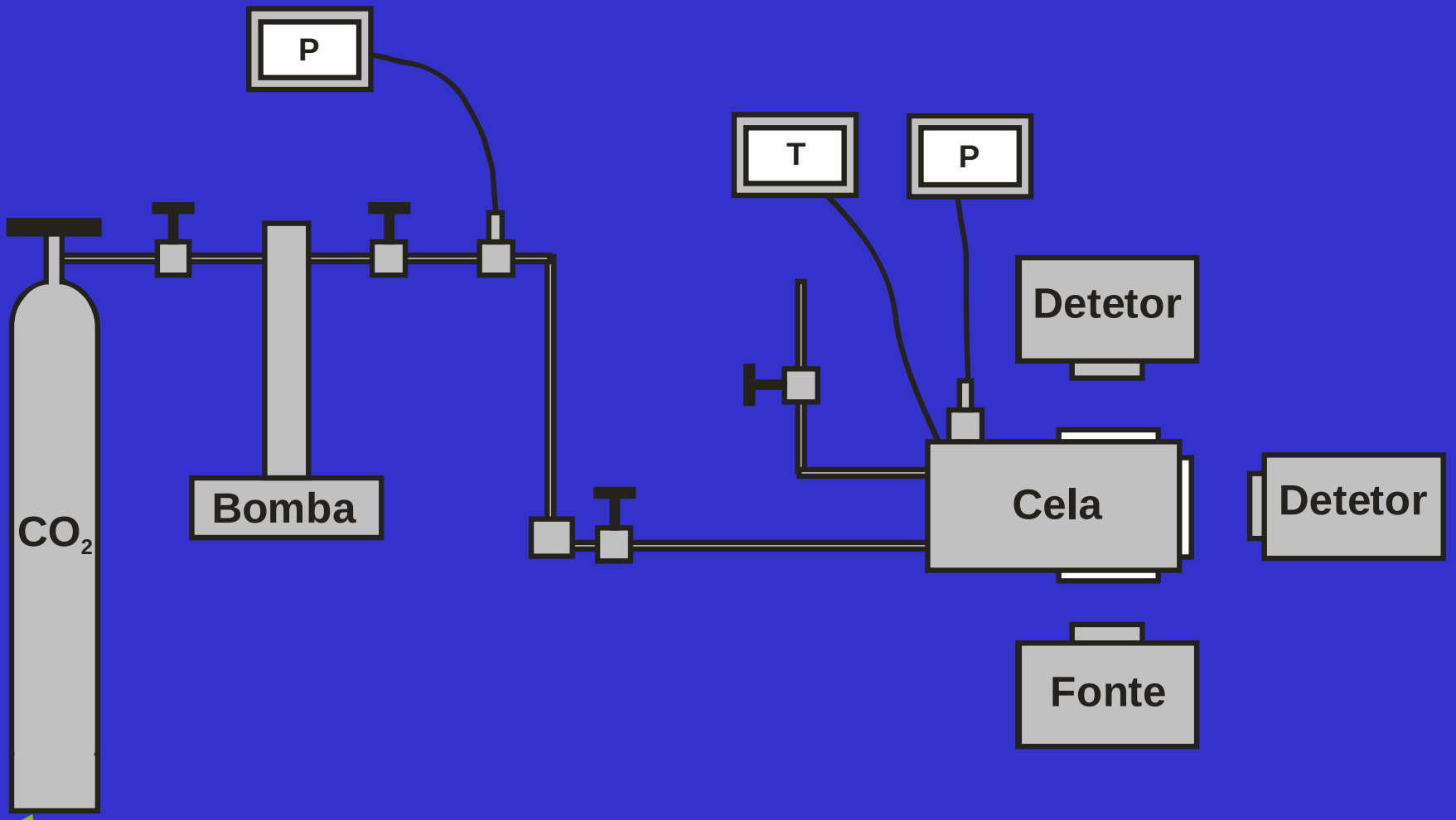
Aparelhagem para Estudo de FSC



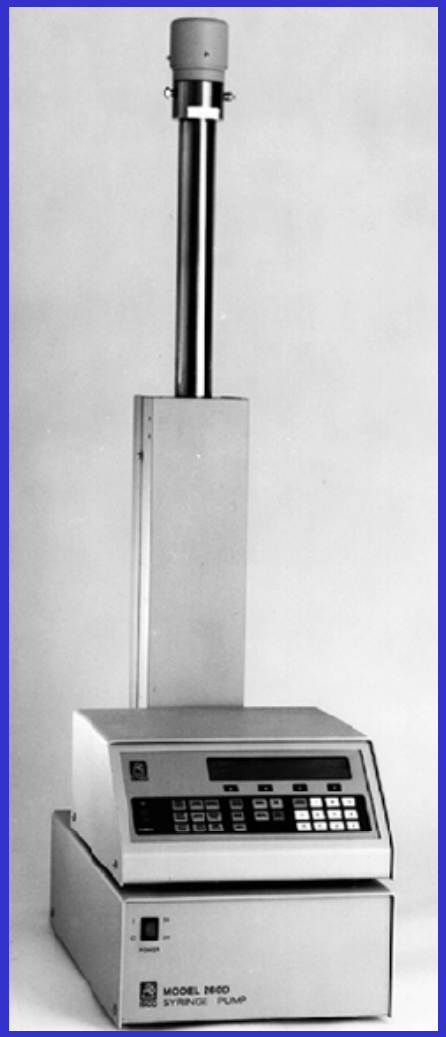
Aparelhagem para Estudo de FSC

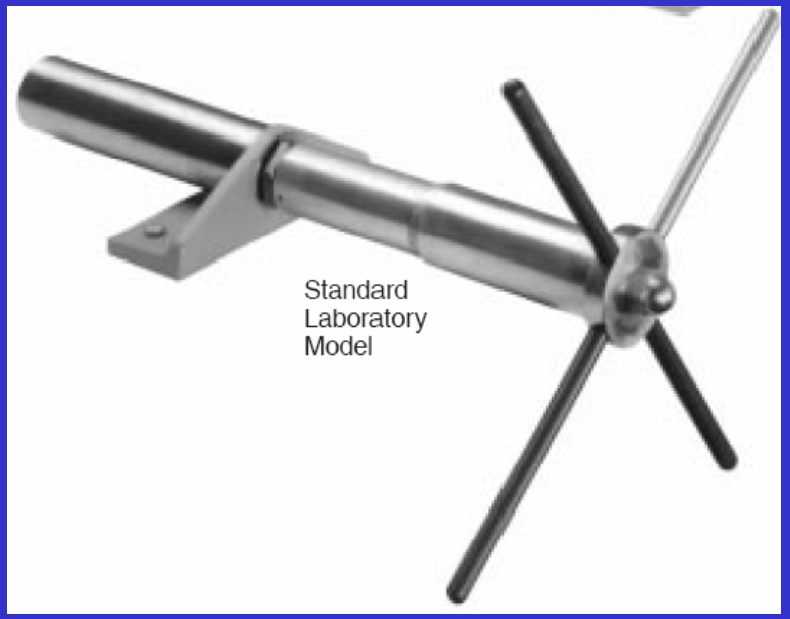


Aparelhagem para Estudo de FSC

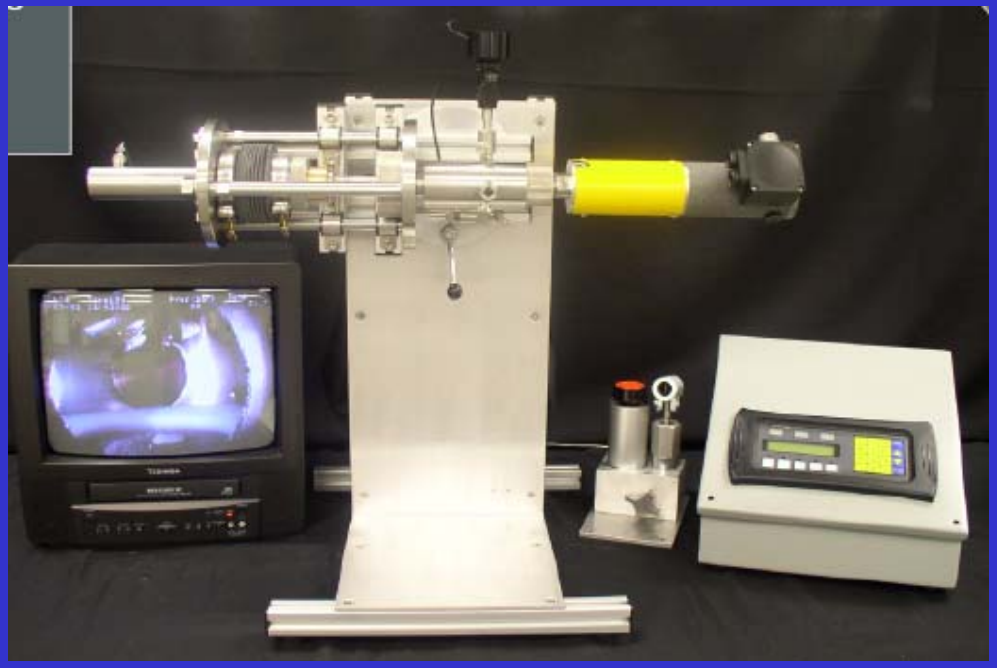


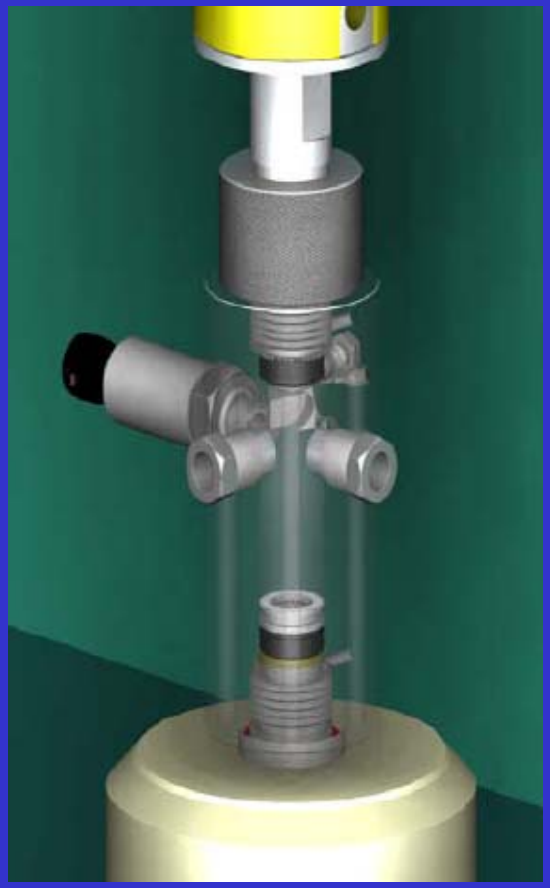
Bombas Pressurizadoras



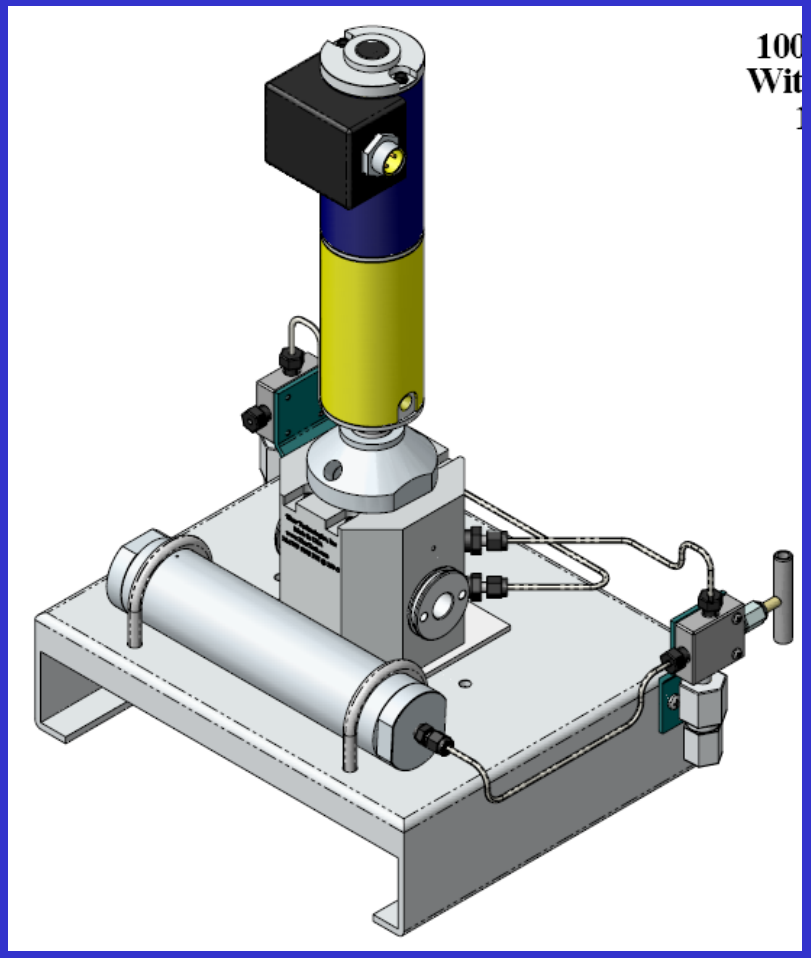


Monitor de Fase





Reatores de Alta Pressão



Extrator com FSC

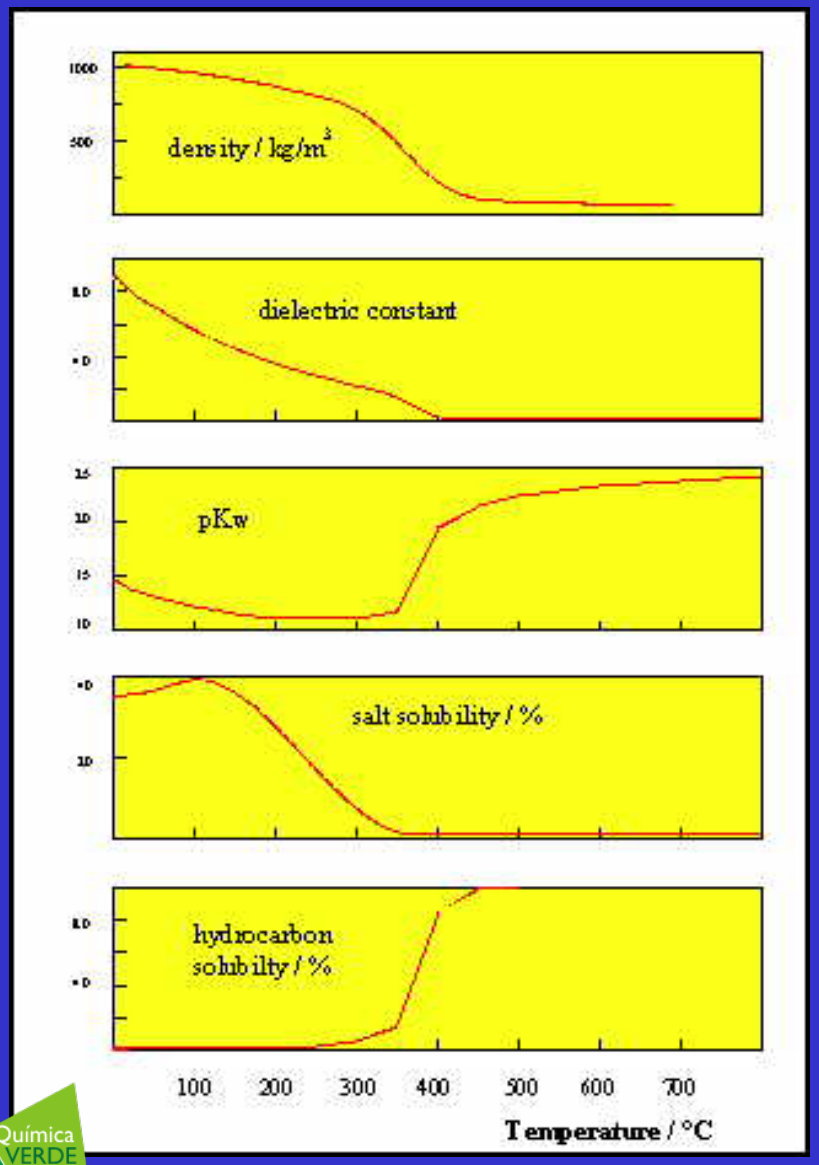
H_2O Supercrítica

Água Supercrítica

Substância	$P_{crítica}$ ***(bar)***	$T_{crítica}$ ***(K)***
água	221	647
etano	48,7	305,3
propano	42,5	369,8
xenônio	58	290
dióxido de carbono	73,8	304,2

Condições mais severas!

Água Supercrítica

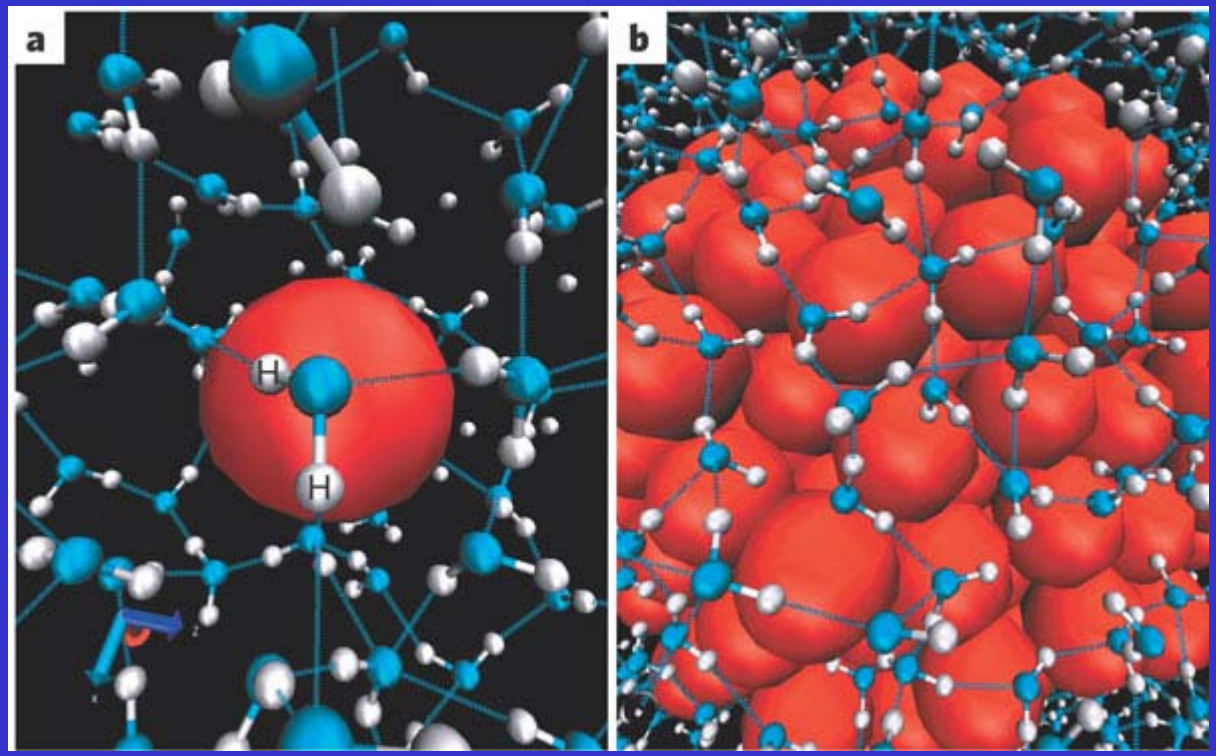


solubilidade reversa!

http://www.fzk.de/fzk/idcplg?IdcService=FZK&node=0989&lang=en

Efeito Hidrofóbico

Entropia!



D. Chandler, Nature 437, 640-647

Água Supercrítica

Oxidação em água supercrítica (SCWO)

Chama de Difusão
CH4+O2
(713K /1000 bar)

Alternativa “limpa” à incineração de poluentes persistentes (sem NOx)

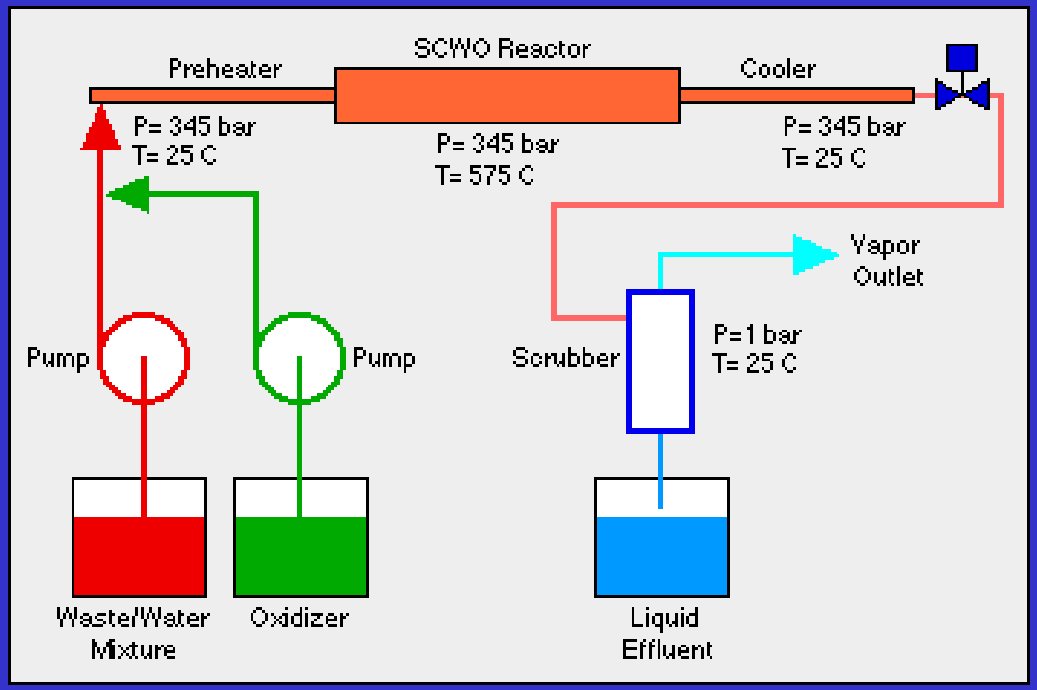
http://www.ipc.uni-karlsruhe.de/kom/124.php

Oxidação em Água Supercrítica (SCWO)

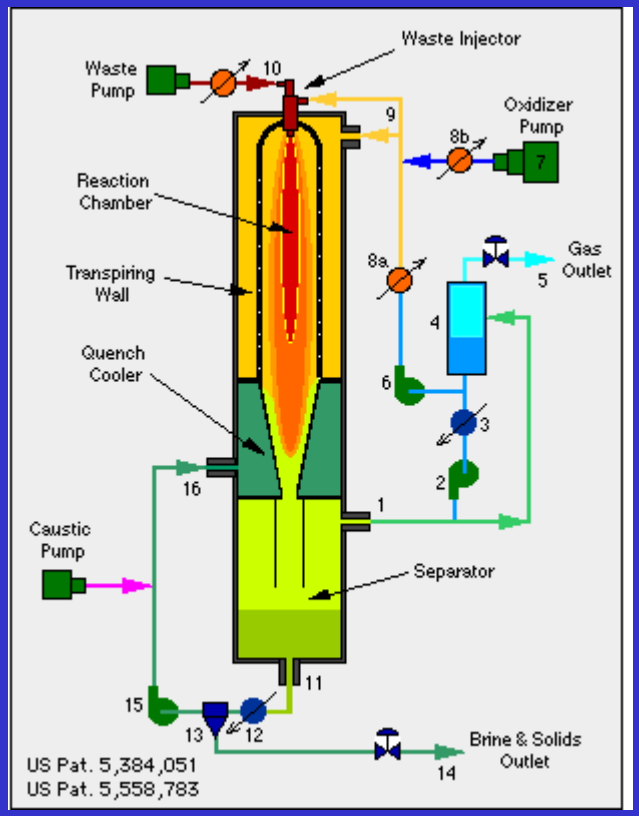
WASTE	SCWO REACTANTS		SCWO PRODUCTS
Cellulose	$C_6H_{10}O5 + 6O_2$	→	$6CO_2 + 5H_2O$
Methane	$CH_4 + 2O_2$	→	$CO_2 + 2H_2O$
Benzene	$C_6H6 + 7.5\ O_2$	→	$6\ CO_2 + 3\ H_2O$
Dioxin (PCDD)	$Cl_2-C_6H_2-O_2-C_6H_2-Cl_2 + 11\ O_2$	→	$12\ CO_2 + 4\ HCl$
Chloroform	$CHCl_3 + 0.5\ O_2 + H_2O$	→	$CO_2 + 3\ HCl$
TNT	$CH_3-C_6H_2-(NO_2)_3 + 5.25\ O_2$	→	$7\ CO_2 + 2.5\ H_2O + 1.5\ N_2$
Ferrous Chloride	$FeCl_2 + 0.25\ O_2 + H_2O$	→	$0.5\ Fe_2O_3 + 2\ HCl$
Nerve Agent HD	$Cl-C_2H_4-S-C_2H_4-Cl + 7\ O_2$	→	$4\ CO_2 + 2\ H_2O + 2\ HCl + H_2SO_4$

http://www.turbosynthesis.com/summitresearch/sumscw1.htm

Oxidação em Água Supercrítica (SCWO)



http://www.turbosynthesis.com/summitresearch/sumscw1.htm



http://www.turbosynthesis.com/summitresearch/sumscw4.htm

Muito obrigado
por sua
paciência e atenção!