Uma Catálise Alternativa Mais Sustentável: Ensinaamentos da Química Verde

>
Nuno Martins

A More Sustainable Alternative Catalysis: Lessons from Green Chemistry. Latest challenges regarding global sustainability require more proactive than reactive positioning decisions, which must arise from a conscious discussion of society, encouraged by (non-)governmental agencies, and promoted by governments/agencies. Recently, this discussion has also been promoted by the young population (environmental activism sparked by the “Greta effect”). Decision-making must be based on technological and scientific knowledge to fulfil its purpose. It is here that science, in particular Chemistry, plays a vital role. Training chemistry besides the pursue of technical skills excellence must also disseminate global and systemic conscious and must produce professional people with the ability to fit their knowledge towards current problems in favour of sustainability. This paper reveals the research rational behind an eco-friendly chemical process, focused on the manufacturing and handling of more efficient and safe products.

Os desafios atuais em torno da sustentabilidade global exigem a tomada de posições mais pró-ativas do que reativas, e devem surgir de uma discussão consciente da sociedade, incentivada por agências (não) governamentais e promovida por governos/agências. Recentemente, esta discussão tem sido também incitada pela população jovem (ativismo ambiental exacerbado pelo “efeito Greta”). As tomadas de decisão devem sustentar-se no conhecimento técnico-científico sob pena de não servir o seu propósito. É aqui que o papel da ciência, em especial a Química, é vital. A formação em Química para além da excelência técnica também deve transmitir uma consciência sistémica e global, produzindo profissionais capacitados para adaptar o conhecimento às novas exigências em prol da sustentabilidade. Este artigo revela o racional implícito à pesquisa de um processo químico alternativo, mais ambientalmente responsável, com foco no fabrico e utilização de substâncias mais eficazes e seguras.

A influência da produção química

A Química, na sua elementar ação transformadora, já parafraseada para a eternidade por Lavoisier “nada se cria, nada se perde, tudo se transforma”, é transversal ao encadeamento produtivo. É uma área do conhecimento universal que afeta a uma miríade de processos desde a escala do miligrama em laboratório (ou mesmo à escala molecular no meio intracelular), até à produção em massa à escala das quilotoneladas em complexos industriais.

A Química Industrial representa um papel preponderante na economia global. Movimenta um capital

anual na ordem dos cinco triliões de euros com a comercialização ininterrupta de mais de setenta mil compostos fabricados com as mais variadas aplicações [1].

O ciclo de produção, juntamente com outras atividades (fornecimento, vendas, distribuição), compõe uma cadeia de valor (conceito introduzido por Porter em 1985) [2] de um determinado produto químico comercialmente disponível. Foquemo-nos no valor que pode acrescer da conversão química de uma matéria-prima num produto acabado. O valor acrescentado deste último dependerá essencialmente do propósito

e qualidade da sua ação/aplicação, ou seja, que propriedades físico-químicas e/ou biológicas apresenta e que benefícios aportam para o seu consumidor.

Um caso concreto é a transformação de um hidrocarboneto, relativamente abundante (constituente do petróleo), que acarreta um baixo valor acrescentado quando comparado com as correspondentes espécies hidrocarbonadas oxigenadas, ou seja, que exibem grupos funcionais do tipo álcool, aldeído, cetona ou carboxilo (Esquema 1). A incorporação de átomos de oxigénio na estrutura química de um alcano, por exemplo, converte-o num composto contendo propriedades completamente diferentes do seu precursor. Em geral, este tipo de produtos oxigenados possui diversas aplicações, nomeadamente na área alimentar, cosmética, farmacêutica, de materiais, entre outras.

Produzir interessa sim, mas e o ambiente?

Historicamente, são reconhecidos os benefícios de vários compostos químicos, não admirando então a massificação da sua produção desde o arranque da era da revolução industrial (sécs. XVIII-XIX).

Contudo, a produção em massa de compostos sintéticos provocou um inerente aumento crescente da quantidade de subprodutos químicos sem valor, por simplesmente não terem aplicação vantajosa no seu estado corrente, e por isso mesmo, serem considerados como resíduos. O seu descarte indiscriminado e acumulação com efeitos prejudiciais revela um “lado negro” da Química. A pesada “fatura ambiental” da acentuada degradação dos ecossistemas não atenuou com a evolução dos tempos. Pelo contrário, a poluição ambiental agravou-se mais nos últimos dois séculos do que em mais de dez mil anos de civilização humana. A inconsciência ou fraco conhecimento (notoriamente expresso em matéria e aplicação de legislação ambiental no acondicionamento, transporte e descarte de resíduos tóxicos ou perigosos) resultou

no descontrolo da poluição mundial.

Consequentemente, desde o séc. XX que a qualidade e quantidade de recursos naturais, sobretudo hídrico e atmosférico, têm vindo a ficar comprometidas. A sinceridade do atual secretário-geral da Nações Unidas, António Guterres, que referiu que “A minha geração falhou na resposta à emergência climática” (Conferência Mundial de Ministros Responsáveis pela Juventude 2019), expressa a inépcia ecológica global [3]. A deterioração ambiental constante e em crescendo agouram a chegada, cada vez mais eminente, de uma crise ambiental de proporções inéditas.

A Química Verde é a resposta, que veio para ficar!

A necessidade de mudança em torno da questão da sustentabilidade, não só de índole ambiental, mas também de carácter social e económico, dir-se-ia tardio e inicialmente tímido, atinge agora um espectro mais abrangente e com maior poder de ação. São de salientar agendas internacionais, como o Programa de Atuação Responsável, criado pela *Canadian Chemical Producers Association* (1984), que visam o fabrico zeloso, a segurança do processo, e o transporte e comércio de produtos químicos, privilegiando a saúde pública e a integridade ambiental [4]. Outro exemplo, é o programa de “Rotas Sintéticas Alternativas para Prevenção de Poluição”, levado a cabo pela *Environmental Protection Agency* (1991), na ressaca da publicação da lei norte-americana de Prevenção à Poluição, através do financiamento de projetos de proteção ambiental em processos químicos [5]. Este incentivo à produção de químicos de modo ambientalmente responsável ganhou uma maior relevância em 1993 com a inclusão de outras temáticas relacionadas, tais como a utilização de produtos químicos mais seguros e solventes menos tóxicos para o ambiente. Com isto, o termo “Química Verde” começava a ganhar maior notoriedade, con-

quistando mais espaço junto da academia, transitando para a indústria e desencadeando o desenvolvimento de processos químicos alternativos mais sustentáveis.

Na verdade, a Química Verde tornava-se a partir daí mais do que um termo ou conceito, mas sim um modo de repensar holisticamente as reações químicas. O culminar deste fenómeno viria a expressar-se em 12 princípios básicos. Anastas e Warner resumiram a definição do então recente termo convencionado: “a Química Verde é a utilização de um conjunto de princípios que reduz ou elimina o uso ou a geração de substâncias perigosas na conceção, fabrico e aplicação de produtos químicos” [6].

A relevância e aceitação da Química Verde têm sido corroboradas pelo aumento significativo de citações desta expressão em publicações científicas e conferências, também reforçada nas ações do Ano Internacional da Química em 2011 [7].

Catalisando a mudança de paradigma...

Tornar um processo químico mais sustentável passa por tornar uma determinada reação química mais eficiente, isto é, maximizar a quantidade de produto desejado e, simultaneamente, reduzir a quantidade de subprodutos indesejáveis gerados (economia atómica, ou seja, a maior parte dos átomos dos reagentes transitam para a estrutura dos produtos desejados) [8]. Isto induz um menor consumo de matérias-primas e energia, compactando os gastos de produção. Esta dinâmica desencadeia um efeito dominó em termos de benefícios, isto é, reduz-se o tempo para lidar com o material, as operações tornam-se mais simples, há menor produção de resíduos e diminuem-se os custos com acondicionamento, tratamento, transporte, eliminação e mão-de-obra.

A obtenção de um ou mais produtos desejados pode ser mediada por agentes facilitadores de uma ou mais vias reacionais – os catalisadores. A catálise química tem como definição: “os processos nos quais a velocidade de reação química é aumentada pela interação entre reagentes e uma espécie externa, o catalisador, que é regenerado ao longo do processo e consegue atuar repetidamente” [9].

De facto, as virtudes da catálise possibilitam ganhos em duas frentes, nomeadamente a económica e a ecológica. Não é de estranhar que um dos 12 princípios fundamentais da Química Verde seja referente à catálise (n.º 9), fazendo jus à sua relevância na busca de processos químicos mais sustentáveis. Mundialmente, a Indústria Química fornece ao mercado cerca de 80% de produtos químicos obtidos com recurso a catalisadores, com a preparação anual de cerca de 70 kton de catalisadores contendo metais de transição e/ou refratários [10].

Oxifuncionalização catalítica: uma alternativa mais sustentável a um processo industrial

Os catalisadores baseados em metais de transição são comuns em diversos processos catalíticos industriais. Por exemplo, o designado processo AMOCO gira em torno da oxidação de alcanos catalisada por um composto de cobalto. A interação entre o par $\text{Co}^{\text{II}}/\text{Co}^{\text{III}}$ e agentes peroxidados originam espécies radicalares que por sua vez desencadeiam a reação com o O_2 . Este processo industrial convencional é utilizado na produção dos precursores ciclo-hexanol e ciclo-hexanona a partir do ciclo-hexano. Isto tudo para satisfazer o mercado da procura do *nylon*, no qual só a empresa Dupont é responsável pelo fabrico de várias megatoneladas por ano [11,12]. No entanto, este processo requer condições operacionais drásticas com temperaturas elevadas ($> 150\text{ }^\circ\text{C}$). Além disso, devido ao seu reduzido carácter seletivo, a conversão de produtos oxigenados é mantida entre 3 e 8% de modo a obter uma ordem de seletividade razoável ($\sim 85\%$) [11,13]. Este facto é ilustrativo da necessidade da implementação de novos processos mais económicos e ambientalmente responsáveis em alternativa aos processos convencionais industriais existentes. Daqui partiu a motivação do projeto de investigação para desenvolver um sistema alternativo para a oxidação de cicloalcanos (Esquema 2).

Esquema 2 – Processo industrial convencional e o processo alternativo proposto no projeto de investigação de produção de ciclo-hexanona e ciclo-hexanol a partir do ciclo-hexano.

A utilização de reagentes como o oxigénio atmosférico e o peróxido de hidrogénio (H_2O_2), conduzindo à formação de subprodutos como O_2 e H_2O , demonstra uma tentativa válida quanto à procura de um processo mais ecológico. No mesmo sentido, a exclusão à partida da utilização de solventes orgânicos evita o manuseamento e tratamento de efluentes. Além disso, o aquecimento a baixa potência por radiação micro-ondas poderá originar efeitos sinérgicos, provocados pelo efeito do aquecimento localizado.

Selecionando o catalisador...

A conceção dos catalisadores foi inspirada nos metais da primeira série de transição (Mn, Fe, Co, Ni, Cu e Zn), embora estes estejam aquém da *performance* dos catalisadores baseados em metais nobres, como a platina, por exemplo, porém menos abundantes e mais dispendiosos. Assumiu-se que a seleção do catalisador deve considerar o próprio método de síntese dos mesmos. Este deve procurar igualmente atender aos princípios da Química Verde. O que adiantaria uma tecnologia aparentemente “verde” se fosse precedida de um processo de obtenção de um agente químico (neste caso o catalisador) por um processo pouco sustentável?

Descobriu-se ao longo da investigação que um catalisador heterogéneo (diferente fase dos constituintes do meio reacional), neste caso sólido, faria mais sentido, pela facilidade da sua separação no final da reação e possibilidade da sua reutilização em reações futuras. Para tal, selecionou-se um material inerte (que não participa na reação química e é resistente às suas condições) para servir de suporte ao catalisador propriamente dito. A magnetite (Fe_3O_4) revelou-se um bom candidato para o efeito, em virtude da sua robustez química, mecânica e térmica, além da simplicidade do protocolo de preparação, através do uso

de reagentes de baixo custo e produção de poucos subprodutos. Acresce a sua versatilidade, relacionada com a suscetibilidade de modulação da superfície do material, como por exemplo a adição de revestimentos de natureza e camadas diferentes (Esquema 3) [14-16].

Adotou-se um método de preparação que reduzisse ao máximo o tamanho das partículas, aumentando a área superficial por massa de material, minimizando também os problemas associados a fenómenos de transferência de massa e tempo de contacto na mistura reacional. *A priori*, reduzir a granulometria das nanopartículas magnéticas (NPMs) representaria uma desvantagem quanto à sua separação da mistura reacional, porém o seu poder de magnetização permitiria uma remoção facilitada com recurso a um simples íman (Figura 1) [14-16].

Figura 1 - Manipulação de NPM Fe_3O_4 @EDTA- Cu^{2+} com recurso a um íman.

Procurando a melhor *performance*...

Entre os vários tipos de pré-catalisadores preparados contendo o núcleo magnético, houve uma série que se destacou: as NPMs com o revestimento de sílica e iões Mn(II) (Fe_3O_4 @ SiO_2 - Mn^{2+}) (Figura 2). Esta série revelou-se particularmente seletiva na conversão por peroxidação do ciclo-hexano em ciclo-hexanol e ciclo-hexanona, com um rendimento global até

24%, cerca de quatro vezes superior ao reportado pelo processo industrial (Figura 3). Estas NPMs foram reutilizadas em mais de cinco reações sucessivas com uma perda de atividade insignificante ao longo das várias reutilizações [17].

Figura 2 - Mapeamento por microscopia de varrimento eletrônico de $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2\text{-Mn}^{2+}$: a) micrografia bruta, b) micrografia com a sobreposição de detecção do elemento manganês.

Figura 3 - Oxidação do ciclo-hexano catalisado por NPM $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2\text{-Mn}^{2+}$. Condições: catalisador (30 mg), substrato ($2,5\text{ mmol}$), H_2O_2 30% sol. aq. ($5,0\text{ mmol}$), $80\text{ }^\circ\text{C}$ (MW 10 W).

Futuro incerto, mas, pelo menos, mais “verde”

A Química Verde afirma-se como uma mudança de mentalidade da prática química. Esta induz-nos a sair da zona de conforto e ir além de tecnologias e matérias-primas convencionais.

Neste projeto, a inovação em catálise consistiu na forma disruptiva de combinar diferentes técnicas conhecidas, como o eletromagnetismo e ferramentas da nanotecnologia, sendo o mais fiel possível aos princípios da Química Verde para gerar uma solução potencialmente sinérgica. As características do sistema catalítico estudado: (i) protocolo ecológico simples; ii) uso de reagentes de custo reduzido e sem recurso a solventes orgânicos; iii) aquecimento de baixa energia usando micro-ondas; iv) separação magnética prática; e v) estabilidade e reutilização do precursor catalítico, constituem um contributo válido com vista à afirmação de processos químicos mais sustentáveis.

Desejam-se mais e maiores descobertas, numa contribuição plural de todos, para que esse todo seja mais do que a simples soma das partes. Que faça parte dum processo contínuo de melhorias a fim de transformar e capitalizar os riscos em oportunidades mais “verdes”.

Agradecimentos

Agradeço aos orientadores K. Mahmudov, L. M. D. R. S. Martins e A. J. L. Pombeiro, bem como o financiamento da Fundação para a Ciência e a Tecnologia (FCT) através de um bolsa de doutoramento (SFRH/BD/52371/2013).

Referências

- [1] Oxford economics website, oxfordeconomics.com/recent-releases/the-global-chemical-industry-catalyzing-growth-and-addressing-our-world-sustainability-challenges (acedido em 15/03/2020).
- [2] M. E. Porter, *The Competitive Advantage: Creating and Sustaining Superior Performance*. NY: Free Press, **1985**.
- [3] Jornal Público on-line, publico.pt/2019/06/23/sociedade/noticia/antonio-guterres-geracao-falhou-resposta-emergencia-climatica-1877392 (acedido em 14/03/2020).
- [4] AIChE, Canada's Chemical Industry: Evolving with the Times, [aiche.org/resources/publications/cep/2019/october/canadas-chemical-industry-evolving-times](https://www.aiche.org/resources/publications/cep/2019/october/canadas-chemical-industry-evolving-times) (acedido em 14/03/2020).
- [5] EPA, The Effects on Industry of Environmental Protection Regulations (1991), [epa.gov/environmental-economics/effects-industry-environmental-protection-regulations-1991](https://www.epa.gov/environmental-economics/effects-industry-environmental-protection-regulations-1991) (acedido em 15/03/2020).
- [6] P. T. Anastas, J. Warner, "Green Chemistry: Theory and Practice", Oxford University Press: Oxford, **1998**.
- [7] UN website, un.org/en/events/chemistry2011 (acedido em 14/03/2020).
- [8] R. A. Sheldon, *Chem. Tech.* **1994**, 24, 38-47. Disponível em: ostl.gov/biblio/7109196.
- [9] IUPAC Compendium of Chemical Terminology, Electronic version by S. J. Chalk, goldbook.iupac.org/C00876.html (acedido em 26/01/2020).
- [10] I. Gaballah, M. Djona, J. C. Mugica, R. Solozobal, *Res. Conserv. Rec.* **1994**, 10, 87-96. DOI: 10.1016/0921-3449(94)90041-8.
- [11] G. Duca, "Homogeneous Catalysis with Metal Complexes in the Chemical Industry and Foodstuffs Chemistry, Homogeneous Catalysis with Metal Complexes: Fundamentals and Applications," Springer Berlin Heidelberg, Berlin, Heidelberg, **2012**, pp. 423-465.
- [12] M. Costas, K. Chen, L. Que Jr, *Coord. Chem. Rev.* **2000**, 200-202, 517-544. DOI: 10.1016/S0010-8545(00)00320-9.
- [13] P. V. Saji, C. Ratnasamy, S. Gopinathan, US Patent 6,392,093B1, **2002**.
- [14] N. M. R. Martins, L. M. D. R. S. Martins, C. O. Amorim, V. S. Amaral, A. J. L. Pombeiro, *Catalysts* **2017**, 7, 222. DOI: 10.3390/catal7070222.
- [15] N. M. R. Martins, L. M. D. R. S. Martins, C. O. Amorim, V. S. Amaral, A. J. L. Pombeiro, *Catalysts* **2017**, 7, 335. DOI: 10.3390/catal7110335.
- [16] N. M. R. Martins, A. J. L. Pombeiro, L. M. D. R. S. Martins, *Cat. Comm.* **2018**, 116, 10-15. DOI: 10.1016/j.catcom.2018.08.002.
- [17] N. M. R. Martins, A. J. L. Pombeiro, L. M. D. R. S. Martins, *Cat. Comm.* **2019**, 125, 15-20. DOI: 10.1016/j.catcom.2019.03.015.

>

Nuno Martins

Centro de Química Estrutural, Instituto Superior Técnico, Universidade de Lisboa. Desenvolveu o seu projeto de doutoramento em Engenharia Química (Programa CATSUS) no Centro de Química Estrutural do Instituto Superior Técnico,

Universidade de Lisboa. Atualmente, desempenha funções de gestor de laboratório e engenheiro de processo em I&D e produção industrial na Solvay Portugal. nuno.martins@solvay.com
ORCID.org/0000-0001-7787-6041