

FACULDADE CAMPO LIMPO PAULISTA  
BACHARELADO EM QUÍMICA

Trabalho de Conclusão de Curso

Evelen de Abreu Lutke - 7687

Prof. Dra. Alba Denise de Queiroz Ferreira

**Química Verde no cotidiano: a busca por  
produtos em aerossol domésticos mais  
sustentáveis**

Evelen de Abreu Lutke

**Química Verde no cotidiano: a busca por produtos em aerossol domésticos mais sustentáveis**

Trabalho de conclusão de curso apresentado à Faculdade de Campo Limpo Paulista para conclusão do curso de Bacharelado em Química sob orientação da Prof. Dra. Alba Denise de Queiroz Ferreira.

Dedico este trabalho aos meus pais,  
Rômulo Stier Lutke e Diana M. de Abreu Lutke  
e ao meu irmão Michel de Abreu Lutke.

## **AGRADECIMENTOS**

Á Deus por me dar saúde, sabedoria e paciência para concluir este trabalho;

À minha família, pelo amor, apoio e incentivo para a minha formação;

Á todos os professores que fazem ou fizeram parte do corpo docente do curso de Química Bacharelado da Faculdade de Campo Limpo Paulista, especialmente a minha orientadora Alba Denise por sua atenção e compreensão, e a coordenadora do curso Lisete Fisher por sua dedicação ao curso;

E a todos que, de alguma forma, contribuíram para minha formação e o desenvolvimento deste trabalho.

## RESUMO

### **Química Verde no cotidiano: a busca por produtos em aerossol domésticos mais sustentáveis**

Neste trabalho são apresentados exemplos de produtos que são utilizados no cotidiano que contem propelentes e os métodos de recuperação e reuso dos materiais usados na lata do aerossol. A ênfase deste estudo é a identificação da real contribuição que os produtos em aerossol possuem em relação aos danos causados ao meio ambiente e como a busca da solução dos problemas ambientais contribui para o desenvolvimento da química verde, sendo que para tornar os produtos em aerossóis verdes é necessário que todo o ciclo de vida seja avaliado. A importância da problemática do consumo de  $O_3$  na reação com propelentes clorofluorcarbonetos (CFCs) usados em aerossóis para a sociedade rendeu o Prêmio Nobel de Química de 1995. No entanto, a substituição dos propelentes que destroem a camada de ozônio resultou em outro problema ambiental, pois as substâncias alternativas, por exemplo, os HCFCs (hidroclorofluorcarbonetos), possuem um elevado potencial de aquecimento global. Este trabalho ilustra os desafios encontrados na busca por aerossóis domésticos adequados à química verde.

Palavras-chave: aerossol doméstico, propelente, química verde, CFCs, Camada de Ozônio, Efeito Estufa.

## **ABSTRACT**

### **Green chemistry in everyday life: searching for domestic aerosol products more sustainable**

In this work are presented example of propellants containing products that are used in everyday life and the methods used for the recuperation and reuse of the aerosol spray can. The emphasis of this study is on the identification of the real contribution of the aerosols for the environment damage and how the search to solve these problems can lead to the development of green chemistry.

In order to make greener aerosol products is necessary that all the life cycle must be evaluated. The importance of the consumption of O<sub>3</sub> in the reaction with chlorofluorocarbons (CFCs) propellants rendered the Nobel Prize of Chemistry in 1995 However, the substitution of propellants that destroy the ozone layer for alternative substances, for example, HCFCs (hydrochlorofluorocarbons), resulted in other environmental problem, since these substitutes have a higher global warming potential (GWP). This work illustrates the challengers faced during the search for domestic aerosol products used in the everyday life and that are adequate for green chemistry.

Key words: domestic aerosol, propellants, green chemistry, CFCs, ozone layer, greenhouse effect.

## SUMÁRIO

Lista de tabelas.....	9
Lista de figuras.....	10
Introdução.....	11
Justificativa.....	12
Objetivos.....	13
<b>CAPÍTULO 1 – CONSIDERAÇÕES QUÍMICAS SOBRE O AEROSSOL.....</b>	<b>14</b>
1.1 – Aerossol.....	14
1.1.2- Classificação do aerossol.....	14
1.1.2.1- Fases dos aerossóis.....	15
1.1.2.2- Produtos não- medicinais.....	16
1.1.2.3-Produtos medicinais.....	16
1.1.3- A embalagem.....	17
1.1.3.1- Os principais componentes químicos.....	21
1.1.3.2- Propulsores.....	22
1.1.3.3- Classificação e propriedades dos propulsores.....	22
1.1.3.3.1- Gases comprimidos.....	22
1.1.3.3.2- Gases liquefeitos.....	23
1.2- Conceitos físicos- químicos envolvidos no sistema de aerossol.....	27
1.2.1- Cálculo da pressão de vapor.....	28
1.3- Contextos históricos do aerossol.....	30
<b>CAPÍTULO 2 – O IMPACTO DA PROBLEMÁTICA AMBIENTAL E TOXICOLÓGICA DOS PROPELENTES.....</b>	<b>33</b>
2.1- Protocolo de Montreal.....	33
2.2 - O ozônio.....	34
2.2.1- O buraco da camada de ozônio.....	35
2.2.2 Fluorocarbonos.....	35
2.2.3 – Oxido nitroso.....	37
2.2.4 O efeito estufa.....	37
2.2.5 – Efeitos causados pela destruição do ozônio.....	39
2.2.5.1 No ecossistema.....	39

2.2.5.2. Na saúde humana.....	40
2.2.6- Destruição interligada.....	41
2.2.7- Potenciais toxicológicos dos propelentes.....	42
CAPÍTULO 3 – EM BUSCA DE AEROSSÓIS COM PERFIL MAIS VERDE.....	46
3.1 - As origens dos princípios da química verde e as suas implicações para os produtos em aerossóis.....	46
3.2- Características básicas para produzir um aerossol sustentável.....	49
3.3 Os desafios de produzir propulsores verdes.....	51
3.4 Substitutos.....	52
3.5- Propulsores de aerossóis mais verdes.....	53
CAPÍTULO 4 – AÇÕES PARA REDUÇÃO DO IMPACTO AMBIENTAL CAUSADO POR AEROSSÓIS DOMÉSTICOS.....	57
4.1 Práticas sustentáveis aplicadas no setor do aerossol.....	57
4.2 Metodologias para estimativa de emissões.....	59
4.2.1 Amostragem (Time- Weighted averages).....	60
4.2.2 Determinações de concentrações.....	60
4.3 Aplicação da abordagem dos 3Rs no setor de envase de aerossóis.....	61
4.3.1 Recuperação de energia.....	62
4.3.2 Reciclagem.....	62
4.3.3 Reutilização.....	63
Considerações finais.....	64
Referências bibliográficas.....	66



## LISTA DE TABELAS

Tabela 1: Comparação de algumas propriedades básicas de aerossóis para ambientes e para superfícies.....	20
Tabela 2: Classes Básicas de propulsores.....	22
Tabela 3: Propriedades de propelentes de gases comprimidos.....	23
Tabela 4: Propriedades dos propulsores clorofluorcarbonados.....	25
Tabela 5: Propriedades dos propulsores hidroclorofluorcarbonados e hidrofluorcarbonados.....	26
Tabela 6: Propriedades dos propulsores hidrocarbonetos e do dimetil éter.....	26
Tabela 7: Marcos históricos do aerossol.....	32
Tabela 8: Gases do Efeito Estufa na atmosfera terrestre.....	39
Tabela 9: Perfil toxicológico de propelentes de aerossóis domésticos.....	45
Tabela 10: Comparação do tamanho médio das partículas (em Microns).....	51
Tabela 11: Propriedades de alguns CFCs e substituições possíveis.....	53
Tabela 12: Propriedades ambientais de alguns propelentes.....	55
Tabela 13: Substâncias destruidoras do ozônio mais utilizadas e seus substitutos.....	56

## LISTA DE FIGURAS

Figura 1: Alumínio puro (a), Fundos e topos (b), Folha de flandres (c), vasilhame (d).....	17
Figura 2: Válvula macho (a), Válvula fêmea (b) Válvula Bag-on-valve (c).....	18
Figura 3: Tampas (a), atenuadores de spray (b), agitadores (c).....	18
Figura 4: Representação de um sistema de aerossol.....	19
Figura 5: Exemplos de produtos de aerossóis domésticos.....	19
Figura 6: Os principais fenômenos que ocorrem em um sistema de aerossol.....	20
Figura 7: Exemplos de estruturas de propulsores clorofluorocarbonados (CFC).....	24
Figura 8: Exemplos de estruturas de propulsores hidroclorofluorocarbonos (HCFC) e hidrofluorocarbonos (HFC).....	25
Figura 9: A distribuição do O <sub>3</sub> nas diferentes regiões do ambiente atmosférico.....	34
Figura 10: Esquema do processo do Efeito Estufa.....	38
Figura 11: Produção de substâncias destruidoras do ozônio.....	40
Figura 12: Consumo de substâncias destruidoras de ozônio.....	41
Figura 13: Oxido Nitroso: o Principal culpado depois de 2010.....	41
Figura 14: Representação esquemática dos 12 princípios da química verde.....	48
Figura 15: A evolução da problemática dos propelentes halogenados.....	57
Figura 16: Processo de tratamento de aerossol.....	63

## INTRODUÇÃO

A utilização de produtos sustentáveis de uso cotidiano está sendo cada vez mais o foco de discussões multidisciplinares, pois a melhoria da qualidade de vida através da redução da emissão de poluentes intencionais é prioridade para o desenvolvimento sustentável.

Os produtos domésticos a base de aerossóis começaram a ser comercializados em larga escala desde a década de 40 (FEA, 2012). A problemática dos propelentes clorofluorocarbonetos (CFCs) presentes nas formulações de aerossóis começou a ser reconhecida 20 anos depois do consumo. O trabalho que mudou a perspectiva desses produtos foi a investigação de Molina e Rowland iniciada na década de 70 sobre a interação química entre os propelentes CFCs e a camada de ozônio ( $O_3$ ), sendo estes pesquisadores agraciados com o Prêmio Nobel de Química em 1995 (ROCHA-FILHO, 1995).

Dentro da abordagem da química verde iniciada na década de 1990 existe a busca por alternativas para reduzir ou eliminar a poluição seguindo os 12 princípios que se aplicam ao longo do ciclo de vida de um produto ou processo (ANASTAS & WARNER, 1998). O dilema encontrado dentro desta temática de substituição dos CFCs e outros propelentes que degradam a camada de  $O_3$  é que a substituição favorece o aumento do aquecimento global. Foi verificado que as moléculas que não reagem com o  $O_3$  são gases estufas com potencial de aquecimento global (GWP) mais severo que os CFCs.

Embora seja importante desenvolver produtos e técnicas de produção que sigam os princípios da química verde, este trabalho exemplifica que este caminho para o setor de aerossóis é repleto de desafios e dilemas. No entanto, a melhoria do perfil verde não está limitada somente a troca propelentes, mas também na natureza da embalagem. Os avanços tecnológicos para aerossóis mais verdes inclui a mudança da embalagem, como adicionar carbono ativo (de fontes renováveis) na parede da embalagem para poder usar  $CO_2$  como propelente (RYAN, 2007).

## JUSTIFICATIVA

A questão da preservação do meio ambiente é atualmente um dos assuntos mais divulgados e comentados pela mídia e pelos pesquisadores. Diante disso, fica evidenciado a atualidade deste tema e a importância em conhecer alguns dos aspectos principais do aerossol que promovem o avanço da química moderna.

A química verde é aplicada na maioria dos processos químicos industriais, portanto a destruição gradativa do meio ambiente causada pela exploração de recursos não renováveis e por resíduos industriais exigem que processos sejam continuamente aprimorados. Portanto, apesar dos aerossóis representarem uma pequena parte dos danos causados ao meio ambiente é importante demonstrar a sua contribuição dentro do contexto da química sustentável, aliada às estratégias para recuperação dos materiais envolvidos no processo de fabricação, sugerindo desta forma que produtos utilizados no cotidiano são importantes para a melhoria da qualidade de vida.

O interesse por desenvolver o trabalho de conclusão de curso sobre este tema foi despertado no local de trabalho, e durante o curso de graduação em química foi possível compreender que muitos dos fundamentos da química estudados estão envolvidos nos processos de fabricação de produtos que são utilizados no dia a dia. Foi possível verificar também, quão abrangentes são as aplicações dos aerossóis e mesmo sendo foco de intensivas pesquisas, observa-se que a busca contínua pela compreensão dos propelentes utilizados por esses produtos tem contribuído cada vez mais para o desenvolvimento da química verde. Esse fato gerou o estímulo para se divulgar algumas considerações em nível acadêmico sobre produtos rotineiros como o aerossol a fim de poder promover o interesse pelo assunto e criar mais estímulo às pesquisas para que novos métodos de produção e recuperação do aerossol estejam sempre em desenvolvimento.

## **OBJETIVO GERAL**

### **GERAL**

Estudar os problemas causados ao meio ambiente provocados por produtos rotineiros, tendo como exemplo os que utilizam propelentes e demonstrar métodos de recuperação dos materiais utilizados no processo de fabricação desses produtos após o uso.

### **OBJETIVOS ESPECÍFICOS**

- Conhecer as diferentes partes e funções de um pacote de aerossol;
- Descrever as vantagens e limitações de diferentes tipos de propelentes;
- Demonstrar os impactos provocados pelo aerossol no meio ambiente e na sociedade;
- Identificar os princípios da química verde que estão relacionados com os produtos em aerossol;
- Discutir a viabilidade da recuperação dos materiais usados no processo de fabricação do aerossol;
- Divulgar os desafios para o desenvolvimento de aerossóis domésticos mais verdes.

# 1 – CONSIDERAÇÕES QUÍMICAS SOBRE O AEROSSOL

## 1.1- AEROSSOL

Aerossol é a denominação dada a um sistema que consiste em uma embalagem, normalmente metálica, pressurizada, contendo uma mistura de um produto (desodorante, tinta, inseticida, medicamento, etc.) e um gás propelente. Essa embalagem contém uma válvula que ao ser pressionada libera a mistura de produto e propelente sob a forma de um spray com o nome técnico de aerossol (dispersão de partículas em um meio). Têm como princípio de funcionamento o fato de serem produtos de autopropulsão, tendo como propelente, que é o “motor” do aerossol, um gás liquefeito ou um gás comprimido (CETESB, 2011).

Atualmente existem diversas organizações nacionais como a ABAS (Associação Brasileira de aerossóis e saneantes domissanitários) e internacionais como, por exemplo, a organização científica CAPCO (Conselho de consumidores de Produtos em Aerossol). De acordo com esta organização, que cita Colin Westley, o aerossol pode ser definido da seguinte forma (CAPCO, 2012): *“Um pacote integrado pronto para o uso incorporando uma válvula e um produto que é dispensado pela pressão de pré-armazenados de forma controlada quando a válvula é operada”*.

O aerossol é um produto que é amplamente utilizado no nosso cotidiano, porém, o produto em si e os processos químicos relacionados a ele não totalmente conhecidos por boa parte da sociedade. Portanto, no tópico a seguir é apresentada uma classificação desses produtos, e nos tópicos subsequentes serão definidos os termos e conceitos básicos para auxiliar na compreensão sobre os componentes de um aerossol e os conceitos físicos e químicos envolvidos dentro desse sistema.

### 1.1.2- CLASSIFICAÇÃO DO AEROSSOL

Os aerossóis podem ser classificados em quatro grupos principais dependendo da aplicação e do estado de seus componentes. Os produtos de limpeza, cosméticos e os de combate a insetos são os mais populares, porém muitos produtos farmacêuticos são formulados para uso na forma de partículas pulverizadas. Neste caso a elaboração da

composição para encontrar um propelente atóxico adequado é essencial, pois influenciará na dose desejada do ativo que estará contida nas partículas. Com respeito às fases presentes na formulação, os componentes podem ser homogêneos ou heterogêneos, como será descrito a seguir.

### **1.1.2.1 FASES DOS AEROSSOIS**

Quando os componentes são mutuamente solúveis e formam um sistema de duas fases: uma fase líquida homogênea em equilíbrio e uma fase de vapor, sendo que a principal vantagem desses produtos é que não precisam ser agitados antes de serem usados. (NOLASCO, 2010).

Caso os componentes não sejam mutuamente solúveis, pode ocorrer a formação de sistema trifásico (heterogêneo) como, por exemplo, em produtos que utilizam propulsores à base de hidrocarbonetos os quais são constituídos de duas fases líquidas e uma de vapor. Em um sistema de três fases, os ingredientes ativos estão presentes na fase aquosa, com o propulsor de hidrocarboneto na parte superior do recipiente e parte desse propulsor se vaporiza preenchendo o espaço restante. A pressão do recipiente obtido, então, se aproximam muito da pressão de vapor do propulsor, sendo que a descarga dessa pressão obtida é feita através de uma válvula apropriada para cada tipo de produto, sendo necessário o ato de agitar o recipiente para poder dispersar o propulsor no concentrado. (DIVERSIFIED CPC, 2010; NOLASCO, 2010).

O outro sistema é o de emulsão, o qual é formado por uma fase líquida finamente dispersa em outra fase sem nenhum limite definido entre elas. O líquido disperso também é chamado de fase discreta e a outra fase de fase contínua. Sistemas de emulsão podem ser à base de óleo em água ou vice-versa, dependendo se o óleo ou a água constitui a fase discreta. Um tensoativo é geralmente adicionado à solução para formar uma emulsão estável, que pode ser facilmente descartado junto com a emulsão. Dependendo do tipo de emulsão em um sistema à base de hidrocarbonetos de gás liquefeito, o propulsor pode constituir a fase interna ou externa na descarga do recipiente. Se o propulsor constituir a fase interna do sistema, então ele irá vaporizar e passar através da formulação de emulsão escapando para a atmosfera, o que resulta na formação de uma espuma. Quando o propulsor está presente no exterior do sistema, ele escapa diretamente para a atmosfera, deixando atrás gotículas da formulação, que formam o spray. (DIVERSIFIED CPC, 2010).

Para produzir uma pulverização, o propulsor deve ter uma energia dispersiva suficiente para ultrapassar a tensão superficial da mistura líquida, mais as forças de coesão e adesão, sendo que esta energia está geralmente relacionada com a compressão e o peso molecular do propulsor, portanto propulsores menores geralmente apresentam melhor dispersão. Quando o propulsor é o  $N_2(g)$ , praticamente não há nenhuma solubilidade em líquidos, há apenas um fluxo “líquido-água”. Este fluxo de líquido produzido por  $N_2$ , ar comprimido ou gases similares produzem pulverizações com partículas grandes através do uso de uma válvula equipada com atuador mecânico. (DIVERSIFIED CPC, 2009).

### **1.1.2.2 - PRODUTOS NÃO- MEDICINAIS**

São destinados para higiene pessoal, *spray* para cabelo, perfumes, produtos domésticos, inseticidas, produtos automotivos, produtos industriais, tintas entre outros. O uso de CFC nesses produtos foi proibido em 1988, de acordo com a legislação brasileira, antes mesmo que o Brasil adotasse o Protocolo de Montreal. Os propelentes mais usados para substituir essas misturas de CFC-12, CFC-12/11 e CFC-12/114 são os hidrocarbonetos (misturas de butano/propano), mas outras opções também adotadas são o éter metílico comprimido e os gases dissolvidos (nitrogênio e dióxido de carbono). (CETESB,2011).

Segundo um estudo da CETESB, o *Programa Brasileiro de Eliminação da Produção e Consumo de Substâncias que Destroem a Camada de Ozônio* de 1994, concluiu-se que a partir do período de 1989 não houve mais emissão de CFCs em aerossóis não-medicinais.

### **1.1.2.3 - PRODUTOS MEDICINAIS**

São predominantemente produtos broncos dilatadores para o tratamento de asma e doenças pulmonares obstrutivas crônicas, comercializados como inaladores dosimetrados. Por serem de “usos essenciais” esses produtos foram isentados da legislação de 1988 para permitir o uso de substâncias destruidoras da camada de ozônio (SDOs) em aplicações onde até o momento não havia tecnologia alternativa disponível. Dessa forma, o consumo de CFCs restante, pós 1989, no setor de aerossóis se destinou à fabricação de inaladores MDIs, sendo que os CFCs usados foram CFC-11 e CFC-12. Esse consumo continua, mas além da



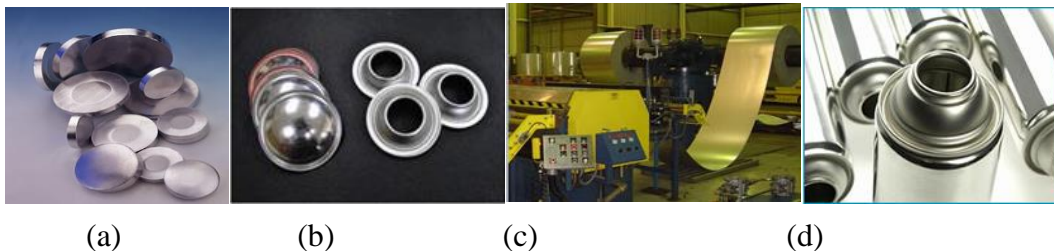
modificação das embalagens dosimetradas, o HFC-134a tem substituído os CFCs (CETESB,2011).

### 1.1.3- A EMBALAGEM

O material utilizado na fabricação do recipiente do aerossol deve atender diversas exigências sendo as principais delas seria: ser rígido, leve, hermético, compatível com o produto e econômico (PEREYRA, 2010).

Os vasilhames de aerossol podem ser feitos de aço recoberto com estanho (formado por três peças cilíndricas soldadas entre si), recipientes de alumínio, vidro, plástico ou aço inoxidável, todos eles em uma grande variedade de tamanhos e formas (Figura 1). (NOLASCO, 2010).

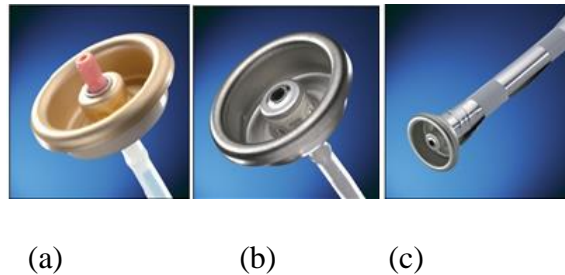
Em alguns casos, utilizam-se revestimentos internos à base de verniz epóxico, fenólico, acrílico e vinílico com o objetivo de evitar hidrólise interna (principalmente em produtos à base de água ou com solventes com um alto nível de umidade), e revestimentos na parte externa à base de esmaltes em tons dourados ou branco (NOLASCO, 2010; ISLAS, 2009).



**Figura 1:** Alumínio puro (a), Fundos e tops (b), Folha de flandres (c), vasilhame (d).

Fonte: EXAL, AERO-PACK, CIA. METALIC, BALL AMERICAS, 2012.

A válvula tem como função ser o meio de saída do líquido e manter o hermético recipiente limpo e higiênico regulando o fluxo do produto durante o uso, consistindo em um sistema composto por: copela ou prato, haste, envoltório, mola, corpo e tubo pescante (NOLASCO, 2010; FEA, 2012).



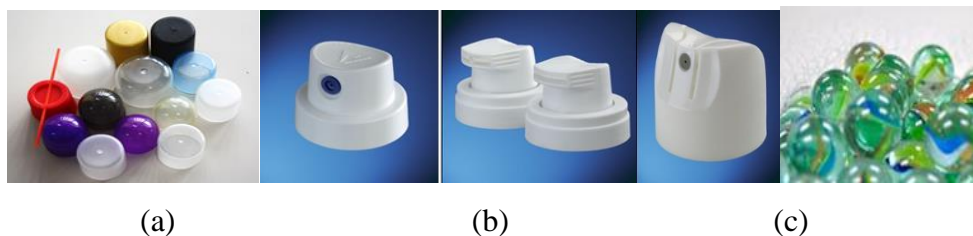
**Figura 2:** Válvula macho (a), Válvula fêmea (b) Válvula Bag-on-valve (c).

Fonte: LINDAL, 2012.

O atuador tem a função de pressionar a pressão interna exercida pelo propelente impulsionando a saída do líquido através do tubo pescante da válvula e o padrão de descarga é regulado precisamente pela mesma pressão exercida pelo gás e pelo tamanho do orifício do atuador. O atuador também exerce a função de controle da quantidade de produto que será expelida, tal como a sua forma, ângulo e a finura do produto spray. (NOLASCO, 2010; FEA, 2012)

A tampa funciona tanto como um selo que mantém o produto contido até que ele seja utilizado, como também possui a função de um componente decorativo que pode ou não exerce a função de atuador para determinados produtos que seriam designados neste caso como spray caps (FEA; AERO-PACK, 2012).

Em alguns produtos como nos cosméticos para cabelos, há a necessidade de agitar o produto antes de ser utilizado e esse procedimento é facilitado com a adição de esferas dentro do vasilhame para tornar a mistura mais homogênea (AERO-PACK, 2012).

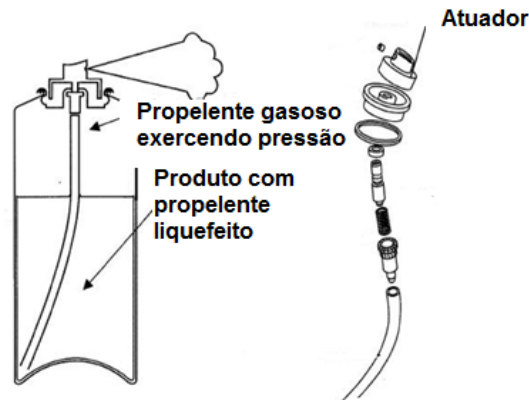


**Figura 3:** tampas (a), atenuadores de spray (b), agitadores (c)

Fonte: AERO-PACK, 2012; LINDAL, 2012.

O produto de aerossol pode ser constituído por um sistema pressurizado de pulverização como ilustrado na Figura 4, ou por um sistema de bombas. O sistema

pressurizado, contem um bocal vertical em conformidade com o eixo do vasilhame e um atuador de injeção moldado formando parte da tampa da lata de aerossol, como foi descrito detalhadamente no tópico acima.



**Figura 4:** Representação de um sistema de aerossol.

Fonte: adaptado de YULE, 2003.

O sistema de bomba (à direita na Fig. 5) é utilizada quando o tamanho das gotas não tem grande importância (por exemplo, para a pulverização da limpeza doméstica, ou quando um spray fino pode ser produzido porque o líquido tem uma baixa viscosidade, ou uma tensão superficial baixa ou quando uma baixa taxa de fluxo é necessária). Esse tipo de sistema de aerossol tem uma pressão interna de até 5 bar, e embora as bombas sejam relativamente caras de fabricar, não requerem equipamentos de grande custo de alta pressão de enchimento necessária como para as latas de aerossol pressurizadas. No entanto, estes dispositivos têm uma restrição, o líquido a ser pulverizado não deve ser sensível a contaminação devido o seu vasilhame não ser herméticamente fechado como o aerossol pressurizado (YULE, 2003).



**Figura 5:** Exemplos de produtos de aerossóis domésticos

Fonte: YULE, 2003.

Um sistema básico de aerossol é apresentado na Figura 4, o qual possui um gás liquefeito pressurizado a uma determinada pressão (normalmente de 4 a 5 bar), ou seja, o propulsor é um fluido de baixo ponto de ebulição (bp, normalmente, entre 220K e 270K). Até 15 anos atrás este fluido era um refrigerante tal como diclorodifluorometano, que é naturalmente, um CFC atualmente proibido, porque é um gás de efeito estufa (YULE, 2003). Ainda segundo este autor, para a maioria dos aerossóis, o canal no interior do atuador é localizado em aproximadamente 90 graus, a fim de produzir uma pulverização horizontal (Fig. 6). As razões para as substituições dos propulsores de CFC e uso de gás liquefeito como propulsor serão descritas no capítulo 2.



**Figura 6:** Os principais fenômenos que ocorrem em um sistema de aerossol.

Fonte: Adaptado de IKEDA *et. al.* 2006.

De acordo com (UNC, 2012) o tamanho da partícula mencionado anteriormente é influenciado pela composição do produto, que por sua vez depende da aplicação desejada. Considerando que as aplicações dos aerossóis domésticos se dividem em dois grandes grupos, a Tabela 1 ilustra a faixa de concentração típica, bem como as propriedades resultantes para essas formulações.

Tabela 1: Comparação de algumas propriedades básicas de aerossóis para ambientes e para superfícies

Propriedades	Spray para ambiente	Spray para superfície
Concentração do produto (%)	2 - 20	20 - 75
Propulsor (%)	80 - 98	25 - 80
Pressão (atm em 21 °C)	2,04 – 2,72	1,70- 3,74
Partículas (µm)	<1 - 50	50 - 200

Fonte: Adaptado de UNC, 2012.

### **1.1.3.1- OS PRINCIPAIS COMPONENTES QUÍMICOS**

Sistemas de aerossóis são basicamente constituídos por um gás propulsor, (o qual será explicado mais detalhadamente no próximo item), pelo ingrediente ativo que seria o concentrado do produto em si, tais como inseticida, desodorante, perfume, medicamento, fixador para cabelo, etc. Alguns ingredientes ativos requerem determinados aditivos para melhorar sua aceitação ou eficiência, como umidificantes, emolientes, estabilizadores, surfactantes, penetrantes, mascarantes. Esses ingredientes são inertes, porém necessários para dissolver, dispensar ou estabilizar o produto (NOLASCO, 2010).

Outro componente seria o solvente (a base de etanol, isopropanol, propilenoglicol, óleos minerais, hidrocarbonetos líquidos, acetona, acetato de etila), o qual exerce diversas funções dentro do sistema em aerossol como, por exemplo: a) pode exercer a função de solubilizar o ingrediente ativo para a obtenção de uma mistura homogênea quando o ingrediente ativo não é solúvel no propelente; b) pode ser o meio impregnante para aumentar o tamanho da partícula e melhorar sua eficiência como aerossol; c) pode retardar a evaporação do propelente. (NOLASCO, 2010).

Aerossóis em suspensão podem ser obtidos quando o concentrado do produto é insolúvel no propulsor ou na mistura propulsor e solvente. Agentes lubrificantes (por exemplo, óleo mineral leve ou lecitina) são adicionados na formulação para o ajuste do tamanho das partículas e para evitar a aglutinação do produto. (UNC, 2012).

Aerossóis em emulsão consistem no ingrediente ativo, solução aquosa ou não aquosa e um surfactante. Dependendo dos componentes, o produto pode ser emitido como uma espuma estável, por exemplo, como no creme de barbear. Espumas estáveis são produzidas quando o surfactante usado tem uma solubilidade limitada na fase orgânica e na fase aquosa da emulsão. Os surfactantes se concentram na interface entre o propulsor e a fase aquosa formando uma película fina. Quanto mais forte esta película, a espuma será mais estável com o seu próprio peso. Os surfactantes usados para esta aplicação são: ácidos graxos saponificados com trietanolamina, surfactantes aniônicos, não aniônicos tais como os ésteres graxos de polioxietileno, ésteres de sorbitado de polioxietileno (UNC, 2012).

### 1.1.3.2 PROPULSORES

Propelente ou propulsor, como já mencionado nos tópicos anteriores, é uma substância que necessita ter uma baixa toxicidade e ser capaz de exercer pressão num recipiente selado à temperatura ambiente. As duas classes básicas de propulsor de aerossol estão descritas na Tabela 2.

Tabela 2: Classes Básicas de propulsores.

Propelentes de gás comprimido	Gases inertes	Dióxido de carbono, óxido de nitrogênio, nitrogênio
Propelentes de gás liquefeito	Hidrocarbonetos	Gases do petróleo liquefeitos (propano, isobutano, n-butano, isopentano, n-pentano)
	Fluorocarbonos	1,1 difluoroetano (152a) 1,1,1,2 tetrafluoroetano(134a)
	Eters	Dimetil eter

Fonte: Adaptado de DIVERSIFIED CPC, 2010.

### 1.1.3.3 CLASSIFICAÇÃO E PROPRIEDADES DOS PROPULSORES

#### 1.1.3.3.1 - Gases comprimidos:

São gases que não são facilmente transformados do estado gasoso para o líquido, portanto o produto é apenas arrastado em forma de uma descarga não realizando o rompimento das moléculas como ocorre em um sistema de aerossol que utiliza gás liquefeito. São utilizados em formulações que precisam liberar nos sprays semissólidos ou espumas.

O nitrogênio foi o primeiro gás comprimido a ser utilizado, sendo um propulsor correto ambientalmente e bastante disponível na natureza, no entanto, usando um gás insolúvel na formulação (por exemplo, o N<sub>2</sub>) do aerossol seu desempenho não é constante, pois sua pressão tende a cair em cada dosagem, formando desta forma espumas instáveis. Conforme a equação:

$$P_2 = P_1 (V_1/V_2)$$

O dióxido de carbono (CO<sub>2</sub>) seria outro gás comprimido pouco solúvel em água e, como o nitrogênio, também é encontrado na atmosfera, mas em proporções muito menores (315 ppm). No entanto, CO<sub>2</sub> não é adequado para formulações aquosas devido à formação do ácido carbônico, que pode contribuir para a corrosão da embalagem metálica. O óxido nitroso (N<sub>2</sub>O) possui comportamento semelhante ao dióxido de carbono. É parcialmente solúvel em água, tendo um melhor desempenho do que nitrogênio, pois sua pressão permanece constante no decorrer do uso. Outra desvantagem é que o spray pode ter sua pressão diminuída se o recipiente for utilizado na posição invertida devendo, portanto ser usado somente na posição vertical. (JOHNSEN, 2011)

Tabela 3: Propriedades de propelentes de gases comprimidos.

Nome	Fórmula	Pressão de vapor 21 °C (atm)	Ponto de Ebulição °C (1 atm)	Densidade 21°C (g/ml)
Nitrogênio	N <sub>2</sub>	33,48	195,56	0.97
Óxido de nitrogênio	N <sub>2</sub> O	50,01	- 88,33	1.53
Dióxido de carbono	CO <sub>2</sub>	57,98	- 78,33	1.53

Fonte: Adaptado de: UNC, 2012

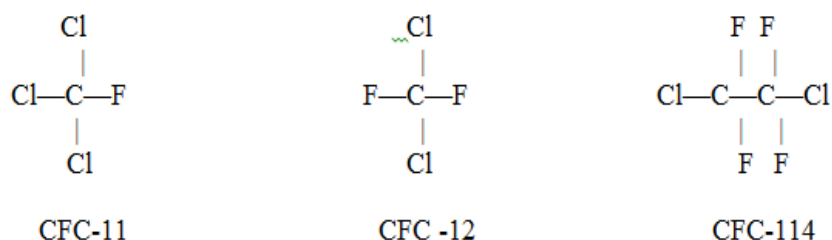
### 1.1.3.3.2 - Gases liquefeitos

São gases compostos por moléculas de elevada energia cinética. O aerossol pressurizado utilizava principalmente misturas de gases liquefeitos clorofluorocarbonados (figura 7 e tabela 4), que foram substituídos por hidrocloreofluorocarbonos e hidrofluorocarbonos, cujos exemplos de estruturas estão na Figura 8 e propriedades básicas na Tabela 5. Outra classe de propulsores que podem ser liquefeitos são os hidrocarbonetos da

Tabela 6. Estes hidrocarbonetos não são poderosos gases de efeito estufa e suas propriedades termodinâmicas são suficientemente próximas as dos CFCs. Existe preocupação com respeito ao perigo potencial de hidrocarbonetos, devido á sua inflamabilidade e, em certas aplicações industriais na Europa, um Código Voluntário de Prática permite a utilização de Hidrofluorocarboneto propulsor não - inflamável em vez de HC. (YULE, 2003, JOHNSEN, 2011).

Segundo (JOHNSEN, 2011), os gases liquefeitos têm uma grande faixa de expansão quando comparados com os gases comprimidos. Essa característica permite a existência de uma fase líquida e uma fase de vapor em equilíbrio termodinâmico. Cada temperatura aplicada em um gás liquefeito corresponde a uma pressão de vapor constante, o que simplifica e reduz o custo de armazenagem, manuseio e transporte, entretanto esse fato também causa algumas desvantagens como, por exemplo, faz com que os sprays nunca possam ser aquecidos, pois o recipiente contendo gás liquefeito pode ter seu volume aumentado em fração de segundos durante a passagem do estado líquido para o vapor (até em 300 vezes dependendo do gás).

Portanto, o teste do banho de água quente a 55 ° C para aerossol é um controle fundamental e regulamentar em muitos países, pois ele não só garante a selagem hermética do propulsor, mas também verifica se o recipiente é capaz de suportar o aumento da pressão do propulsor, causada por mudanças naturais de temperatura. Tendo como exemplo o isobutano, sua pressão aumenta de 59 psig em 38 °C para 95 psig se aquecido para 55 °C.



**Figura 7:** Exemplos de estruturas de propulsores clorofluorocarbonados (CFC).

Os propulsores descritos na Figura 7 são gases na temperatura ambiente e podem ser liquefeitos com o resfriamento abaixo do ponto de ebulição ou pela compressão na temperatura ambiente.

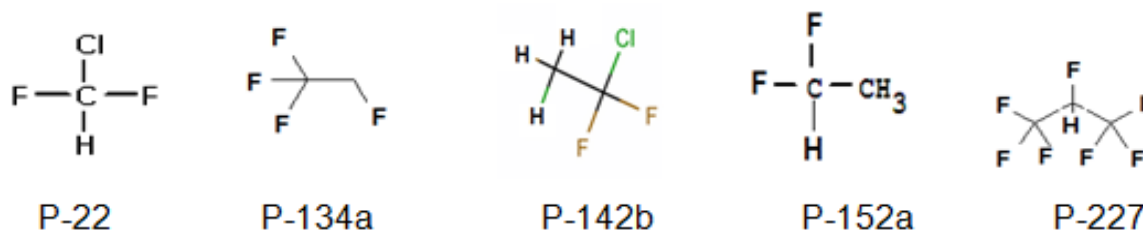


Tabela 4: Propriedades dos propulsores clorofluorcarbonados.

Nome	Fórmula	No.	Pressão de vapor 21 °C (atm)	Ponto de Ebulição °C (1 atm)	Densidade 21°C (g/ml)
Tricloromonofluorometano	CCl <sub>3</sub> F	11	0,91	23,72	1.485
Diclorodifluorometano	CCl <sub>2</sub> F <sub>2</sub>	12	5,78	- 29.76	1.325
Diclorotetrafluoroetano	CClF <sub>2</sub> ClF <sub>2</sub>	114	1,88	4,11	1.468

Fonte: Adaptado de UNC, 2012

Os propulsores hidroclorofluorcarbonados e hidrofluorcarbonados na Figura 8 diferem dos CFCs porque podem não conter cloro e têm um ou mais átomos de hidrogênio. Esses compostos são degradados mais facilmente na atmosfera e por isso são mais amigáveis ao ambiente do que os CFCs (MOZETO, 2001). No entanto, como será visto no tópico 2, essa condição não garante um perfil verde para este componente (HEATON *et al*, 2006).



**Figura 8:** Exemplos de estruturas de propulsores hidroclorofluorcarbonos (HCFC) e hidrofluorcarbonos (HFC).

Considerando o fator solubilidade como sendo positivo para formulação, tanto o P-22, P-142 b como o P-152 têm grande miscibilidade em água, por isso são úteis como solventes, quando comparados com outros propulsores, porém são mais inflamáveis.

Tabela 5: Propriedades dos propulsores hidroclorofluorocarbonados e hidrofluorocarbonados.

Nome	Fórmula	No.	Pressão de vapor 21 °C (atm)	Ponto de Ebulição °C (1 atm)	Densidade 21°C (g/ml)
Clorodifluorometano	CHClF <sub>2</sub>	22	-9,23	- 40,78	1.21
Trifluoromonofluoroetano	CF <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> F	134a	5,88	-26,11	1.21
Clorodifluoroetano	CH <sub>3</sub> CClF <sub>2</sub>	142b	0,2028	-9.78	1.12
Difluoroetano	CH <sub>3</sub> CHF <sub>2</sub>	152a	5,20	- 24,72	0.91
Heptafluoropropano	CF <sub>3</sub> CHF <sub>2</sub> CF <sub>3</sub>	227	3,91	-16,5	1.41

Fonte: Adaptado de UNC, 2012

Os hidrocarbonetos da Tabela 6 possuem baixa toxicidade, são pouco reativos e não agredem a camada de ozônio. Eles são úteis para formar aerossóis trifásicos e as suas densidades são menores do que a da água. Portanto, esses propulsores permanecem no topo da fase aquosa e fornecem a força que empurra o conteúdo para fora do recipiente. São inflamáveis, e como não contêm halogêneos não sofre hidrólise, o que os tornam bons para formulações em fases aquosas (UNC, 2012).

Tabela 6: Propriedades dos propulsores hidrocarbonetos e do dimetil éter.

Nome	Fórmula	No.	Pressão de vapor 21 °C (atm)	Ponto de Ebulição °C (1 atm)	Densidade 21°C (g/ml)
Propano	C <sub>3</sub> H <sub>8</sub>	A-108	8,48	- 42,06	0,50
Isobutano	C <sub>4</sub> H <sub>10</sub>	A-31	3,07	- 11,72	0,56
Butano	C <sub>4</sub> H <sub>10</sub>	A-17	2,12	-0,5	0,58
Dimetiléter	C <sub>2</sub> H <sub>6</sub> O	DME	4,29	- 25	0,66

Fonte: Adaptado de UNC, 2012 e DIVERSIFIED CPC, 2010.

O interesse pelo DME como propelente tem crescido nos últimos anos devido a sua miscibilidade em formulações aquosas e por ser um substituto seguro para os CFCs (ALMÁSY, 2012). Pode ser produzido por um método limpo, conforme será apresentado no Tópico 3. Suas aplicações incluem em aerossóis para tintas, cosméticos e produtos para cabelos (AKZONOBEL, 2012; AVEFLOR, 2012, DIVERSIFIED CPC, 2010).

## 1.2- CONCEITOS FÍSICOS- QUÍMICOS ENVOLVIDOS NO SISTEMA DE AEROSSOL

De acordo com o autor (JOHNSEN, 2011) o propulsor é considerado a "alma do aerossol", pois se o produto não tivesse em sua composição este componente o sistema seria apenas uma bomba dosadora, que pulverizaria fluidos movidos por um pistão. Tecnicamente falando o propulsor tem como definição ser um gás que realiza um trabalho (W), ao fornecer uma pressão (P) necessária para remover o volume (V) do conteúdo do recipiente. A fórmula que descreve este trabalho é a seguinte:

$$W = P (V_i - V_f) \quad (1)$$

Quando um produto spray é utilizado, tem-se um volume inicial ( $V_i$ ) até um volume final ( $V_f$ ), sendo que a quantidade de concentrado é balanceada através de disparos com determinados volumes de concentrado ( $dV$ ). Neste caso, o trabalho total do propulsor é calculado somando o número de vezes em que se dispara o produto. Este trabalho total corresponde à integral do produto da pressão do propelente pelos volumes dos disparos dos produtos:

$$W = \int P dV \quad V_f \quad V_i \quad (2)$$

Portanto, o desempenho e a vida do spray dependem da pressão fornecida pelo propulsor. Sendo que é importante garantir que a pressão do propulsor permaneça constante do início da dosagem até a última gota de produto, e essa importância pode ser evidenciada através da análise de sua função em um sistema termodinamicamente estável:

$$\Delta E_c + \Delta u + \Delta E_p = - Q - W \quad (3)$$

A energia interna do sistema aerossol é  $\Delta u$ ,  $\Delta E_p$  é a energia potencial ocasionada pela diferença da pressão externa do ambiente do propulsor, que é transformada em energia cinética ( $\Delta E_c$ ) ou em movimento para dispensar ou pulverizar o produto contido no recipiente. O calor perdido pelo aerossol (Q) resulta em uma refrigeração do recipiente

quando ele é usado e o trabalho do propulsor é representado por  $W$ . Ainda nesse estudo é mencionado que o trabalho realizado pelo propulsor dentro de um sistema de aerossol pode ser evidenciado através do spray de tinta, onde o propulsor é capaz de substituir o trabalho feito por um compressor em uma prática mais econômica, simples e a mudança de energia potencial em energia cinética ocorre quando o atuador é pressionado. A diferença entre a pressão do propulsor e do exterior faz com que o deslocamento do produto pelo tubo de descarga, passando através da câmara e do orifício da válvula seja realizado. A energia cinética é calculada utilizando a seguinte equação:

$$E_c = \frac{1}{2} m v^2 \quad (4)$$

A velocidade de saída ( $v$ ) do produto é determinada pelo diâmetro do orifício da válvula e da pressão do propulsor. A massa do produto ( $m$ ) é determinada pelo tempo de dosagem e pela velocidade da massa. O propulsor também ajuda a quebrar aglomerados de tinta a fim de formar partículas mais finas, isto é realizado alterando o diâmetro que ocorre na câmara de válvula, que faz com que a súbita mudança de estados físicos (Líquido- gás) do propulsor seja controlada. Por exemplo, um litro de propano expande 273 vezes o seu volume, enquanto o éter dimetílico expande 345 vezes.

Portanto, o aerossol é um sistema termodinâmico onde o equilíbrio interno é estabelecido pelo propulsor. Por esta razão, o propulsor terá maior ênfase nesse trabalho, sendo então extremamente importante selecionar o propelente que é mais compatível com o produto a ser embalado, e o menos nocivo para a saúde e o ambiente. Sendo que existem dois tipos de propulsores, como pode ser observado no tópico anterior.

### **1.2.1- CÁLCULO DA PRESSÃO DE VAPOR**

De acordo com (DIVERSIFIED CPC, 2010) as pressões de vapor resultantes de misturas de propulsores à base de hidrocarbonetos podem por fins práticos serem determinadas através da aplicação da lei de Raolt, que indica que a pressão parcial de cada componente é proporcional à sua concentração molar na solução. Para sistemas binários é possível calcular a pressão de vapor à partir da seguinte equação:

$$P = p_1 + p_2 = P_1 X_1 + P_2 X_2 \quad (6) \quad (\text{Onde } P \text{ for igual à pressão total})$$

$p_1$  e  $p_2$ = pressão parcial de cada componente (na mistura)

$P_1$  e  $P_2$ = pressão de vapor de cada componente (puro)

$X_1$  e  $X_2$ = fração molar na fase líquida (na mistura)

Um mol é expresso em termos de sistemas de peso padrão, por exemplo, o g-mol ou lb-mol, e o número de moles é encontrado dividindo a percentagem do peso molecular pelo peso. A fração molar é o número de moles do componente dividido pela soma de moles de todos os componentes. Por Exemplo:

Propelente Propano- 16% e Isobutano- 84% em peso

Moles de propano na mistura  $= 16 / 44,09 = 0,3629$

Moles de isobutano na mistura  $= 84 / 58,12 = 1,4453$

Numero total de moles  $= 1,8082$

Fração molar do propano  $0,3629 / 1,8082 = 0,2007$

Pressão de vapor do propano 70 °F  $= 124$  psia.

Fração molar do isobutano  $1,4453 / 1,8082 = 0,7993$

Pressão de vapor do isobutano 70 °F  $= 45.8$  psia.

Pressão de vapor total=  $(124 \times 0,2007) + (45.8 \times 0,7993) = 61,5$  psia. (libras por polegada quadrada absoluta)

A Lei de Raoult não pode ser usada para os cálculos precisos de pressão de vapor envolvendo misturas de éter dimetílico ou os propelentes de fluorocarbono, pois devido os propelentes de hidrocarbonetos serem apolares e terem uma baixa solubilidade a compostos polares, tais como sistemas aquosos, há necessidade de se adicionar a mistura um solvente ou um co-solvente, tal como o álcool etílico para poder formar um sistema de solução, os quais costumam atuar como depressores de pressão de vapor o que acarreta resultados não exatos com o cálculo da lei Raoult para verificar a pressão de vapor resultante, devido a desvios de idealidade. (DIVERSIFIED CPC, 2010; YULE, 2003)

Contudo, através do cálculo da pressão de vapor é possível reconhecer as grandes vantagens da utilização de um propulsor de gás liquefeito, pois uma lata de aerossol que

utiliza como propulsor um gás liquefeito pode suportar uma variação de pressão de aproximadamente 12 bar, e temperaturas ambientes elevadas. Já no caso dos gases comprimidos (inertes), tais como o nitrogênio, um vasilhame pode suportar uma pressão de 8 bar e toda a energia para a atomização deve estar contida em um vasilhame menor e é desejável que pelo menos metade dos conteúdos seja líquido (YULE, 2003).

Outro ponto que deve ser considerado pelo autor é o fato de ser inevitável a formação de bolhas no tubo de imersão, o que resulta em uma queda de pressão e em uma mudança de fase, onde o calor é removido para proporcionar o calor latente. Assim, as latas de aerossol e seus sprays são sempre frios ao toque durante a pulverização.

### **1.3- CONTEXTOS HISTÓRICOS DO AEROSSOL**

O marco inicial do aerossol foi em 1927, quando Erik Rotheim, um engenheiro norueguês registrou a patente do primeiro aerossol e teve sua primeira produção bem sucedida durante os anos 40 nos EUA. O produto foi o inseticida chamado de "bomba bug" desenvolvido pela Goodhue & Sullivan, o qual foi utilizado pelos soldados norte-americanos, para lutar contra doenças transmitidas por insetos no Pacífico. Em 1947, 4,3 milhões de unidades foram fabricados para aplicações civis e a produção aumentou desde então gradativamente em todo mundo.

Durante 1950 até 1960 surgiram os produtos de hair spray e inseticidas, os quais foram os primeiros produtos a chegar ao mercado europeu. Em seguida vieram os purificadores de ar, desodorantes e espumas de barbear, os quais foram produzidos cerca de 70 milhões de aerossóis na Europa durante este período.

Na década de 1960 à 1970, foi um período bem sucedido para indústria de aerossol, tendo uma enorme diversidade de produtos no mercado fabricados de alumínio e de folha de flandres.

Conforme relatado pela Federação Europeia dos aerossóis o período de 1970 a 1980 teve um aumento de 80% nas produções de aerossol. Entretanto no final dos anos 70, após a publicação do relatório "Molina / Rowland" sobre a camada de ozônio uma onda de preocupação ambiental fez com que o aerossol se tornasse um produto indesejável para o ambiente e a camada de ozônio.

No período compreendido entre 1980 a 1990 as indústrias de aerossóis voluntariamente passaram a não utilizar os CFCs como propelentes e começaram a fazer uso de propelentes alternativos (com exceção de um pequeno número de produtos médicos, como inaladores para asma os quais ainda utilizam o CFC). Na Europa foi introduzida à rotulagem das embalagens informando aos consumidores que o produto estava livre de CFC, por isso este problema ambiental foi popularizado rapidamente.

Seguindo a tendência mundial da “*Atuação responsável*” nas indústrias químicas, as pesquisas voltadas aos propelentes, embalagens e ingredientes do aerossol foram redirecionadas no período de 1990 a 2000 a fim de tornar o um produto aerossol um produto de alto desempenho e mais sustentável. Foi então desenvolvido o aerossol com dois compartimentos, que ofereceu uma nova tecnologia no setor dos aerossóis e teve uma ótima aceitação do mercado.

No período de 2000 a 2010 foram criados vasilhames mais inovadores, atraentes e mais ergonômicos, fato que gerou uma produção mundial de quase 12 bilhões de aerossóis em 2008. Entretanto a Europa ainda permanecia na liderança na produção do produto em todo o mundo com 5.000 milhões de unidades produzidas

Segundo a perspectiva da Associação Europeia de Aerossóis, o futuro aponta para a adoção de propulsores de gases comprimido, fato que já está incidindo sobre a produção de embalagens mais viáveis e aumentando a preocupação em tornar o produto em aerossol mais amigável para o meio ambiente (FEA, 2012).

Uma breve cronologia da evolução dos aerossóis está disposta na Tabela 8. É interessante observar que o sistema de aerossol utilizado atualmente foi o resultado de diversas pesquisas e invenções internacionais, o que pode ter influenciado para que esse produto acabasse tendo uma boa aceitação por diferentes tipos de consumidores. Os resultados dos próximos capítulos são frutos das atividades intensas de pesquisa que ocorreram após o artigo publicado em 1974 de Mario Molina e Sherwood Rowland (que, em 1995, compartilharam com Paul Crutzen o Prêmio Nobel de química pelo trabalho sobre o ozônio estratosférico)

Tabela 7: Marcos históricos do aerossol.

DATA	Marco
1929	Erik Rotheim (Noruega) inventa latas de aerossol e válvulas que são usados até no atual modelo de aerossol.
1933	Os primeiros extintores de incêndio em aerossol foram desenvolvidos para uso em automóveis, por Midgely (General Motors).
1942	Goodhue & Sullivan desenvolveu os primeiros inseticidas aerossol, e estas foram usadas por soldados americanos na 2ª Guerra Mundial.
1945	Combate ao uso das latas utilizadas no aerossol.
1947	Contrato de produção de Aerossol começa nos EUA.
1949	Primeiras linhas de enchimento automatizado introduzida no Reino Unido.
1950	O rápido crescimento da indústria dos aerossóis começa no Reino Unido, a expansão de apenas alguns milhares de latas por ano, para mais de 1,5 bilhão em 1997.
1974	Publicação da "Teoria da Destruição do Ozônio", defendida por dois cientistas americanos, Rowland e Molina. A teoria diz que o cloro que contém produtos químicos, estáveis na baixa atmosfera, iria quebrar na estratosfera sob a influência da luz ultra-violeta, e agir como catalisadores na destruição do ozônio.
1975	A publicação da directiva Aerossol CEE. Esta directiva é de grande importância para a indústria dos aerossóis na Europa, e estabelece os requisitos para a construção, testes de desempenho, enchimento e rotulagem das embalagens de aerossol de plástico, metal e vidro.
1985	Descoberta que a camada de ozônio acima da Antártica foi diluindo, confirmando a teoria apresentada por Rowland e Molina.
1987	70 países assinam o "Protocolo de Montreal". Este acordo data estabelecidas alvos de reduções significativas no uso de CFCs. O protocolo foi revisto em 1990, a fim de eliminar o uso de CFCs até o ano de 2000. Propelentes CFC estão agora apenas utilizados em alguns produtos.
1994	Revisão da Directiva Aerossol CEE, relativa à rotulagem inflamabilidade de aerossóis.
1997	Nova recomendação de Julho de 1997 BAMA ( <i>British Aerosol Manufacturers' Association</i> ) para a rotulagem de todos os aerossóis do Reino Unido, sobre abuso de solvente.
1900-2000	Aerossóis tornam-se um produto de alto desempenho
2000-2010	Criação de vasilhames mais inovadores, atraentes e mais ergonômicos.
FUTURO	Produção de embalagens mais viáveis e aumento da preocupação em tornar o produto em aerossol sustentável

Fonte: Adaptado de: WESTLEY, C (2007) e FEA – Federação Europeia de Aerossol (2012).



## **2 – O IMPACTO DA PROBLEMÁTICA AMBIENTAL E TOXICOLÓGICA DOS PROPELENTES**

Este capítulo relata como ocorre o processo de formação e destruição da camada de ozônio e como os propelentes utilizados em aerossóis interferem nesse processo, o que possibilitará através das reações apresentadas a seguir uma análise mais criteriosa das propriedades físico-química dos propelentes apresentadas no capítulo 1, as quais tiveram uma grande evolução após o tratado conhecido como Protocolo de Montreal. O efeito rebote dos substituintes dos propelentes que reagem com o ozônio e aumentam o efeito estufa, será abordado no final deste capítulo.

### **2.1- PROTOCOLO DE MONTREAL**

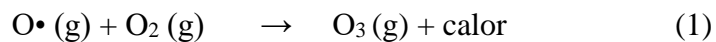
De acordo com o Programa das Nações Unidas para o Meio Ambiente (PNUMA, 2010) em 16 de Setembro de 1987, o tratado conhecido como Protocolo de Montreal foi assinado por um grupo de países, o qual foi descrito como “provavelmente o mais bem sucedido acordo ambiental internacional até a presente data”, e tornou-se um exemplo de parceria entre os países desenvolvidos e os em desenvolvimento, em uma evidente demonstração de como os problemas ambientais globais podem ser resolvidos quando todos os países unem esforços para executar as convenções acordadas internacionalmente.

A história do Protocolo de Montreal é na verdade uma mistura de centenas de histórias individuais que relatam acima de tudo, uma história que mostra como as consequências de uma questão ambiental global pode nos afetar como indivíduos, e como podemos ser parte da solução.

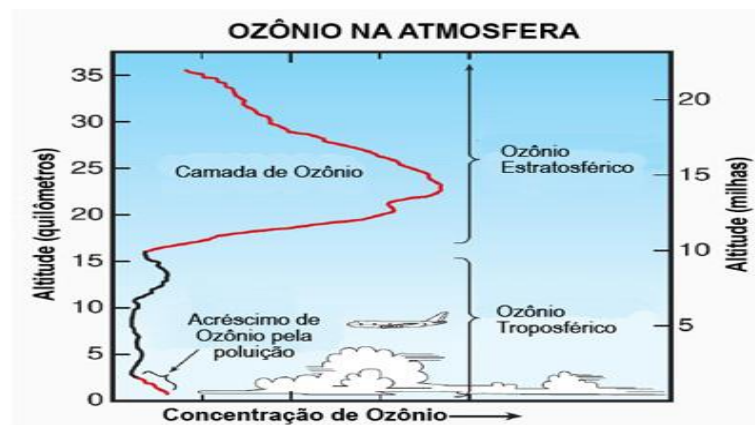
Graças ao rápido progresso do Protocolo em eliminar as mais perigosas substâncias destruidoras do ozônio, espera-se que a camada de ozônio retome o seu estado anterior até 2060-2075, mais de 70 anos após a comunidade internacional ter concordado em tomar medidas. (PNUMA, 2010).

## 2.2 - O OZÔNIO

Moléculas de  $O_3$  são formadas e destruídas em reações não catalíticas na estratosfera. Estas reações são exotérmicas, conferindo, portanto o perfil típico de temperatura desta camada da atmosfera. Acima da estratosfera o ar é muito rarefeito e as moléculas de  $O_2$  são decompostas pela radiação UV do Sol; partes dos átomos de oxigênio recombina-se e formam moléculas diatômicas, que podem novamente sofrer o processo de fotodecomposição. Por estas razões, a intensidade da radiação UV na estratosfera é muito menor. Sendo o ar aí mais denso, essa região contém um maior número de moléculas de  $O_2$ . Assim, essas moléculas em colisão com átomos de oxigênio resultam na produção de ozônio segundo a equação (MOZETO, 2001)



Conforme ilustrado na Fig. 9, existem dois tipos de ozônio, um que está localizado na estratosfera, chamado de ozônio estratosférico o qual, é formado por uma partícula ativa na formação de oxigênio, que ajuda a filtrar a radiação solar, e o outro tipo de ozônio é o que está localizado na primeira camada da atmosfera chamada troposfera, por isso é conhecido como o ozônio troposférico. Este gás juntamente com outras micro-partículas suspensas no ar e outros gases formam o smog que assola as grandes cidades. (APODACA, 2011).



**Figura 9:** A distribuição do  $O_3$  nas diferentes regiões do ambiente atmosférico.

Fonte: Adaptado de: MOZETO, 2001.

A destruição das moléculas de O<sub>3</sub> na estratosfera é predominantemente um resultado da fotodecomposição pela absorção de fótons UV com  $\lambda < 320$  nm. Os radicais que são gerados nesse intenso processo fotoquímico incluem: OH•, CH<sub>3</sub>•, CF<sub>2</sub>Cl•, H<sub>3</sub>COO•, H<sub>3</sub>CO•, ClOO•, ClO•, HCO• e NO•. Os processos catalíticos de destruição do ozônio são de fundamental importância no estudo da química atmosférica, uma área de pesquisa muito ativa, que teve os seus primórdios no início da década de 1960 (MOZETO, 2001).

### **2.2.1- O BURACO DA CAMADA DE OZÔNIO**

A nossa geração tem testemunhado as consequências do fato ocorrido na Antártida, em 1985, quando se descobriu evidências de que havia uma séria redução na concentração do ozônio estratosférico de cerca de 50% durante vários meses do ano (de setembro a novembro que corresponde à primavera no Pólo Sul), o que foi atribuído, principalmente à ação do cloro. Os dados mostraram que este processo teve início em 1979. No ano 2000, foi detectado o maior buraco de ozônio sobre a Antártida até agora registrado, com uma área de mais de 25 milhões de km<sup>2</sup> (MOZETO, 2001).

### **2.2.2 FLUOROCARBONOS**

Quando foram descobertos na década de 1920, os CFCs e outras substâncias destruidoras do ozônio (SDO) eram considerados os produtos químicos “ideais”, pois não eram inflamáveis nem tóxicos, estáveis por longos períodos e úteis para inúmeras aplicações. Em 1974, quando os cientistas descobriram que os CFCs poderiam destruir as moléculas de ozônio e danificar a proteção natural contra radiações solares, estas substâncias já tinham se tornado uma parte integral da vida moderna. (PNUMA, 2010)

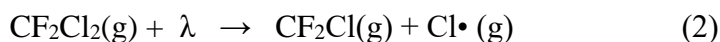
O primeiro gás liquefeito utilizado no aerossol, em grande escala foi os clorofluorcarbonos (CFCs), que são compostos estáveis no ambiente, possuem uma atmosfera de alta meia-vida, não são inflamáveis por isso proporcionou uma segurança muito grande atraindo desta forma fabricantes e consumidores de aerossóis por mais de 25 anos. Eles são obtidos por substituição completa dos átomos de hidrogênio de hidrocarbonetos (metano e etano), que são substituídos por átomos de halogênio (cloro e flúor). Segundo (NOLASCO,

2011), o mais comumente usado desde os anos cinquenta foram triclorofluorometano (CFC-11) e diclorodifluorometano (CFC-12), com meia-vida de 50 e 102, respectivamente.

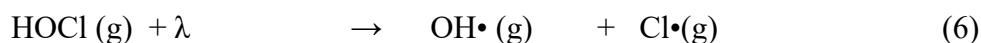
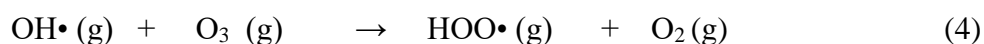
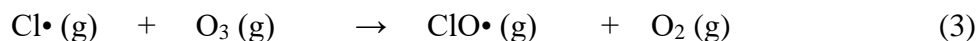
Entre as diversas características dos CFCs está a ausência de reatividade na troposfera na qual o ozônio não passa por nenhum processo químico até atingir a estratosfera, onde se tornam potentes destruidores de ozônio, pois os fótons UV podem romper as ligações C-Cl. De acordo com SPIRO & STIGLIANI (2009) esses gases levam cerca de um século para completar o percurso de volta para a troposfera sob a forma degradada, sendo que seu efeito ainda é sentido muito depois das emissões iniciais. (SPIRO e STIGLIANI, 2009)

Por essa razão, quatro anos após o alerta de Molina e Rowland (artigo publicado em 1974), o governo norte americano banuiu o uso de CFCs como propelentes em frascos de aerossol, uma década depois acordos internacionais levaram a assinatura do protocolo de Montreal de 1987. (SPIRO e STIGLIANI, 2009)

Deve ser salientado que os hidrocarbonetos halogenados não foram projetados para uso como propelente em aerossol, foram criadas para a indústria de refrigerantes e ar condicionado. A formação de cloro e flúor reativo, que ocorrem quando se decompõem no meio ambiente, também contribuem para a produção de chuva ácida, por isso não deve mais ser usado. (NOLASCO, 2011).



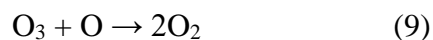
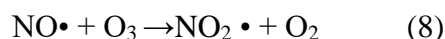
Espécies cataliticamente não ativas na forma de HCl e de ClONO<sub>2</sub> são fotoconvertidas em radicais Cl• e ClO• (ver principais equações químicas abaixo) em um mecanismo complexo que destrói o O<sub>3</sub>, criando o que se convencionou chamar pelos cientistas de ‘buraco na camada de ozônio’. (MOZETO, 2001).



### 2.2.3 OXIDO NITROSO

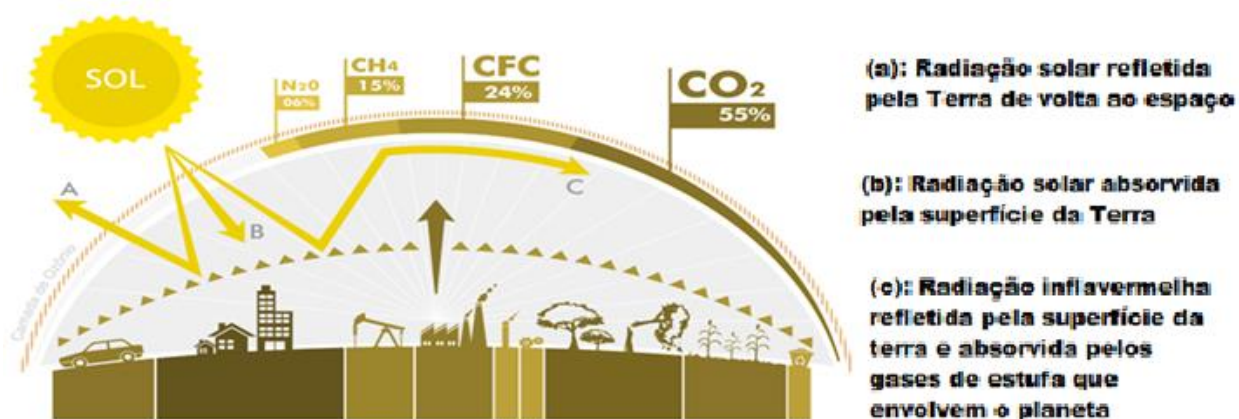
O óxido nitroso é bastante conhecido como o gás hilariante que os dentistas usam como anestesia, sendo um gás inerte também denominado dióxido de carbono ou óxido de nitrogênio.

É também um dos precursores da destruição da camada de ozônio, com um índice aproximado de 300 em potencial de aquecimento global (PAG), o N<sub>2</sub>O contabiliza cerca de oito por cento das emissões GEE (PNUMA, 2010), através de duas reações: uma em que essas moléculas reagem com átomos de oxigênio fotoquimicamente excitados e que forma NO (que é o principal agente de remoção do O<sub>3</sub> da estratosfera): que por sua vez destrói moléculas de O<sub>3</sub> e depois novas moléculas de NO são reconstituídas, conforme descrito nas reações 7-9: (MOZETO, 2001).



### 2.2.4 O EFEITO ESTUFA

O efeito estufa refere-se a um fenômeno natural de contenção de calor (representada pelo redirecionamento de radiação IV à superfície terrestre), que é promovido pelas moléculas dos gases estufa, o qual esta relacionada com a destruição da camada de ozônio. Segundo a ilustração da Fig. 10, alguns gases, como vapor d'água, CO<sub>2</sub> (o principal gás estufa) e CH<sub>4</sub> (metano) são chamados de gases estufa porque são capazes de reter o calor do Sol na troposfera terrestre. (MOZETO, 2001).



**Figura 10:** Esquema do processo do Efeito Estufa

Fonte: Adaptado de SUZANO PAPEL E CELULOSE (2012)

Para o efeito estufa, contrariamente ao mostrado para o buraco de ozônio na atmosfera, ainda não existem medidas que determinem inequivocamente que ele existe. No entanto, as evidências científicas apontam para as atividades antrópicas como sendo fatores relevantes para as mudanças climáticas vivenciadas nesta geração (MOZETO, 2001).

Portanto, o aquecimento global é um fenômeno inequívoco e, muito provavelmente, causado pelas atividades antrópicas. A comunidade científica tem tido um papel importante para subsidiar os países em sua tomada de decisão dentro de margens de erro aceitáveis, indicando desafios e apontando oportunidades. (MMA, 2012)

A Tabela 8 apresenta as informações sobre a contribuição para o aquecimento global e o tempo de vida de alguns dos mais importantes GEE. No contexto dos gases estufa há que se considerar o metano, que é um gás emitido por diversas fontes, antrópicas (70%) e naturais, que é também de grande importância. As áreas alagáveis ou os pântanos, ambientes muito reduzidos, são os grandes emissores (como os são de outro gás de grande importância ambiental, o N<sub>2</sub>O, que além de ser um GEE é um precursor da destruição da camada de ozônio, conforme mencionado anteriormente. (MOZETO, 2001).

Tabela 8: Gases do Efeito Estufa na atmosfera terrestre.

<b>Gases</b>	<b>Abundância Atual</b>	<b>Taxa de aumento (%)</b>	<b>Tempo de residência (anos)</b>
CO <sub>2</sub>	365 ppm	0,4	50-200
CH <sub>4</sub>	1,72 ppm	0,5	12
N <sub>2</sub> O	312 ppb	0,3	206
CFC-11	0,27 ppb	0	12.400
HALON-1301	0,002 ppb	7	16.000
HCFC-22	0,11 ppb	5	11.000
HFC-134 <sup>a</sup>	2ppt	nd	9.400

Fonte: (MOZETO, 2001).

## **2.2.5 – EFEITOS CAUSADOS PELA DESTRUIÇÃO DO OZONIO**

Como apresentado anteriormente a destruição da camada de ozônio possui um ciclo natural de degradação e outro que é provocado pela ação antropogênica. No entanto, é de suma importância que fique esclarecido que a destruição da camada de ozônio além de causar efeitos nocivos a saúde dos seres vivos e ao meio ambiente ela também causa danos em outros aspectos. Fato evidenciado pelo Programa das Nações Unidas para o Meio Ambiente (PNUMA, 2010), conforme descrito nos tópicos a seguir.

### **2.2.5.1 NO ECOSISTEMA**

A exposição excessiva aos raios UV pode provocar câncer e danificar a visão. A pele protege a maioria dos animais da exposição excessiva aos raios UV. Todavia, a radiação pode danificar os narizes, patas e a pele dos focinhos dos animais. No entanto, os efeitos causados

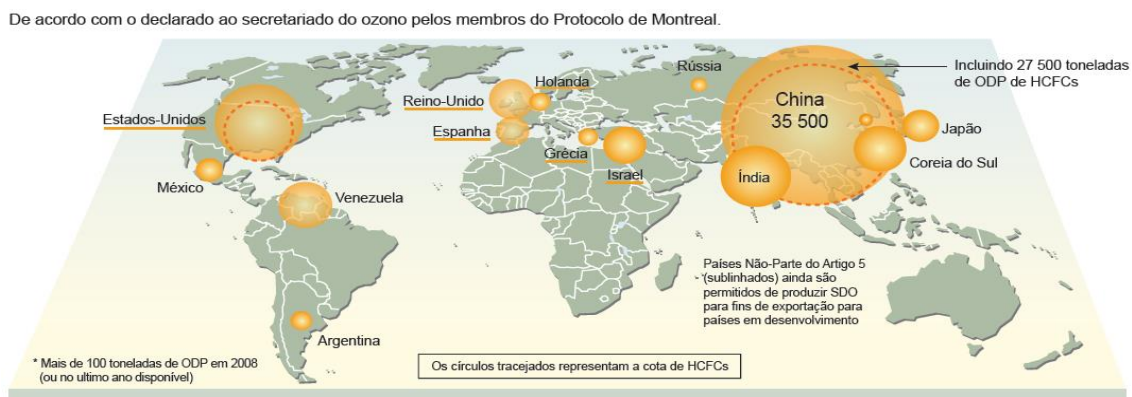
pelos raios UV não são tão graves aos olhos dos cientistas a ponto de ter que tomar alguma atitude mais drástica.

A vida aquática é especialmente vulnerável, por exemplo, o fito-plâncton o qual está na base da cadeia alimentar aquática responsável por cerca de 30 por cento da ingestão de proteína animal, tem sua produção afetada pela radiação UV-B, pois sua produção é restrita à camada superior da água onde a luz é suficiente.

Além disso, com menos matéria orgânica nas camadas superiores da água, as radiações UV podem penetrar em maior profundidade e afetar plantas mais complexas e animais, tendo efeito em todas as camadas da cadeia alimentar.

### 2.2.5.2. NA SAÚDE HUMANA

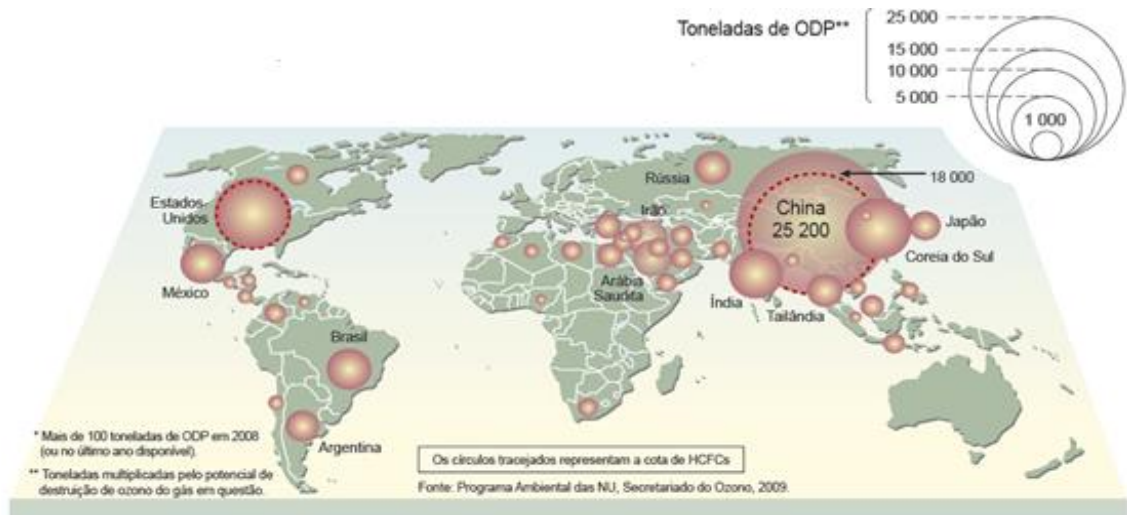
O dano mais conhecido ocorre na pele, sendo que os efeitos diretos são queimaduras solares, lesões crônicas na pele (foto-envelhecimento) e um risco maior de desenvolver vários tipos de câncer de pele. Para as pessoas cujo sistema imunitário já foi enfraquecido, especialmente pelo HIV-Sida, o efeito é agravado com mais infecções agudas e um risco maior de reincidência de alguns tipos de vírus latentes (tais como herpes labial). Segundo os dados dos estudos ambientais das nações unidas, o Brasil não é um produtor significativo de substâncias que atacam a camada de ozônio, mas sim um grande consumidor, comparável com a China e México (Fig. 11 e 12).



**Figura 11:** Produção de substâncias destruidoras do ozônio

Fonte: (PNUMA, 2010)



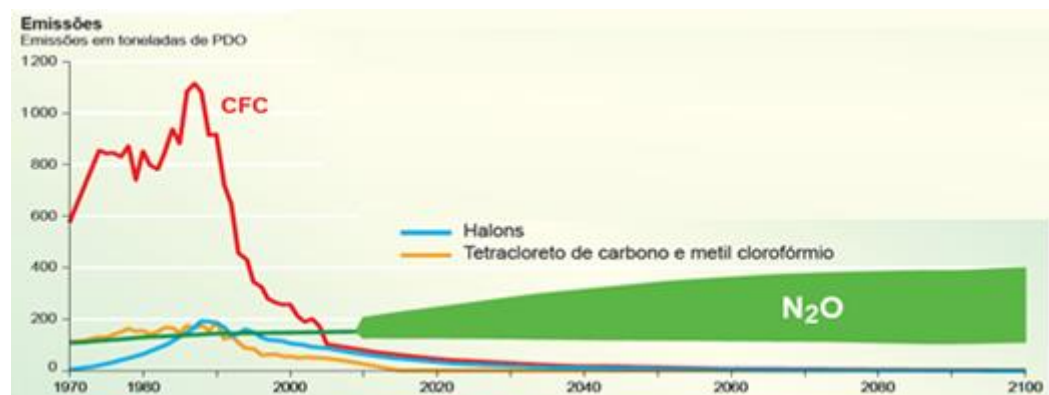


**Figura 12:** Consumo de substâncias destruidoras de ozônio

Fonte: (PNUMA, 2010)

## 2.2.6- DESTRUÇÃO INTERLIGADA

A destruição do ozônio estratosférico e o aumento do volume de ozônio próximo à superfície da Terra (ozônio troposférico) contribuíram para a mudança climática nas últimas décadas. Da mesma forma, que o acúmulo de GEE antropogênicos, incluindo as substâncias destruidoras de ozônio (SDO) e os seus substitutos (especialmente os HFCs), aumentaram o aquecimento da baixa atmosfera, ou troposfera, exatamente na região onde ocorrem fenômenos climáticos. (PNUMA, 2010).



**Figura 13:** Oxido Nitroso: o Principal culpado depois de 2010

Fonte: Adaptado de PNUMA, 2010.

Como foi apresentado anteriormente o  $N_2O$  é um dos consumidores indiretos da concentração de  $O_3$ , mas é também importante destacar que se trata de um gás de efeito estufa (GEE) 206 vezes mais efetivo na absorção da radiação IV do que o  $CO_2$  (PNUMA, 2010).

Com um índice aproximado de 300 em potencial de aquecimento global (PAG), o  $N_2O$  contabiliza cerca de oito por cento das emissões de GEE. O óxido nitroso não é regulado pelo Protocolo de Montreal, mas é abrangido pelo Protocolo de Quioto. Um efeito secundário indesejado do Protocolo de Montreal em parar as emissões de CFC é que agora o  $N_2O$  pode desenvolver o seu potencial destruidor de ozônio de forma mais eficaz. Se este efeito for associado à crescente concentração atmosférica de  $N_2O$ , isto poderia atrasar a recuperação da camada de ozônio. (PNUMA, 2010)

### **2.2.7- POTENCIAIS TOXICOLÓGICOS DOS PROPELENTES**

O texto a seguir é uma tradução do artigo *Current Perspectives on Aerosol Toxicity* de autoria de CHARLES O'CONNOR WARD, apresentado em um seminário em Cincinnati em 1973 e publicado no Jornal da Sociedade de Química Cosmética em 1974, que traz alguns fatos da década de 70 nos EUA, em uma época em que o uso de produtos aerossóis estava em sua melhor fase comercial desde o lançamento do primeiro produto. Portanto, durante a elaboração deste trabalho de conclusão de curso este artigo foi considerado por trazer fatos de interesse popular, controvertidos e que podem ajudar a ilustrar a importância do conhecimento químico, sendo que as considerações toxicológicas apresentadas são relevantes para os nossos dias, como a questão da alergia, da decomposição dos ingredientes da formulação, caso o produto seja submetido a uma condição extrema de calor, podendo formar derivados mais reativos e tóxicos que os produtos originais na fórmula.

A toxicidade, portanto, é uma função de um composto químico e sua reação com os tecidos biológicos pode geralmente ser prevista a partir de estudos em animais, e é conhecido, no entanto, que as pessoas com certas doenças alérgicas e / ou hereditárias tem tendência para doenças respiratórias e da pele, podendo ser mais propensos a ter reações alérgicas a muitos tipos de produtos usados em casa, incluindo aerossóis.

A toxicidade doméstica ocasionada pelo uso de cosméticos, produtos pessoais ou aerossóis, deve-se principalmente ao abuso deliberado desses produtos ou a reações alérgicas a um ou mais dos ingredientes. Como por exemplo, em situações experimentais os

propulsores de fluorocarbono, podem sensibilizar o miocárdio e produzir assim uma situação prejudicial para o utilizador, mas não nas quantidades a que o consumidor é ordinariamente exposta

As diferenças entre a toxicidade, e a capacidade inerente para produzir alterações indesejáveis no tecido biológico, deve ser levada em consideração no julgamento da viabilidade do uso de produtos em aerossol, pois o potencial de toxicidade em cosméticos e aerossóis devidamente acondicionados existe, no entanto, o risco é pequeno em condições normais de utilização.

Como acontece com qualquer outro tipo de sistema de embalagem, produtos em aerossol também possuem características que são exclusivamente próprias, em geral, eles são seguros, práticos e fáceis de manipular e na maior parte, são económicos. No entanto, este método de embalagem é mais difícil de haver um controle sobre sua toxicidade, pois as pessoas muitas vezes não tomam os cuidados necessários com produtos em aerossol, pois trata-se de um produto que contém em muitas vezes, substâncias que possuem partículas em pequenos tamanhos, o que acaba criando uma falsa realidade de segurança em relação aos riscos potenciais, incluindo rótulos de advertência os quais são muitas vezes ignorados.

A controvérsia sobre a toxicidade de produtos em aerossol começou há vários anos com a publicação na imprensa leiga sobre várias mortes devido a aspiração de propulsores de uma grande variedade de produtos de aerossóis, especialmente por adolescentes. A prática envolveu a inalação deliberada profunda dos vapores concentrados, geralmente a partir de um balão ou saco de papel, fato que obrigou as indústrias a darem uma atenção especial para o potencial toxicológico dos propelentes.

Os tipos de toxicidade que foram presentes no aerossol foi então dividido em três categorias principais: a) toxicidade devido à ação do refrigerante dos propulsores, que podem causar a obstrução das vias aéreas, especialmente da laringe, e danos no tecido para as membranas mucosas delicadas da vulva e do olho; b) de decomposição em fosfénio quando os vapores entram em contato com uma chama aberta e c) a toxicidade sistémica principalmente para o sistema cardiovascular. Este último tipo de toxicidade foi a qual que foi atribuída tanta publicidade indevida pela imprensa.

Logo após a controvérsia a respeito das mortes por inalação de aerossóis, Taylor e Harris, relataram que a exposição de ratos a diversos propulsores, seguido por asfixia num saco de plástico, produzia uma sensibilização no miocárdio, resultando em arritmias. Mas estes resultados experimentais em animais, especialmente em altas concentrações não tem

nenhuma relação com as concentrações que são utilizadas pelos consumidores de produtos de aerossol. Além disso, há falta de consenso geral quanto à precisão dos dados sobre a toxicidade do aerossol quando este é extrapolada a partir de estudos em animais para os humanos.

Após vários relatos de Taylor e Harris sobre a toxicidade cardíaca de propulsores de aerossóis outros investigadores tentaram reproduzir suas descobertas, com pouco sucesso. McClure, em 1972, não conseguiu produzir alterações significativas na frequência cardíaca ou eletrocardiograma de ratinhos anestesiados após a administração de vários propulsores na forma de aerossol, seguido por asfixia. Em geral, descobriu que os efeitos cardiovasculares produzidos pela exposição do propulsor foram semelhantes para os efeitos cardiovasculares da asfixia sozinho. Ao todo, quatro grupos de investigadores não conseguiram repetir os resultados relatados por Taylor e Harris. Por outro lado, muitos investigadores têm relatado a segurança de propulsores de fluorocarbono em concentrações que são utilizadas pelos consumidores.

Estima-se que aproximadamente 10% da população como um todo tem algum tipo de doença alérgica ou sofreu uma resposta alérgica a alguma substância estranha durante a sua vida, o que é um fato bem comum, no entanto o fato de uma pessoa ser alérgica a uma substância ou ter uma doença alérgica, como a asma, faz com que ela seja mais propensa a ser alérgica a outros produtos, especialmente após exposição repetida.

A incidência de pessoas alérgicas a cosméticos, por outro lado, é provavelmente entre 2 e 3%, quando verificados por um teste de mancha, a lanolina como por exemplo tem um índice de 1,14% de incidência de reações cutâneas alérgicas (lanolina é amplamente utilizado em formulações cosméticas para a sua emoliente única e propriedades de emulsificação.) Por outro lado, quando uma amostra controlada sem história de doença alérgica da pele foi testada, não houve reações alérgicas a lanolina, e recentes melhorias na purificação da lanolina fez com que o pequeno índice de reações alérgicas a essas substâncias fosse eliminado, devido a uma resposta alérgica ou de hipersensibilidade, e não através de uma irritação primária o que tornaria o diagnóstico de toxicidade muito mais difícil já que atualmente existe mais de 5000 substâncias odoríferas utilizadas em perfumes, sendo que cada uma delas pode conter até 50 ingredientes químicos diferentes, de modo a tarefa de identificar a causa de uma resposta alérgica é, no melhor dos casos, uma tarefa difícil até por que quando o ingrediente que causa a alergia for encontrado, o problema de sensibilidade

cruzada pode surgir. A Tabela 9 seguir apresentada uma descrição sucinta sobre os principais propelentes e os aspectos de cada um.

Tabela 9: Perfil toxicológico de propelentes de aerossóis domésticos

Propelente	Toxicidade Humana	Eco toxicidade	Incompatibilidade
GLP	- Pode causar fadiga, diminuição da capacidade visual e da coordenação motora, perda da consciência e nos casos mais graves, o óbito. Produtos de decomposição são irritantes e tóxicos. O contato com o gás liquefeito através do escape do gás de um cilindro sob alta pressão pode causar queimadura por congelamento	- Reage na atmosfera com radicais hidroxilas formados fotoquimicamente, apresentando uma meia-vida de 6 dias para o butano e de cerca de 13 dias para o propano.	- Agentes oxidantes como cloratos, percloratos e nitratos; cloro, flúor e níquel carbonil + oxigênio.
R-152 a	- Não há dados experimentais disponíveis - Em casos de exposição severa, pode perturbar o sistema respiratório, cardíaco e nervoso, entre outros. Contato com a pele - Pode causar congelamento Contato com os olhos - Pode causar congelamento Ingestão	- De acordo com os dados disponíveis, a substância não é nociva para a vida aquática - Não é prontamente biodegradável - A bioacumulação é insignificante - Esta substância é volátil - Insolúvel na água - Perigoso para a camada de ozônio (R59)	- Evitar o contato com metais alcalinos ou alcalinos terrosos, metais pulverizados como alumínio, magnésio ou zinco. - Evitar contato com oxidantes fortes.
R 134 a	- A inalação de altas concentrações pode causar depressão do sistema nervoso central; efeitos anestésicos, aturdimiento ligeiro, sonolência, batida do coração irregular, vertigem ou fraqueza. O contato com a pele pode provocar os sintomas seguintes:, Hipotermia - Nenhuma toxicidade para a reprodução	- Biodegradabilidade 28 d - Biodegradabilidade: 3 % - Não rapidamente biodegradável. - A bio-acumulação é improvável. - Potencial de depleção do ozônio:0 - Potencial aquecimento global (PAG) 1300	- Metais alcalinos - Metais alcalinos terrosos - Metais em pó - Sais de metal em pó 10.6. Produtos de decomposição perigosos - Produtos de decomposição térmica perigosos podem incluir: - Ácido fluorídrico - Óxidos de carbono - Fluorcarbonos fluoreto de carbonilo
DME	Principais sintomas: _ Inalação: narcótico, pode causar efeito anestésico, vista embaçada, dores de cabeça, falha respiratória e depressão do sistema nervoso central. _ Contato com a pele: repetidas exposições podem causar ressecamentos da pele.	-Sem efeitos adversos ao meio ambiente. - Não agride a camada de ozônio e não é listado como poluente marinho pela DOT. - Não é imediatamente biodegradável (método do frasco fechado) -	- Reage com agentes oxidantes, halogênios, ácidos, oxigênio, CO, hidreto de alumínio e lítio. - Perigos específicos: Gás inflamável

Fonte: Adaptado de : BRASKEM, 2012; CABARRIRA, 2012; DUPONT, 2012 & HARP, 2012.

### **3- EM BUSCA DE AEROSSÓIS COM PERFIL MAIS VERDE**

Este capítulo descreve quais características um aerossol precisa adquirir para se tornar um produto sustentável com base nos princípios da química verde, os quais através de um estudo de caso foram comprovados ser eficientes para analisar a necessidade de desenvolver substitutos para o CFC. Sendo que o desenvolvimento desses substitutos devem seguir obrigatoriamente determinados princípios como, por exemplo, serem ambientalmente aceitáveis dentro de um prazo tecnicamente desafiador e também serem encarados não so como um produto químico levando em consideração apenas os efeitos nocivos que ele pode causar ao ambiente, mas também os efeitos políticos e econômicos que podem ser gerados, os quais levaram ao Protocolo de Montreal (Tópic 2). (HEATON. et. al., 2006).

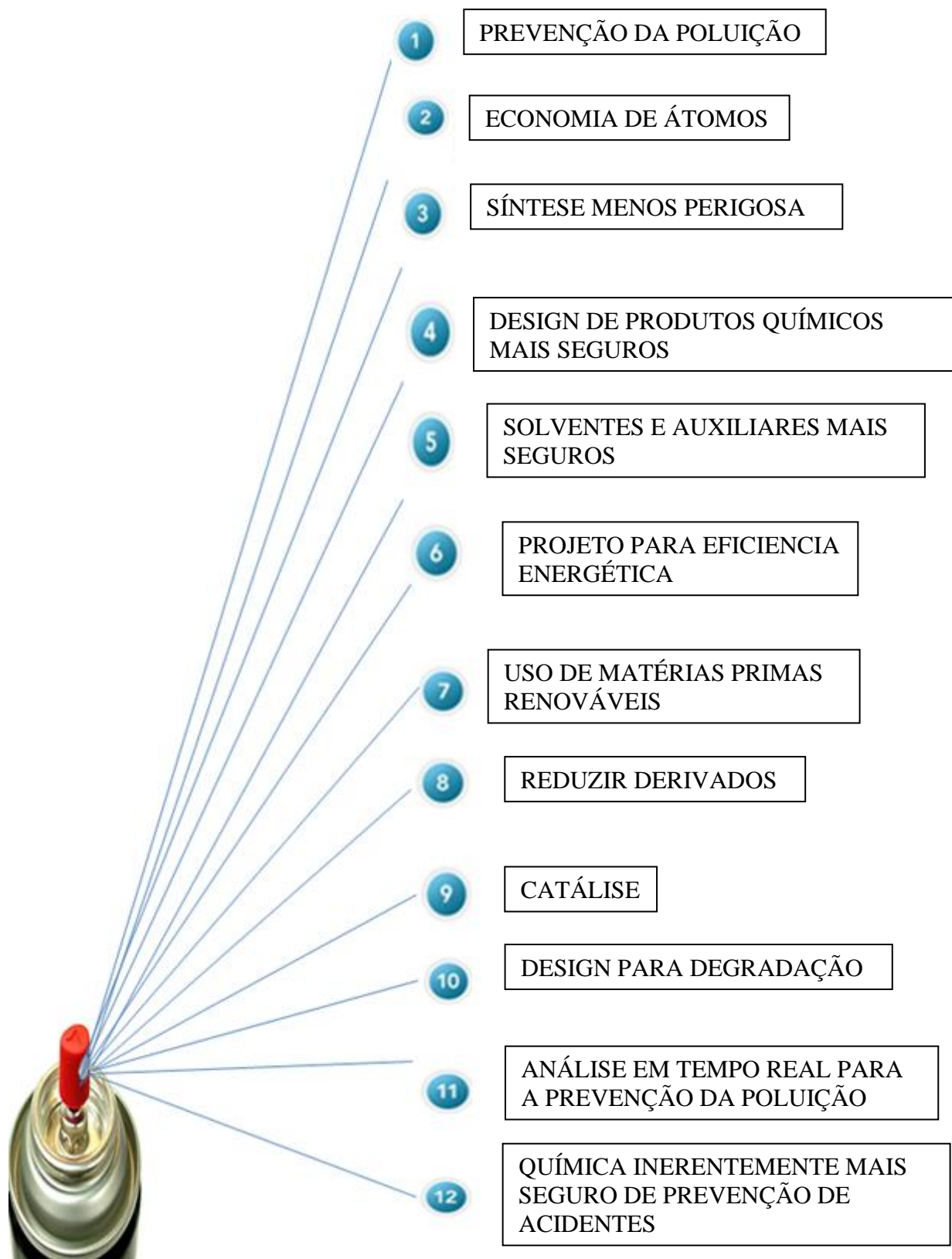
Existem diversas organizações científicas, governamentais e não governamentais como, por exemplo, a agência de proteção ambiental americana EPA–*Environmental Protection Agency*, *Greenseal*, *Sustainable Chemistry Summit* –SCS no Canadá, Instituto de Química Verde nos Estados Unidos (GCI), o Centro de Excelência de Química Verde na Inglaterra, o centro para Química Verde na Austrália, a União Internacional de Química Pura e Aplicada (IUPAC), a CETESB no Brasil, entre outras, que têm desempenhado um papel fundamental na melhoria dos conhecimentos sobre a química sustentável. Todavia, é necessário que esta nova abordagem da química seja acessível à sociedade para que esta compreenda como os princípios da química verde (explicados com mais detalhes nos tópicos a seguir) são aplicados para a melhoria de produtos do nosso cotidiano.

#### **3.1 - As origens dos princípios da química verde e as suas implicações para os produtos em aerossóis**

Na década de 80 a Associação das Indústrias Químicas do Canadá iniciou um movimento chamado de *Responsible Care* que foi adotado posteriormente no Brasil como “Atuação Responsável”. Esta iniciativa procurou difundir as ações para reduzir os impactos negativos da indústria química na sociedade. Foi um marco importante para a tendência à prevenção da poluição. Em 1991 a EPA lançou um projeto para este fim e no mesmo ano, o responsável por este projeto, Paula Anastas, sugeriu o uso do termo química verde. Para

difundir a prática da química que visa “a prevenção da poluição na fonte” foi publicado em 1998 por Anastas e Warner o livro que difundiu a primeira versão dos doze princípios da química verde. Warner era um químico muito reconhecido da Polaróide que pesquisava a elaboração de formulações de reações mais sustentáveis. Sua contribuição para o avanço da química verde tem sido notória e divulgada através da organização não governamental *Beyond Benign*.

A divulgação inicial da química verde no Brasil se deu através de artigos da química nova (Lenardão *et. al*, 2003; Prado, 2003; Silva, Lacerda & Jones Jr., 2005). O material disponibilizado nesta página é uma tradução dos módulos de química verde da Universidade de Scranton coordenados pelo Professor Michael Cann. Uma das versões dos 12 princípios está na Fig. 14.



**Figura 14:** Representação esquemática dos 12 princípios da química verde

Fonte : Adaptado de WARNER BABCOCK, 2012.



### **3.2- CARACTERÍSTICAS BÁSICAS PARA PRODUZIR UM AEROSSOL SUSTENTÁVEL**

Os aerossóis possuem uma formulação variável dependendo de sua composição, portanto é necessário reconhecer a complexidade da tarefa de modificar uma formulação já ajustada em termos de pressão e solubilidade, devido à substituição de alguns dos componentes perigosos para poder elaborar um aerossol mais verde como a sociedade deseja. Desde a divulgação dos danos causados pelos CFCs na década de 70, a ênfase para o perfil verde é dada ao propelente. O programa Ar Limpo iniciado pela EPA (A agência de proteção ambiental dos EUA) nesta mesma época inclui a industrialização de aerossóis e por isso os propelentes alternativos em potencial são divulgados pela agência.

No caso dos aerossóis, existem acordos não oficiais que os definem como ambientalmente preferíveis (EP) eles teriam que ser para se tornarem um produto sustentável. No entanto, muitas vezes os benefícios da química em um sistema de aerossol, principalmente em produtos de alta formação de espuma, superam pulverizadores de líquidos, quer sejam ambientalmente preferíveis ou não. Conforme as diretrizes AMREP, a empresa que desenvolveu um novo sistema de aerosol FEP (Perfil Ambiental favorável), para estar dentro desse critério o aerossol deve atender aos seguintes requisitos: a) formulação com potencial reduzido de substâncias que causam o aquecimento global, b) concentração ultra baixa de COVs (Compostos Orgânicos Voláteis), c) biodegradabilidade, d) apresentar vantagens em relação às formulações com líquidos, e) tamanho de partículas e atomização equivalente ou melhor que o fornecido por sistemas líquidos, f) tipo da embalagem. A vantagem sobre líquidos pode ser justificada pelos seguintes fatos: 1) segurança - os aerossóis são hermeticamente fechados, sendo desta forma a prova de vazamento, invioláveis e sem possibilidade de contaminação, 2) precisão - misturas de aerossóis são predefinidas na fábrica, evitando desta maneira uma diluição manual para evitar perda de materia prima por derrame e a descalibragem do sistema, 3) confiabilidade - os aerossóis são hermeticamente fechados e evitam vazamentos e transferência de produto incorreto, além de terem que fornecer etiquetas completas com todas as advertências e instruções, 4) eficiência- o sistema de aerossol possibilita um maior desempenho em relação a qualquer tipo de produto, além de fornecer a quantidade necessária de concentrado, 5) economia – a química do aerosol é inerentemente uma concentração de ingredientes ativos, a qual é até 20 vezes mais eficaz e economica que qualquer sistema, 6)

ergonometria - latas de aerossol são menores, mais leves, mais portáteis, que qualquer outro pulverizador, 7) reciclagem – as embalagens e o conteúdo são recicláveis.

Um exemplo de embalagem de aerossol que está dentro do critério FEP é aquela feita com aço 100% reciclável livre de estanho e que é revestida com um polímero especial, sendo 18% mais leve que as embalagens de aço comum. Durante a produção do aço revestido de polímero não há geração de resíduos aquosos e a emissão de COVs é praticamente nula, e como o revestimento polimérico não impede a reciclagem, este é utilizado como combustível limpo. Outro exemplo de embalagem que está dentro do critério FEP seria de caixa de papel, a qual deve conter uma média de mais de 45% de papel pós-consumo que passou por um processo de clareamento sem cloro e a madeira utilizada na produção do restante do papel deve ter suas origens em florestas sustentáveis. A tampa de polietileno de alta densidade (PEAD) também deve ser levado em consideração pois é um dos plásticos mais usados e facilmente reciclados juntamente com o polipropileno (PP), também deve possuir um estilo especial proporcionando uma redução na fonte de 75% em relação à tampa padrão.

A questão dos COVs é central para um aerossol FEP. Assim sendo, as agências de proteção ambiental a EPA dos EUA, a CARB (*California Air Resource Board*), OTC (*Ozone Transport Commission*), LADCO (*Lake Michigan Air Directors Consortium*) e a ANVISA, CETESB e CONAMA no Brasil, estabelecem os limites de COV permitidos em produtos químicos e monitoram a qualidade do ar. Dentro desse contexto, os químicos da AMREP desenvolveram uma formulação inovadora para o produto *MISTY Aspire* que reduz o limite para o teor de COV ao mínimo possível (Tabela 9), sem sacrificar o desempenho do produto (AMREP, 2008).

Segundo dados da AMREP(2008), os produtos mais competitivos são formulados para estar dentro do teor máximo permitido de COV. A tecnologia *Aspire* permite uma redução de 34,8% de COV para apenas 4%, ou seja, houve uma redução de 88,5%, quando comparada à fórmula padrão do produto A00806 X-Wax.

Outro parâmetro importante que está relacionado com os COVs é o Potencial de Aquecimento Global (PGA), ou GWP (*Global Warming Potencial*). A problemática deste parâmetro é ligada ao fato de que propelentes que não emitem COV, tais como HFC-134a e HFC-152a, porém causam o efeito estufa devido ao alto valor de PAG, a saber, de 1300 e 140, respectivamente (utilizando o padrão de 100 anos “*Integrated Time Horizon*”) (AMREP, 2008).

Com respeito à biodegradabilidade, para fabricar um produto alternativo é necessário traçar um perfil sustentável, sendo que dentro do novo sistema de aerossol Aspire da AMREP há dois níveis de biodegradabilidade certificados pelo SCS (*Scientific Certification Systems*) e a *RespirTek*: 1) “prontamente biodegradável” (60 % de biodegradação formando CO<sub>2</sub>, minerais e H<sub>2</sub>O ao longo de 10 dias) ou “finalmente biodegradável” (mais de 60% de biodegradação gerando CO<sub>2</sub>, minerais e H<sub>2</sub>O ao longo de 28 dias). Até o momento 5 produtos da linha Aspire atendem o nível 1 e um deles o nível 2.

Quando o critério é a quantidade do ingrediente ativo liberada por cada jato do spray e a superfície alvo da deposição das gotículas, a questão a ser considerada é o tamanho e a distribuição das partículas liberadas em cada porção do spray. Na tecnologia desenvolvida pela Aspire aos produtos em aerossol possuem partículas maiores (Tabela 10) do que aquelas produzidas por um pulverizador de gatilho padrão, minimizando desta forma a inalação de nanopartículas, as quais são controladas não somente pelo tipo de válvula e a fenda de saída do spray, mas também pela formulação do aerossol.

Tabela 10: Comparação do tamanho médio das partículas (em Microns)

Produto testado	pulverizador de gatilho comercial	Amrep Aspire FEP Aerossol	Varição (+/-)	Varição (+/-)
limpador de vidro	140.76	174.49	33.73	24.0%
multi-produto para limpeza	105.30	170.81	65.51	62.2%
limpeza / polônês	118.91	204.94	86.03	72.3%

FONTE: AMREP, INC, 2008.

### 3.3 OS DESAFIOS DE PRODUZIR PROPULSORES VERDES

De acordo com (YULE, 2003) a principal substituição para os propulsores de CFC tem sido os gases liquefeitos de hidrocarbonetos, pois esses propelentes não possuem grande potencial de efeito estufa e suas propriedades termodinâmicas são bastante semelhantes ao do CFC, o que acarreta uma fácil adaptação para a indústria. Todavia, os hidrocarbonetos possuem um alto nível de inflamabilidade e, em certas aplicações industriais como por exemplo na Europa, existe um Código Voluntário de Prática que permite o uso do HFC em

vez do HC, devido a sua não – inflamabilidade mesmo sendo um gás de efeito estufa relativamente potente.

Classificar um composto como um COV tende a variar de região para região, sendo que nos EUA, por exemplo, há severas restrições para o uso de COV em produtos domésticos (CARB -*California Air Resources Board*), pois mesmo os COVs representando apenas cerca de 3% do problema, ele é considerado uma emissão desnecessária porque não afeta os resultados do processo de produção. O principal propulsor utilizado nos EUA para solucionar a questão dos COV, é o propulsor de HFC.

É provável que no futuro próximo haja mais restrições em relação aos COVs e ao teor de gás com efeito de estufa, e não ainda não há um propulsor totalmente sustentável para substituir o HC ou o HFC. Portanto já é necessário fazer modificações no sistema de aerossol, afim de, adaptar o sistema para utilizar um teor menor de HC, ou usando um gás inerte propulsor ou de outras tecnologias, enquanto ao mesmo tempo, a substituição de qualquer etanol na lata, por líquidos aquosos.

### **3.4 SUBSTITUTOS**

Existe inúmeras métodos de determinar a quantidade de emissão de um aerossol, no entanto, de acordo com Heaton e colaboradores (2006), a tarefa de calcular quantas toneladas de CFCs seriam necessárias para destruir todo o ozônio na estratosfera exige o conhecimento de determinados dados como por exemplo: o raio da terra, a altura e massa total de ar, a altura da menor e maior parte da camada de ozônio (estratosfera) acima da terra (aproximadamente 15 e 36 km), a concentração de ozônio existente (cerca de 10 ppm) e a quantidade de moléculas de ozônio que são destruídas por um radical cloro (cerca de 1.000).

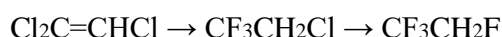
Como pode ser observado, é razoavelmente complicado controlar uma emissão de aerossol, portanto o governo dá incentivos para criar cada vez mais substitutos sustentáveis os quais englobam vários fatores no processo do seu desenvolvimento como, por exemplo, as propriedades termodinâmicas, estabilidade, não-inflamabilidade, não-toxicidade, mudanças significativas em quaisquer outras propriedades pertinentes (pressão de funcionamento para frigoríficos), compatibilidade de materiais (lubrificantes em refrigeradores), isento de átomos de cloro, viáveis economicamente e fáceis de administrar. Abaixo está disposta uma tabela (Tabela 11), que demonstra algumas propriedades dos CFCs e de algumas substituições possíveis.

Tabela 11: Propriedades de alguns CFCs e substituições possíveis.

Material	PM (g/mol)	Varição de Entalpia KJ/mol	Pe/°C	Pf/°C	Inflamabil idade	Toxicidade	Custo (Na década de 70)
CCl <sub>2</sub> F <sub>2</sub> *	121	20.0	-29.8	-155.0	não	+	moderado
CHClF <sub>2</sub> *	86.5	20.2	-40.8	-160.0	não	+	moderado
CF <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> F ***	102	22.1	-22.2	-108.0	não	desconheci do em 1970	moderado
NH <sub>3</sub>	17	23.2	-33.4	-77.7	sim	+++++	barato
H <sub>2</sub> O	18	40.4	100	0	não	+	desprezível
Iso-C <sub>4</sub> H <sub>10</sub>	58	21.0	-11.7	-159.7	sim	++	moderado
CO <sub>2</sub>	44	25.1	-78.5	-56.6	não	+	barato

Fonte: Adaptado de HEATON. et. al., 2006)

O procedimento realizado para se obter um substituto é algo que também deve ser avaliado, pois no caso dos CFCs quando CCl<sub>4</sub> quando reage com HF, produz CFC-11 (CCl<sub>3</sub>F) e CFC-12, juntamente com cloreto de hidrogênio gasoso (HCl), e ao controlar a temperatura e pressão, pode-se obter rendimentos elevados do CFC desejado. No entanto, por exemplo o HFC-134a (um dos substitutos para os CFCs) ainda possui seu procedimento (como demonstrado da equação abaixo), dividido em várias etapas, tornando economicamente menos inviável que o CFC.



Portanto, o desafio de desenvolver essas substituições num período de tempo muito curto se torna um desafio, bem como as inovações em pesquisa e desenvolvimento que são necessárias para alcançar o objetivo final. (HEATON. et. al., 2006).

### 3.5- PROPULSORES DE AEROSSÓIS MAIS VERDES

Desde a descoberta da sua natureza destrutiva, as SDO têm sido substituídas por outras substâncias. Em alguns casos é difícil encontrar, e dispendioso produzir substitutos, que podem ter efeitos secundários indesejados ou que podem não ser apropriados para todos os usos. Tanto os especialistas como o público necessitam permanecer em alerta para garantir

que os substitutos não causem efeitos adversos à saúde, trazendo preocupações de segurança ou outros danos ambientais como o aquecimento global, por exemplo. Como é habitual, o último quilômetro no percurso para a completa eliminação dos CFCs é o mais difícil. (PNUMA, 2010).

Os HCFCs foram introduzidos no mercado a fim de substituir os CFCs e eram conhecidos como substâncias de transição o qual tinham uma série de limites e reduções que levaram a uma futura retirada do mercado. Ajustes finais em Viena (1995) e Montreal (1997) impuseram limites a todas as 95 substâncias controladas, cobrindo algumas brechas anteriores (SPIRO e STIGLIANI, 2009).

Mais tarde, Du Pont, que era o maior fabricante de CFCs, entrou no mercado de hidroclorofluorocarbonos (HCFC), que são compostos menos estáveis e mais facilmente de se decompor no meio ambiente. Um exemplo é o hidroclorodifluorometano (HCFC-22) que tem uma meia vida de 13,3 anos. Durante alguns anos ele permitiu que seu uso, mas foram proibidos em 1996, com a possibilidade de que eles podem alcançar a estratosfera e destruir o ozônio. (NOLASCO, 2010)

Nesta situação, Du Pont criou hidrofluorcarbonos (HFCs), livre de cloro compostos que é um agente catalisador na destruição do ozônio. Os mais importantes são o 1,1,1,2-tetrafluoroetano (HFC-134a) e 1,1-difluoroetano (HFC-152a). O 134a é um gás não inflamável, mas é classificado como um gás de efeito estufa por causa de seu elevado potencial de aquecimento global (GWP = 2250), por isso foi restrita pelo Protocolo de Quioto em 1997. <sup>a</sup> 152 é um gás inflamável com uma meia-vida de 1,5 anos, mas não é classificado como compostos orgânicos voláteis (COV), de modo que ainda é usado na formulação de aerossóis. (NOLASCO, 2010)

A mais recente adição à hidrocarbonetos halogenados, olefinas são os hidrofluorcarbonos (HFO), foram liberados gás refrigerante pela Honeywell em 2009. Tetrafluoreto de propileno (HFO1234ze) é listado como um COV, mas é um gás não inflamável. Como uma de olefinas (hidrocarbonetos insaturados com uma ligação dupla entre dois carbonos na molécula) reage e se decompõe facilmente no meio ambiente, com uma atmosfera de semi-vida de 18 dias. A ligação dupla pode ser desvantajoso em um aerossol, que também pode reagir com o ingrediente ativo, de modo que a sua aplicação e compatibilidade deve ser previamente testados e verificados. (NOLASCO, 2010)

Atualmente, a seleção correta do propulsor deve ser analisada do ponto de vista ambiental, técnico e econômico. Na Tabela 12 estão as propriedades ambientais de

propulsores de aerossóis. Como pode ser visto o éter dimetílico é o único propulsor composto por hidrocarbonetos que pode ser considerado uma boa opção ambientalmente falando, pois ele não danifica a camada de ozônio (ODP), têm o menor potencial de aquecimento global (GWP), têm um baixo potencial de formação de ozônio fotoquímico (POCP) e um aumento moderado na reatividade (MIR) (NOLASCO, 2010).

Outros critérios para seleção do propelente são a sua disponibilidade e custo. Em muitos casos, ambos os parâmetros estão relacionados e outros dependem de políticas econômicas do governo nesse sentido. Por exemplo, no caso do petróleo, o preço é referenciado no mercado internacional de Mont Belvieu (Houston, Texas) e como matéria-prima custa 780 USD / tonelada em UUEE no México custa 957 USD e 455 USD na Argentina. . (NOLASCO, 2010)

No México o governo custos adicionais de frete e os custos administrativos, enquanto na Argentina o desconto. Preços correspondem aos estabelecidos em outubro de 2011 e podem ser vistos no site do Ministério da Energia, o país em causa. O custo de éter dimetílico está relacionado com a sua produção. Nos Estados Unidos só produziu nos Estados Unidos e recentemente no Brasil. O preço varia de 2,5 kg em USD per os EUA para 1,5 USD no Brasil. A seguir estarão dispostas algumas tabelas de substitutos de alguns compostos utilizados no aerossol: (NOLASCO, 2010)

Tabela 12: Propriedades ambientais de alguns propelentes

Propelente	Fórmula	ODP	POCP	GWP	MIR	Média de vida
CFC-11	$\text{CCl}_3\text{F}$	1,00	-	10200	-	50 +/- 5 anos
CFC-12	$\text{CCl}_2\text{F}_2$	0,95	-	31600	-	102 anos
CFC-14	$\text{CClF}_2\text{-CClF}_2$	0,75	-	40000	-	300 anos
HFC-152a	$\text{CH}_3\text{-CHF}_2$	0	0	190	-	1,5 anos
HFC-142b	$\text{CH}_3\text{-CClF}_2$	0	0	600	-	9,5 anos
HFC-134a	$\text{CH}_2\text{F-CF}_3$	0	0	2250	-	14 anos
Dimetil	$\text{CH}_3\text{-O-CH}_3$	0	12	2	0,76	8 dias
Propano	$\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-CH}_3$	0	42,1	3	0,46	14 dias
N- Butano	$(\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-})_2$	0	41,1	4	8,1	9 dias
Isobutano	$(\text{CH}_3)_3\text{CH}$	0	31,5	4	1,17	9 dias
Gás carbônico	$\text{CO}_2$	0	-	1	-	122 anos
Óxido nitroso	$\text{NO}_2$	Baixo	0	18	-	120 anos
Padrão ODP: CFC-11=1 / POCP Standard: Etileno=1 / Padrão ODP: $\text{CO}_2$ =1						

Fonte: (NOLASCO, 2010)

As SDO ainda podem vazar durante o uso regular de produtos ou liberadas no fim do ciclo de vida de um equipamento, caso este não seja eliminado apropriadamente. Elas podem ser recolhidas, recicladas e reaproveitadas se os técnicos e os usuários de equipamentos seguirem os procedimentos corretos de manutenção e descarte. A destruição das SDO é possível, embora seja relativamente dispendiosa e laboriosa. Estes químicos devem ser destruídos através de tecnologias discutidas e aprovadas pelos intervenientes do Protocolo de Montreal (PNUMA, 2010). Abaixo na Tabela 13 estão listados alguns exemplos de SDO e seus possíveis substitutos.

Tabela 13: Substâncias destruidoras do ozônio mais utilizadas e seus substitutos.

Uso	SDO	Características	Alternativas
Refrigeração e ar condicionado	CFC 11, 12, 113, 114, 115	Longa duração, Não tóxico, Não corrosivo, não inflamável. Também são versáteis. Dependendo do tipo de CFC, podem permanecer na atmosfera entre 50 e 1700 anos.	HFCs, hidrocarbono, amônia, água. Tecnologias alternativas: ar condicionado a partir de combustão de gás, refrigerantes por adsorção.
	HCFC 22, 123, 124	Destroem a camada de ozônio, mas em muito menor escala. Também estão a ser diminuídos.	Veja acima
Aerossóis	CFC 11, 12, 114	Veja acima	Tecnologias alternativas: ar condicionado a partir de combustão de gás, refrigerantes por absorção.

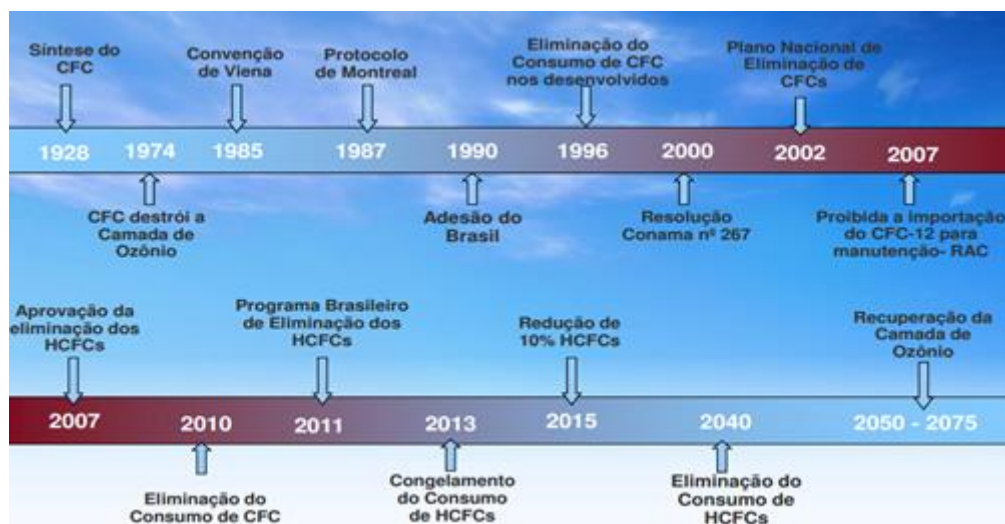
Fonte: adaptado de PNUMA, 2010.

A importância do desenvolvimento de novos produtos para substituir os ambientalmente inaceitáveis é um fato bastante conhecido, no entanto é importante compreender que os problemas ambientais nem sempre possuem uma única solução e que é possível transformar a busca dessa solução em algo inovador criando uma oportunidade de negócio e obtendo lições importantes, por isso no capítulo a seguir será demonstrado através de aplicações práticas como os problemas causados pelos aerossóis podem ser solucionados parcialmente.



## 4 – AÇÕES PARA REDUÇÃO DO IMPACTO AMBIENTAL CAUSADO POR AEROSSÓIS DOMÉSTICOS

Este capítulo demonstra exemplos práticos que podem resolver em parte os problemas ambientais considerados no Tópico 2. O setor de aerossóis representa apenas uma pequena parte dos consumidores de SODs. O ministério do Meio Ambiente Brasileiro desenvolveu um programa nacional para a eliminação dos HCFCs, o que tem afetado muitas empresas de manufatura, bem como outras de serviços. Para situar a atual posição brasileira na evolução da problemática dos propelentes CFC e HCFC, a Figura 15 ilustra o ano de origem dessas substâncias até o período previsto para a recuperação final da camada de ozônio.



**Figura 15:** A evolução da problemática dos propelentes halogenados

Fonte: MMA, 2011.

### 4.1 PRÁTICAS SUSTENTÁVEIS APLICADAS NO SETOR DO AEROSSOL

YULE (2003) prevê que a aplicação de legislações específicas direcionará a redução do teor de COVs em aerossóis, e para alguns produtos haverá uma completa proibição deles. Contudo a redução do COV conduz a dois grandes problemas, além de uma série de

dificuldades a eles relacionadas, como por exemplo, a redução de COV significa usar menos propelente, o que acarreta menos energia termodinâmica para atomização e, provavelmente, uma pressão mais baixa.

Na prática da química verde é esperado que o substituto mais aceitável fosse a água, porém por possuir uma alta tensão superficial e uma viscosidade elevada, em comparação com um hidrocarboneto líquido, é mais difícil alcançar a eficiência da atomização com soluções aquosas. Usar a água como substituto também é uma razão de marketing, pois o cliente pode resistir em comprar produtos que parecem ter muitos compostos químicos na formulação, no entanto, diante desta tendência, certos solventes terão que sofrer alterações o que acarretará em mudanças na eficiência dos novos produtos.

Atualmente há pouca pesquisa publicada que visa melhorar os projetos de atuadores e inserções em aerossóis. No entanto, é evidente que o grande número de patentes em relação ao atuador e design de inserção indica que os fabricantes tiveram interesse neste assunto, porém os produtos atuais não obtiveram significativas mudanças mecânicas em relação àqueles utilizados há 25 anos. Uma das atuais inovações foi a câmara prévia para o orifício de saída incorporada para que a vaporização extra em atomizadores de dois fluidos produzam gotas menores, entretanto, tais melhorias não têm sido geralmente implementadas devido à falta de incentivos para a indústria.

A utilização de gás comprimido inerte na embalagem (normalmente nitrogênio, mas o dióxido de carbono tem algumas vantagens devido à sua solubilidade em água) também pode ser considerada uma inovação, no entanto, estes produtos não tiveram sucesso devido à baixa qualidade da pulverização, pois propelentes de gás comprimido tem uma pressão instável durante a utilização. Esse fato fez com que fabricantes tentassem incorporar reguladores de pressão para manter a taxa de fluxo constante, no entanto, estes podem operar apenas através da manutenção da pressão quando a embalagem estiver vazia, gerando um desperdício de energia de pressão.

A tecnologia de bomba para aerossóis domésticos também é outra inovação que está bem estabelecida, mas não tem sido o alvo de investigação e desenvolvimento, pois tem que ser fáceis de utilizar e fornecer pressões mais elevadas do que as utilizadas atualmente e estas necessidades deverão ser associadas com inserções em atomizadores mais eficientes.

Segundo YULE (2003), a energia elétrica seria outro fator que poderia ser utilizado nas latas de aerossol, de alguma forma, a fim de produzir ou aumentar a atomização. Esta energia pode ser a partir de uma bateria ou fornecida por uma aplicação de pressão para

transdutores piezoelétricos. No entanto, os valores destes dispositivos ainda são duas vezes mais caros do que os de latas de aerossol comum, de modo que não seria viável o trabalho de desenvolvimento.

Todavia a inovação esta se tornando cada vez mais necessária, já que propelentes estão sendo substituídos e suas embalagens e componentes deverão passar por adaptações, por isso nos itens (4.2, 4.2.1 e 4.2.2) a seguir está descrito algumas metodologias utilizadas atualmente para medir as emissões de aerossóis, que tem como finalidade retardar ou até mesmo banir o uso de substancias nocivas ao meio ambiente.

## 4.2 METODOLOGIAS PARA ESTIMATIVA DE EMISSÕES

De acordo com a (CETESB, 2011) as emissões de aerossóis normalmente ocorrem pouco depois da produção, em média seis meses depois da venda. No entanto, o período entre fabricação e a venda pode variar significativamente dependendo do setor. As estimativas das emissões de aerossóis podem ser estimadas partindo da seguinte equação:

$$\text{Emissões } S_t = FE + S_{t-1} \cdot (1 - FE) \quad (7)$$

Sendo: Emissões S = emissões no ano t;  $S_t$  = quantidade de aerossóis vendido no ano t;  $S_{t-1}$  = quantidade de aerossóis vendido no ano t-1; FE = fator de emissões (= fração de substancia química emitida no ano inicial de uso);  $D_{t-1}$  = quantidade de aerossóis destruído no ano t-1.

Quando FE = 50% é adotado, o resultado de emissões de HFCs no ano t = 50% da quantidade de HFCs contida em aerossóis vendidos no ano t + 50% da quantidade de HFCs contida em aerossóis vendidos no ano t-1. Sendo que a estimativa das emissões de CFCs é realizada utilizando a mesma metodologia mostrada acima, já que o processo de uso é o mesmo diferindo somente a substância química utilizada. Para a realização dos cálculos é necessário saber o consumo de CFCs ao longo do período considerado (CETESB, 2011).

### 4.2.1 AMOSTRAGEM (*TIME-WEIGHTED AVERAGES*)

Nas amostragens é muito importante levar em consideração que as concentrações dos poluentes podem variar rapidamente conforme o tempo, portanto as concentrações médias relativas a um fixo período de tempo (*time-weighted averages*) são a forma mais apropriada de medida em pesquisas de longa duração.

Essa técnica consiste em incluir sistemas absorvedores de gases, onde um determinado volume de atmosfera é borbulhado em uma solução absorvedora que é levada ao laboratório para análises que usualmente usam métodos volumétricos ou espectrofotométricos. Assim, podem ser analisados gases como o SO<sub>2</sub>, Cl<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>S e NH<sub>3</sub>. Adsorventes sólidos são também empregados, sendo comumente usados para análises de baixas concentrações de compostos orgânicos. Esses coletores podem ser de dois tipos: amostradores passivos e os de amostragens ativas, em que o ar é bombeado para dentro do tubo. Em ambos os casos a espécie a ser analisada é adsorvida ou por elevação da temperatura ou pela ação de um solvente adequado que a extrai para a subsequente transferência ao cromatográfico a gás. Essa metodologia é bastante complexa, pois permite determinações de concentrações bastante baixas, um requisito fundamental em análise de atmosferas não contaminadas, sendo que a produção de misturas gasosas padrão é uma etapa complexa de todo este processo analítico.

Há também, neste tipo de amostragem, os tubos de difusão, que combinam um pouco de cada técnica acima mencionada e que têm tido muitas aplicações nos últimos anos. Nele, um reagente específico é adsorvido em uma tela de aço-inox que está fixa na base de um tubo de acrílico de pequenas dimensões e com o outro lado aberto; o tubo é exposto ao ar a ser amostrado por um dado tempo (várias semanas); o ar difunde pelo tubo até o adsorvedor, e a velocidade de difusão é proporcional à concentração da espécie na atmosfera amostrada. (MOZETO, 2001).

### 4.2.2 DETERMINAÇÕES DE CONCENTRAÇÕES

A técnica da cromatografia gasosa permite que amostras sejam injetadas diretamente no equipamento de análise sem pré-concentração, como acontece na análise de gases como o O<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>, CO e CO<sub>2</sub> e misturas de compostos orgânicos voláteis com altas sensibilidades analíticas. (MOZETO, 2001).

É importante ressaltar que existem inúmeros métodos de medir as emissões de aerossóis, no entanto segundo o Instituto Brasileiro de Meio Ambiente e dos Recursos Naturais Renováveis (IBAMA-órgão responsável pelo controle das importações e usos das Substâncias que Destroem a Camada de Ozônio (SDOs)), estabeleceu os padrões nacionais de qualidade do ar, ampliando o número de parâmetros anteriormente regulamentados através da Portaria GM n. 0231 de 27 de abril de 1976. Essa legislação define que a coleta de amostras de ar é feita pelo ‘método do amostrador de grandes volumes (Hi-vol) ou método equivalente’. (MOZETO, 2001).

Para análise específica de CFC e HCFC no meio ambiente é utilizado cromatógrafo o detector utilizado é o detector de captura eletrônica - DCE (ou ECD, “*Electron Capture Detector*”). Como as concentrações são muito baixas nessas amostras ambientais (partes por trilhão por volume, pptv) o gás da fase móvel deve ser ultra-puro. Por exemplo, a determinação de concentrações da ordem de, é necessária a utilização de um gás de arraste ultrapuro (99,999%). Por exemplo, uma mistura de argônio (95%) e metano (5%), mantida sob alta pressão em cilindros especiais e que flui através do sistema a um fluxo constante de 35,0 ml/min (MARANI, 2003).

### **4.3 APLICAÇÃO DA ABORDAGEM DOS 3RS NO SETOR DE ENVASE DE AEROSSOIS**

De acordo com (KUSSELEWSKI, 2009) praticamente todos os componentes de um aerossol são recicláveis, todavia existem dois tipos importantes de descarte: os descartados no período de produção (com defeitos, produtos cancelados, armazenados incorretamente etc.), e os que são descartados para o lixo após o uso dos mesmos pelo consumidor. Em ambos os casos o processo de reciclagem é similar, diferindo apenas nas circunstâncias nas quais as latas são descartadas e no momento pelo qual são recicladas.

No primeiro caso o aerossol descartado dentro do período de produção, deve ser separado como qualquer outro resíduo industrial e analisado dentro dos aspectos de Recuperação de energia, Reciclagem e Reutilização. Este processo é conhecido como a lei dos 3 R que, trata-se de um processo também aplicável em aerossóis de descarte doméstico, pois eles também possuem materiais e energias recuperáveis.

### **4.3.1 RECUPERAÇÃO DE ENERGIA**

Durante a perfuração os propelentes inflamáveis e vapores de solventes são captados e conduzidos a um forno, que pode ser de incineração, de forma que a operação de queima de outros resíduos é efetuada com o aporte de calor e a própria combustão no processo. Também esta energia liberada pode ser utilizada como recurso para qualquer outra fonte de calor, por exemplo, aquecimento, produção de vapor. (KUSSELEWSKI, 2009).

### **4.3.2 RECICLAGEM**

Os componentes do aerossol são separados em líquidos e sólidos. Os líquidos obtidos durante a perfuração são contidos e recuperados após eliminar o propelente. Nos aerossóis de descarte são primeiramente separados por tipo e marca de produto e depois são perfurados, a fim de recuperar o concentrado o qual deve estar livre de gás propelente, para em seguida ser analisado para a possível reutilização do mesmo.

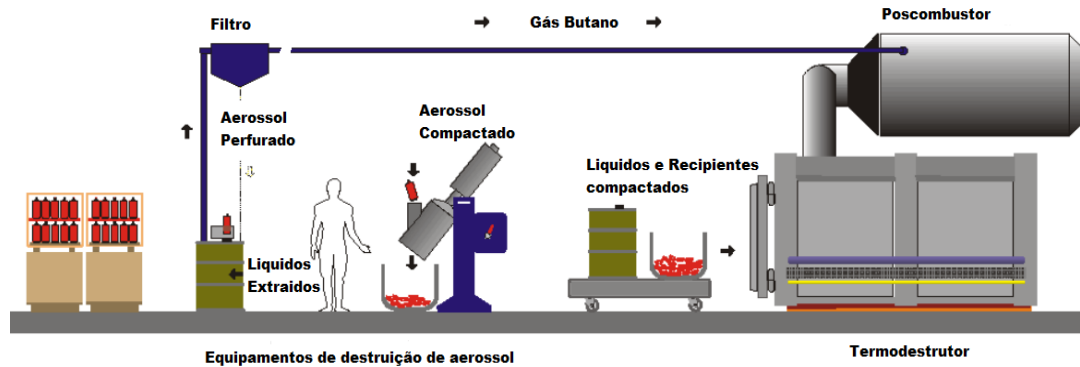
Os concentrados obtidos na perfuração do descarte de aerossóis contêm solvente a base de álcool etílico, destilado base para inseticidas, etc. Estes solventes podem ser recuperados através de uma destilação simples ou fracionada. Podem ser também reutilizados, desde que atendam a pureza necessária para preparar os concentrados ou outros produtos com diferente teor de pureza.

É importante enfatizar que em todos os casos deve-se verificar o balanço de custos versus benefícios que implica na consequência da aplicação destes procedimentos comparativamente com os custos da operação, tratamento e disposição final dos líquidos considerados efluentes industriais. Na Fig. 16 abaixo está ilustrado um esquema de tratamento de aerossol.

Os resíduos dos aerossóis podem ser encaminhados para empresas autorizadas de tratamento de resíduos industriais, para que o procedimento de destruição, tratamento e disposição final com recuperação de energia e materiais envolvidos seja realizado, ou pode haver a realização do procedimento 3R na própria planta de produção.

Para o último caso, a empresa que fabrica os aerossóis deve estar registrada nos organismos governamentais, sendo autorizada para efetuar o tratamento de resíduos perigosos e ser recicladora devendo atender os requerimentos oficiais para homologação de tratamento e

reciclagem. Esta segunda opção tem a vantagem de evitar o transporte que pode vir a apresentar riscos na manipulação de aerossóis com defeito, além disso, podem ser despressurizados nas plantas diariamente diminuindo o risco de acumulação de descartes. (KUSSELEWSKI, 2009).



**Figura 16:** Processo de tratamento de aerossol

Fonte: BRAUNCO S.A, 2012.

### 4.3.3 REUTILIZAÇÃO

O reenvazamento consiste no processo de reinjetar o concentrado e o propelente na embalagem através da válvula. Esta prática não é adotada pelas empresas autorizadas em envases de aerossol, pois esse ato pode gerar perigo aos consumidores. No entanto esse procedimento é realizado em alguns casos por empresas clandestinas para falsificar marcas importantes, gerando riscos pela falta de controle do produto colocado, pois pode ocorrer a mistura do novo produto com restos do produto anterior, uma vez que eles utilizam embalagens de produtos diferentes. (KUSSELEWSKI, 2009).

## Conclusão

Existem inúmeros produtos que usamos no nosso cotidiano que devem ser investigados a fim de garantir que todo o seu ciclo de vida seja acompanhado corretamente para minimizar os efeitos que esses produtos causam ao meio ambiente. No caso dos propelentes os quais são utilizados por inúmeros setores, existem órgãos específicos de pesquisa trabalhando somente no desenvolvimento e aplicação de propelentes como é o caso da (IBAMA-órgão responsável pelo controle das importações e usos das Substâncias que Destroem a Camada de Ozônio (SDOs))

Os Produtos que utilizam propelentes fazem parte da menor porcentagem de produtos que afetam o meio ambiente, todavia representam como muitos outros produtos de uso cotidiano um papel importante em relação ao desenvolvimento da química verde, por isso por meio desse estudo fica evidenciado a contribuição do aerossol para o desenvolvimento da sustentabilidade.

A investigação dos produtos que utilizam propelentes trouxeram resultados impressionantes quanto à vasta utilização e atualidade de métodos que utilizam a química verde como base de estudo. O aerossol também apresenta papel importante no tratamento de enfermidades, pois fármacos utilizados para o tratamento, por exemplo, de asma utilizam propelentes, daí a necessidade dos químicos possuírem ferramentas eficientes para síntese de propelentes mais sustentáveis.

As pesquisas voltadas para o desenvolvimento de aerossóis mais verdes é infelizmente alvo de poucas pesquisas. No entanto o grande número de patentes em relação a esse produto indica que os fabricantes possuem interesse neste assunto. Tem-se atualmente como algo inovador em relação ao aerossol tentativas de melhoria em relação á implementação da água, HCFCs, gás comprimido entre outros, como um propulsores alternativos, o novo designer para a câmara do orifício e ate uso da energia elétrica, todos ainda são considerados métodos ou economicamente inviáveis ou possuem baixa funcionalidade

A elaboração deste estudo reforçou o fato de que através do conhecimento químico é possível prevenir efeitos ambientais negativos. A aplicação da química verde em processos industriais já é uma realidade em larga escala para muitos setores, mas no caso



do desenvolvimento de aerossóis domésticos ainda existem muitos desafios devido a variedade das formulações que precisam estar adequadas às novas tecnologias das embalagens. Espera-se que este trabalho possa motivar novos estudantes a apreciar a importância da aplicação da química verde, mesmo que seja em algumas partes do ciclo de vida do produto, para o desenvolvimento de produtos que poderão ser ainda mais sustentáveis no futuro.

## REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

AKZONOBEL. **Demeon D, Dimethyl Ether**, Disponível em:

[http://www.akzonobel.com/ic/products/dimethyl\\_ether/](http://www.akzonobel.com/ic/products/dimethyl_ether/). Acesso me: 7 Dez., 2012

ALMÁSY. **Novo cenário para propelentes em Sistema Aerossol**, Brasil, p.34, 2012.

Disponível em:

<[http://www.crq4.org.br/sms/files/file/novo\\_cenario\\_para\\_%20propelentes.pdf](http://www.crq4.org.br/sms/files/file/novo_cenario_para_%20propelentes.pdf)>.

Acessado em: 7 Dez. 2012

ANASTAS, P.T.; WARNER, J. **Green Chemistry: Theory and Practice**; Oxford University Press: Oxford, 1998.

APODACA. Verdades sobre la contaminación del aire. **Aerossol La Revista**, México, p. 24, nov.2011. Disponível em:

<<http://issuu.com/mundana-apodaca/docs/noviembre>>. Acessado em:7 Dez. 2012.

AERO PACK - INDUSTRIES INCORPORATED. **Componentes de aerossol**, Filipinas, 2012. Disponível em:

<[http://www.aeropack.com/index.php?option=com\\_content&view=category&layout=blog&id=9&Itemid=12](http://www.aeropack.com/index.php?option=com_content&view=category&layout=blog&id=9&Itemid=12)>. Acessado em: 23 Mar. 2012

AVEFLOR. Aerosol Propellants. Disponível em:

[http://www.aveflor.cz/aerosol\\_propellants.php](http://www.aveflor.cz/aerosol_propellants.php). Acessado em: 7 Dez. 2012.

AMREP- INC PROFESSIONAL PRODUCTS GROUP. **Next Generation FEP Aerosol System**, Atlanta, p. 2, 4, 5,e 6,2008.Disponível em:

<[www.amrep.com/Documents/Misty/Support%20Documents/Misc/Aspire%20Brochure%20for%20Web.pdf](http://www.amrep.com/Documents/Misty/Support%20Documents/Misc/Aspire%20Brochure%20for%20Web.pdf)>. Acessado em: 7 Dez. 2012.

BALL FOUNDATION'S. **Aerossol e Especialidades**, Nova York, Fig.1(d), 2012. Disponível em: <<http://www.ball.com/aerosol-specialty-innovation/>>. Acessado em: 7 Dez. 2012.

BRASKEM. GLP. Disponível em: <http://dc105.4shared.com/doc/wIU-W3l2/preview.html>. Acessado em: 7 Dez. 2012.

BRAUNCO S.A. INDUSTRIA DE PROTEÇÃO AMBIENTAL. **Processo de tratamento de aerossol**, Argentina, Fig. 16, 2012. Disponível em: <<http://www.braunco.com.ar/tratamientoaerosoles.html>>. Acessado em: 7 Dez. 2012.

CABARRIA. REFRIFERANTE 152a. Disponível em: <http://www.cabarria.com/files/2544MSDS%2008%20R-152A.pdf>. Acessado em: 7 Dez. 2012.

CIA. METALIC NORDESTE- CSN. **Processo de fabricação: folha de flandes**, Fortaleza, Fig. 1(c), 2012. Disponível em: <[http://csna0004.csn.com.br:7778/pls/portal/docs/PAGE/CSN\\_10G\\_CT/CSN\\_PRODUTOS\\_METALICA\\_CT\\_PT/FOLHAS\\_METALICAS.PDF](http://csna0004.csn.com.br:7778/pls/portal/docs/PAGE/CSN_10G_CT/CSN_PRODUTOS_METALICA_CT_PT/FOLHAS_METALICAS.PDF)>. Acessado em: 7 Dez. 2012.

CETESB - COMPANHIA AMBIENTAL DO ESTADO DE SÃO PAULO. Relatórios de referencia: **Emissões de CFCs no setor de aerossóis**, São Paulo, p. 10,11, 14 e 16 mar. 2011. Disponível em: <<http://www.cetesb.sp.gov.br/userfiles/file/mudancasclimaticas/geesp/file/docs/consulta/relatorios/aerossóis.pdf>>. Acessado em: 7 Dez. 2012.

CAPCO - CONSUMER AEROSOL PRODUCTS COUNCIL'S. **O que é um produto em aerossol?**, Washington, 2012. Disponível em: <<http://www.aerosolproducts.org/faqs.html>>. Acessado em: 7 Dez. 2012.

Charles O' Connor Ward. *Current Perspectives on Aerosol Toxicity*. **Jornal da Sociedade de Química Cosmética**, Cincinnati, p.1, 2, 4, 5 e 9, mai.1973. Disponível em: <<http://journal.scconline.org/pdf/cc1974/cc025n05/p00271-p00281.pdf>>. Acessado em: 7 Dez. 2012.

DIVERSIFIED CPC- International. **Manual dos propelentes**, Channahon, p.2, 5, 12, 13 e 23, 24, mar. 2010. Disponível em: <<http://www.diversifiedcpc.com/Stewardship/Documents/handbook.pdf>>. Acessado em: 7 Dez. 2012.

DIVERSIFIED CPC- International. **An Introduction to Aerosol Propellants**, Channahon, p.20, 21 ago. 2009. Disponível em: <<http://www.diversifiedcpc.com/PDF/intro.pdf>>. Acessado em: 7 Dez. 2012.

DUPONT. Suva 134a Refrigerant. Disponível em: [http://www2.dupont.com/Refrigerants/pt\\_BR/products/suva/suva134a\\_br.html](http://www2.dupont.com/Refrigerants/pt_BR/products/suva/suva134a_br.html). Acessado em: 7 Dez. 2012.

DUPONT. **R-413A** . Disponível em: [http://msds.dupont.com/msds/pdfs/PT/PPT\\_09004a2f806a2f9a.pdf](http://msds.dupont.com/msds/pdfs/PT/PPT_09004a2f806a2f9a.pdf). Acessado em: 2012.

FEA- EUROPEAN AEROSOL FEDERATION. **História de aerossóis**, Bruxelas, 2012. Disponível em: <<http://www.aerosol.org/about-aerosols>>. Acessado em: 7 Dez. 2012

EXAL CORPORATION. **Processo e Produtos**, Youngstown, Fig. 1(a), 2012. Disponível em: <<http://www.exal.com/ProcessProducts/OurManufacturingProcesses/AluminumSlugFabricationProcess/tabid/83/Default.aspx>>. Acessado em: 7 Dez. 2012.

HARP. **MSDS DME**. Disponível em:

<http://www.harptl.com/downloads%5Cpdf%5Cspec%5CHARP-DME.pdf>. Acessado em: 7 Dez. 2012.

HEATON.A, HODGSON.S, OVERTON.T, POWELL.R. The challenge to develop CFC (chlorofluorocarbon) replacements: a problem based learning case study in green chemistry: *Chemistry Education Research and Practice*. **The Royal Society of Chemistry**, Londres, 2006. Disponível em:

<[http://www.rsc.org/images/Heaton%20paper\\_tcm18-66595.pdf](http://www.rsc.org/images/Heaton%20paper_tcm18-66595.pdf)>. Acessado em: 21 Out. 2012.

ISLAS, M.D. Revisão da Embalagem para o aerossol. **Aerossol La Revista**, México, 15 agost. 2009. Disponível em:

<[http://www.aerossolarevista2.com/index.php?option=com\\_content&task=view&id=336&Itemid=81](http://www.aerossolarevista2.com/index.php?option=com_content&task=view&id=336&Itemid=81)>. Acessado em: 7 Dez. 2012.

IKEDA, Y. et.al. **Measuring the Aerosol Characteristics of the Optimum Insecticide Spray**. 13th Int Symp on Applications of Laser Techniques to Fluid Mechanics Lisbon, Portugal, Fig.6 26-29 June, 2006. Disponível em: [http://ltces.dem.ist.utl.pt/lxaser/lxaser2006/downloads/papers/39\\_4.pdf](http://ltces.dem.ist.utl.pt/lxaser/lxaser2006/downloads/papers/39_4.pdf). Acessado em: 7 Dez. 2012.

YULE, INSTITUTE FOR LIQUID ATOMIZATION AND SPRAY SYSTEMS- ILASS. **The household aerosol: present and future of the world's largest market for spray technology**, Manchester, p.1, 2, 3, 4, 8, 9 e 10, 2003. Disponível em:

<<http://www.ilasseurope.org/ICLASS/iclass2003/plenaries/pl04.pdf>>. Acessado em: 7 Dez. 2012.

JONHSEN. A Alma do Aerossol. **Aerossol La Revista**, México, p. 15, 16,18, 20, out. 2011. Disponível em:

<<http://issuu.com/mundana-apodaca/docs/alr-octubre-2011?mode=window&pageNumber=20>>. Acessado em: 02 ago. 2012.

LENARDÃO *et. al.* Química verde. **Os 12 princípios da Química Verde e sua inserção nas atividades de ensino e pesquisa.** Química Nova, São Paulo, Vol. 26, No. 1, 123-129, 2003

LINDAL Group. **Valves**, Europa, 2012. Disponível em:  
<[http://www.lindalgroup.com/products/products/select\\_category/valves.html](http://www.lindalgroup.com/products/products/select_category/valves.html)>. Acessado em: 7 Dez. 2012.

MMA- MINISTÉRIO DO MEIO AMBIENTE. **Efeito Estufa e Aquecimento Global**, Brasília, 2012. Disponível em:  
<<http://www.mma.gov.br/clima/ciencia-da-mudanca-do-clima/efeito-estufa-e-aquecimento-global>>. Acessado em: 7 Dez. 2012.

MMA- MINISTÉRIO DO MEIO AMBIENTE. **A Eliminação das Substâncias Destruidoras da Camada de Ozônio no Brasil**, Brasília, Fig. 15, p. 5, dez.2011. Disponível em:  
<[http://www.mma.gov.br/estruturas/ozonio/\\_arquivos/1\\_magna\\_130.pdf](http://www.mma.gov.br/estruturas/ozonio/_arquivos/1_magna_130.pdf)>. Acessado em: 7 Dez. 2012.

MOZETO, A. A.. Química atmosférica: a química sobre nossas cabeças. **Química nova na Escola**, São Paulo, p.2, 3, 4, 5, 6, 7 e 8. Cadernos temáticos. N°1. Editora QNEsc. Maio 2001. Disponível em:  
<<http://qnesc.sbq.org.br/online/cadernos/01/atmosfera.pdf>>. Acessado em: 3 Nov. 2012

NOLASCO.J. Recordando o Básico. **Aerosol La Revista**, México, p.21, 22 e 24, 15 out. 2010. Disponível em :  
<<http://issuu.com/mundana-apodaca/docs/octubre>>. Acessado em: 25 Mar. 2012.

PEREYRA, H. A. As Embalagens de Latão de 3 Peças. **Aerosol La Revista**, México, 15 abr. 2010. Disponível em:

<[http://www.aerosollarevista2.com/index.php?option=com\\_content&task=view&id=426&Itemid=81](http://www.aerosollarevista2.com/index.php?option=com_content&task=view&id=426&Itemid=81)>. Acessado em: 25 Mar. 2012.

PNUMA- PROGRAMA DAS NAÇÕES UNIDAS. **Gráficos do ozônio vital**, Nações Unidas, p.5, 6, 8, 9, 13, 14,17, 18 19, 35. 2010. Disponível em:

<<http://www.unep.fr/ozonaction/information/mmcfiles/6348-p-VOG2.pdf>>. Acessado em: 25 Mar. 2012.

PRADO, A. G. S. Química verde. **Os desafios da química do novo milênio**. Química Nova, São Paulo, Vol. 26, No. 5, p. 738-744, 2003.

ROCHA-FILHO, R. **Camada de Ozônio dá Nobel**. Química Nova na Escola, São Paulo, No. 2, p. 10 – 11, 1995. Disponível em: <http://qnesc.sbq.org.br/online/qnesc02/atual1.pdf>. Acessado em: 7 Dez. 2012.

RYAN, T. Green Chemistry & Consumer. **The Greening of Aerosol Propellants**. Disponível em: <http://www.greenchemistrynetwork.org/newsletter/newsletter-29.pdf>. Acessado em: 7 Dez. 2012.

SILVA; LACERDA; JONES Jr. Química verde. **Desenvolvimento sustentável e Química Verde**. Química Nova, São Paulo, Vol. 28, No. 1, 103-110, 2005.

SPIRO, T.G.; STIGLIANI, W.M. **Química ambiental**. 2ed. Pag. 137 à 166. São Paulo: Pearson Prentice Hall, 2009.

SUZANO PAPEL E CELULOSE. **Pegada de Carbono**, São Paulo, Fig. 10, 2012.

Disponível em: <<http://www.pegadadecarbonosuzano.com.br/mudancas-climaticas>>. Acessado em: 7 Dez. 2012.

UNC-University of North Caroline. **Introdução**, 2012. Disponível em: <<http://pharmlabs.unc.edu/labs/aerosols/introduction.htm>>. Acessado em: 08 set. 2012.

WESTLEY, C. Guia do homem simples de Aerossóis: **A História do aerossol**, Kingston, jan. 2007. Disponível em:

<<http://www.yorks.karoo.net/aerosol/link1.htm>>. Acessado em: 7 Dez. 2012.

WARNER BABCOCK- INSTITUTO DE QUÍMICA VERDE. **Os 12 princípios**, Wilmington, Fig. 14, 2012. Disponível em:

<[http://www.warnerbabcock.com/green\\_chemistry/12\\_principles.asp](http://www.warnerbabcock.com/green_chemistry/12_principles.asp)>. Acessado em: 7 Dez. 2012.

KUSSELEWSKI. Um aerossol pode ser reciclado?, **Aerossol La revista**, México, mai. de 2009. Disponível em:

<[http://www.aerosollarevista2.com/index2.php?option=com\\_content&do\\_pdf=1&id=299](http://www.aerosollarevista2.com/index2.php?option=com_content&do_pdf=1&id=299)>. Acessado em: 5 agosto 2012



