

## DESENVOLVIMENTO SUSTENTÁVEL E QUÍMICA VERDE

Flavia Martins da Silva, Paulo Sérgio Bergo de Lacerda e Joel Jones Junior\*

Departamento de Química Orgânica, Instituto de Química, Universidade Federal do Rio de Janeiro, CT, Bloco A, Cidade Universitária, 21941-590 Rio de Janeiro - RJ

Recebido em 15/12/03; aceito em 24/5/04; publicado na web em 9/9/04

SUSTAINABLE DEVELOPMENT AND GREEN CHEMISTRY. The world is in a process of awakening with respect to the environment. Our society has started to recognize that the environment is one of our largest resources and has begun legally enforce its protection. In Brazil, the environmental law is constitutionally guaranteed. International treaties have been signed, amongst them the Agenda 21 which is a commitment to sustainable development. Green Chemistry is a strategy that helps make this commitment. The literature presents many examples of studies of the application of Green Chemistry philosophy. In this paper we will present some points that we believe to be important and promising.

Keywords: Green Chemistry; sustainable development; Agenda 21.

### INTRODUÇÃO

*“A aceleração do processo industrial faz com que a cada dia desapareçam 10 espécies de seres vivos e 50 espécies de vegetais. O equilíbrio físico-químico da Terra, construído sutilmente durante milhões e milhões de anos, pode romper-se devido à irresponsabilidade humana. A mesma lógica que explora as classes oprime as nações periféricas e submete a Terra à pilhagem. Não são somente os pobres que gritam, grita também a Terra sob o esgotamento sistemático de seus recursos não renováveis e sob a contaminação do ar, do solo e da água. Esta situação provoca a com-paixão com o nosso lar comum, a Terra, sentida pelos povos primitivos como a Grande Mãe e Pachamama, e por eminentes cosmólogos como um superorganismo vivo, Gaia.” (Leonardo Boff)<sup>1</sup>.*

A citação acima, retirada do livro “Princípio de Compaixão e Cuidado” de Leonardo Boff<sup>1</sup>, deixa bem clara a responsabilidade que temos com as questões ambientais.

Em 1972 ocorreu a conferência de Estocolmo sobre o meio ambiente. Este ano é tido como o ano em que o direito ambiental passou a ser reconhecido como ramo jurídico, embora diversos tratados importantes a respeito tivessem sido assinados com anterioridade e as legislações internas de diversos países tenham se ocupado com problemas ambientais, como a matéria florestal, água e outros. A Conferência de Estocolmo teve o grande mérito de haver alertado o mundo para os malefícios que a deteriorização do ecossistema poderia causar à humanidade como um todo<sup>2</sup>.

Em termos nacionais, o Conselho Nacional do Meio Ambiente (CONAMA) resolveu que o licenciamento de qualquer atividade modificadora do meio ambiente dependerá da elaboração do estudo do impacto ambiental (EIA) e respectivo relatório de impacto ambiental (RIMA), que devem ser aprovados por órgãos estaduais competentes e pelo IBAMA<sup>2,3</sup>.

No artigo 225, a Constituição de 1988 traz leis no que diz respeito à proteção ambiental<sup>2,4</sup>. No seu *caput* lemos:

*“Art. 225. Todos têm direito ao meio ambiente ecologicamente equilibrado, bem de uso comum do povo e essencial à sadia qualidade de vida, impondo-se ao Poder Público e à coletividade o dever de defendê-lo e preservá-lo para as presentes e futuras gerações”<sup>4</sup>.*

Os parágrafos IV e V do artigo 225 falam da necessidade de se exigir um estudo prévio para a realização de atividades potencialmente causadoras de poluição e do controle da produção, comercialização, emprego de técnicas e substâncias que possam acarretar riscos à qualidade de vida e do meio ambiente<sup>2,4</sup>.

O Decreto 3.179 de 21 de setembro de 1999 prevê desde multas até a suspensão parcial ou total das atividades para as infrações ou crimes ambientais<sup>2</sup>.

No mundo todo há um consenso da necessidade de preservação do meio ambiente e, em 1992, houve uma reunião neste sentido no Rio de Janeiro (ECO-92) com a participação de 179 chefes de Estado. Nesta reunião foi elaborado um documento chamado *Agenda 21*, onde os países se comprometiam em prezar pelo chamado *desenvolvimento sustentável*<sup>5</sup>. Desta forma, a exploração desmedida e irresponsável dos recursos naturais, bem como outras atividades antropogênicas devem ser realizadas em direção ao progresso, porém faz parte do progresso a qualidade de vida e um meio ambiente seguro.

Atualmente, entre as diversas normas internacionais de gestão (ISO), encontramos a ISO 14000 que se aplica à gestão ambiental. Estas normas contêm requisitos técnicos sobre gestão ambiental que podem ser auditados para fins de certificação, registro e/ou autodeclaração<sup>6</sup>.

As atividades produtivas na área de química são normalmente de risco e potenciais causadoras de poluição, visto que trabalha com substâncias muitas vezes tóxicas e/ou inflamáveis e após um processo químico normalmente geram um “lixo tóxico” que precisa ser tratado (*resíduo*).

Após um processo químico pode-se: a) encaminhar os resíduos para as estações de tratamento, onde é feito o ajuste das cargas emitidas aos parâmetros estabelecidos para os lançamentos; b) reciclar ou reutilizar os resíduos e c) incinerar os resíduos tratados<sup>7,8</sup>.

No capítulo 30 da Agenda 21, propõe-se a promoção de uma produção limpa juntamente com a responsabilidade empresarial<sup>2</sup>.

Inserida neste cenário está a Química Verde, também conhecida como Química Limpa, que é um tipo de prevenção de poluição cau-

\*e-mail: soa@iq.ufrj.br

sada por atividades na área de química. Esta estratégia visa desenvolver metodologias e/ou processos que usem e gerem a menor quantidade de materiais tóxicos e/ou inflamáveis<sup>9</sup>. Neste caso, os riscos seriam minimizados e, uma vez que o processo fosse implantado, os gastos com tratamento de resíduos seriam menores.

No Brasil, a comunidade química já começa a reconhecer a filosofia da Química Verde como uma estratégia importante no que diz respeito ao problema do meio ambiente, não só nas pesquisas, como na inserção deste conceito nos cursos de graduação<sup>10-15</sup>.

A filosofia da Química Verde está baseada atualmente nos seguintes princípios<sup>9</sup>:

- é melhor prevenir que tratar ou limpar resíduos de processos químicos depois de formados;
- métodos sintéticos devem ser projetados para maximizar a incorporação de toda a massa dos reagentes no produto. Essa idéia introduzida por Trost é conhecida como “Economia Atômica”<sup>16</sup>;
- sempre que forem viáveis, as metodologias sintéticas devem usar e gerar substâncias o menos tóxicas possíveis à vida humana e ao ambiente;
- os produtos químicos devem ser projetados de forma a ter maior eficiência no cumprimento de seus objetivos, com menor toxicidade;
- o uso de outras substâncias durante o processo (ex. solventes, agentes de separação, etc.) deve, sempre que possível, ser desnecessário ou inofensivo quando usado;
- as exigências energéticas devem ser reconhecidas por seus impactos ambientais e econômicos e precisam ser minimizadas. Métodos sintéticos devem, sempre que possível, ser conduzidos em temperatura e pressão ambientes;
- a matéria-prima deve ser proveniente de fontes inesgotáveis (renováveis);
- deve-se desenhar a metodologia de modo a não precisar de derivatizações como grupos de proteção;
- reagentes catalíticos são sempre superiores a reagentes estequiométricos;
- os produtos químicos devem ser desenhados de maneira tal que, depois de terem sido usados, eles não persistam no ambiente e que seus produtos de degradação sejam inócuos;
- métodos analíticos devem ser desenvolvidos para monitorar o processo em tempo real controlando, *a priori*, a formação de substâncias perigosas e
- as substâncias e a forma como são usadas no processo químico devem minimizar o potencial de acidentes.

Podemos encontrar na literatura vários exemplos e estudos da aplicação de alguns destes princípios. Constatamos um esforço da comunidade científica mundial no desenvolvimento de novas metodologias ou no resgate das antigas, que se enquadram dentro desta filosofia.

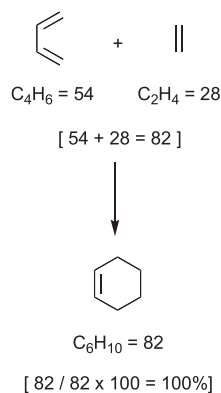
Discutiremos, então, alguns pontos que consideramos importantes e promissores.

### Economia atômica

O conceito de economia atômica foi introduzido por Trost em 1991<sup>14</sup>, e é um parâmetro para medir a eficiência sintética de uma reação. Segundo ele, a reação ideal seria aquela onde toda a massa dos reagentes está contida no produto. Desta forma, teríamos um melhor aproveitamento das matérias-primas e, conseqüentemente, seriam gerados menos resíduos.

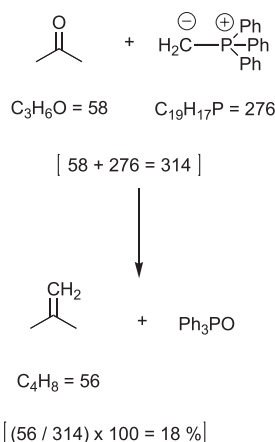
A adição de Diels-Alder é um excelente exemplo de uma reação com 100% de economia atômica, já que toda a massa dos reagentes é incorporada ao produto. No entanto, nas reações de Wittig existe uma grande perda de massa dos materiais de partida, gerando um subproduto no processo (Esquema 1).

### Reação de Diels-Alder



**100% de economia atômica**  
(toda a massa dos reagentes está incorporada no produto)

### Reação de Wittig



**18% de economia atômica**  
(82% da massa dos reagentes foi perdida como sub-produto)

### Esquema 1. Economia Atômica

Este conceito é economicamente importante para a indústria, já que este setor é o maior gerador de resíduos que contaminam o meio ambiente.

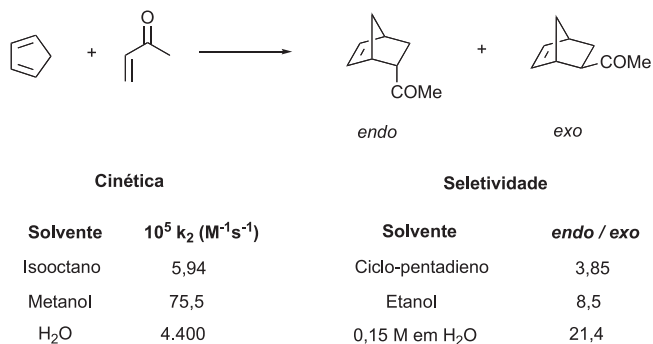
### Solventes

Uma área importante da Química Verde está na investigação do meio reacional. Um dos principais problemas da indústria química está relacionado com a utilização de solventes orgânicos (voláteis ou não) em seus processos, já que, dependendo do solvente utilizado, sua manufatura, transporte, estoque, manuseio e descarte representam aspectos que demandam cuidado e capital<sup>17</sup>. Está no âmbito da Química Verde estudar estratégias para minimizar estes problemas.

### Água como solvente

A utilização de água como solvente costumava ser descartada dos estudos de reações orgânicas por diversas razões. Entre elas, podem ser citadas a insolubilidade dos reagentes, a sua incompatibilidade com os intermediários e a competição da reação desejada com processos de hidrólise dos reagentes. No entanto, a maioria dos processos bioquímicos ocorre em água, e as diversas reações *in vivo*

levaram os químicos a levantar a potencialidade do seu emprego como meio em reações orgânicas<sup>18,19</sup>. Em 1980, Rideout e Breslow publicaram o primeiro artigo evidenciando a importância e as vantagens de reações orgânicas promovidas em água. Eles estudaram reações do tipo Diels-Alder e demonstraram claramente um aumento da velocidade quando realizadas nesse meio (Esquema 2)<sup>20,21</sup>.

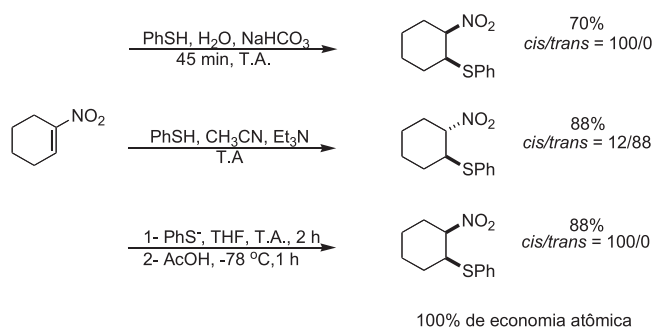


Esquema 2. Reação de Diels-Alder

A partir daí, muitas reações foram estudadas em água nos estados sub- e superaquecido, como: hetero Diels-Alder, ciclo-adições dipolares, rearranjos de Claisen, adições nucleofílicas (aldolização, adição tipo Michael, etc), reações do tipo Barbier, reações catalisadas por complexos de metais de transição, oxidações, reduções, clivagens autocatalíticas, etc<sup>22-25</sup>. Hoje, reações orgânicas utilizando água como solvente são consideradas uma estratégia importante no campo da Química Verde.

Um aspecto interessante é a extrema sensibilidade das reações ao meio reacional. Como exemplo, as reações de adição de compostos dicarbonilados, nitro-alcanos e tióis a 2-ciclo-hexenona é extremamente sensível ao pH do meio, sendo o pH que leva ao melhor rendimento dependente do substrato<sup>19,26-28</sup>.

Já existem alguns exemplos na literatura de reações estereosseletivas. A reação de adição de Michael de tiofenol a nitroolefinas leva uma boa diastereosseletividade em meio aquoso e mostra grandes vantagens com relação aos métodos clássicos utilizando solventes orgânicos, e este exemplo é citado no *Chemical Reviews* como o primeiro exemplo deste tipo de reação a apresentar boa estereosseletividade em meio aquoso (Esquema 3)<sup>28</sup>.

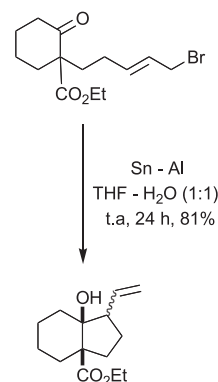


Esquema 3. Adição de Michael Estereosseletiva

Um grande avanço no uso da água como solvente foi a descoberta surpreendente de que algumas reações com organometálicos podem ser realizadas neste meio. Em 1983, Nokami e colaboradores

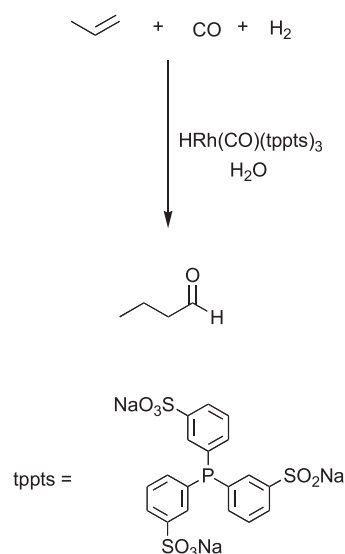
observaram uma aceleração da reação de alilação de benzaldeído com dibrometo de dialil-estanho pela adição de água à mistura reacional. Este fato os inspirou a estudar este tipo de reação em meio aquoso. A melhor condição reacional, neste caso, é a que utiliza um meio ácido e heterogêneo, cujo solvente é uma mistura de éter e água. Além disso, a adição de alumínio metálico é recomendada para a alilação de cetonas ou aldeídos menos reativos<sup>29,30</sup>.

Uma extensão importante desta metodologia está nas reações intramoleculares de cetonas que possuem em sua estrutura um haleto alílico (Esquema 4)<sup>30,31</sup>.



Esquema 4. Reação de Barbier intramolecular em meio aquoso utilizando Sn como mediador

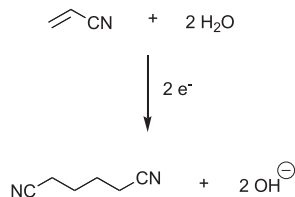
Existem alguns exemplos de reações orgânicas empregando água como solvente que já estão sendo usadas em escala industrial. Entre elas, está o processo de hidroformilação pertencente a Ruhrchemie/Rhône-Poulenc, no qual a reação do propeno com monóxido de carbono para produzir butiraldeído pode ser feita em meio aquoso heterogêneo, onde o catalisador de ródio está dissolvido na água (Esquema 5)<sup>32</sup>.



Esquema 5. Processo da Ruhrchemie/Rhône-Poulenc

A produção de adiponitrila também é um processo importante envolvendo a eletro-hidro-dimerização (EHD) da acrilonitrila. O produto é usado como precursor da hexametileno-diamina e ácido adípico, que são os monômeros para a fabricação de Nylon 66. Apesar de estudado inicialmente nos anos 40, o acoplamento eletro-

redutivo da acrilonitrila para adiponitrila foi utilizado para produção comercial somente na década de 80, depois que Baizer (da Monsanto) otimizou o processo. Foi verificado que a adiponitrila pode ser obtida em 90% de rendimento quando se usa uma solução concentrada de um sal quaternário de amônio, como *p*-toluenossulfonato de tetraetilamônio, juntamente com catodos de chumbo ou mercúrio (Esquema 6)<sup>23</sup>.



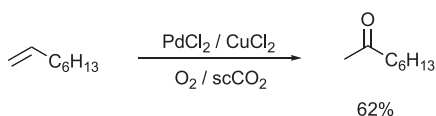
Esquema 6. Obtenção da adiponitrila

#### Solventes supercríticos

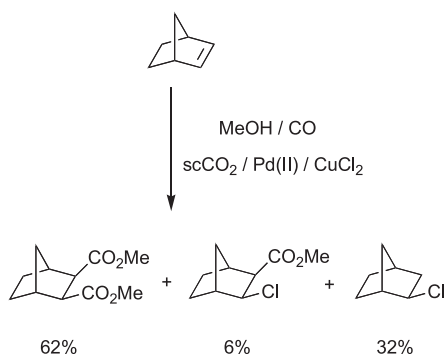
Um solvente supercrítico (sc) é aquele que a uma certa temperatura e pressão não se condensa ou evapora, mas existe como um fluido<sup>33</sup>. Os fluidos supercríticos mais usados atualmente são o dióxido de carbono (scCO<sub>2</sub>) e a água (scH<sub>2</sub>O). Para termos o scCO<sub>2</sub> necessitamos apenas de T<sub>c</sub>=31 °C e p<sub>c</sub>= 74 atm, já para o scH<sub>2</sub>O as condições são bem mais elevadas com T<sub>c</sub>=374 °C e p<sub>c</sub>= 220 atm. Solventes supercríticos têm se mostrado muito eficientes como fluidos para extração. Em escala industrial temos o exemplo da descafeinação de grãos de café com scCO<sub>2</sub>. A indústria de alimentos e de perfumaria tem utilizado scCO<sub>2</sub> em seus processos em substituição aos solventes clorados<sup>33</sup> que podem deixar resíduos indesejáveis e, caso vazem, trazem danos ambientais sérios.

Como meio reacional para síntese começam a aparecer exemplos promissores (Esquema 7)<sup>34,35</sup>.

#### Oxidação de Olefinas<sup>34</sup>

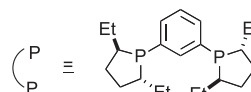
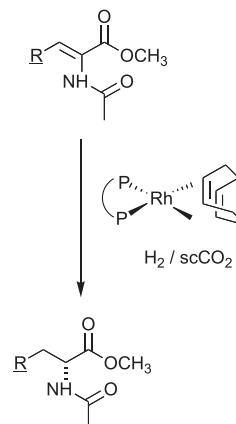


#### Carbonilação<sup>35</sup>



Esquema 7. Oxidações com scCO<sub>2</sub>

Um exemplo interessante é a hidrogenação assimétrica de enaminas catalisada por complexos quirais de ródio, que levam a seletividades comparáveis ou superiores àquelas obtidas em solventes orgânicos (Esquema 8)<sup>36</sup>.

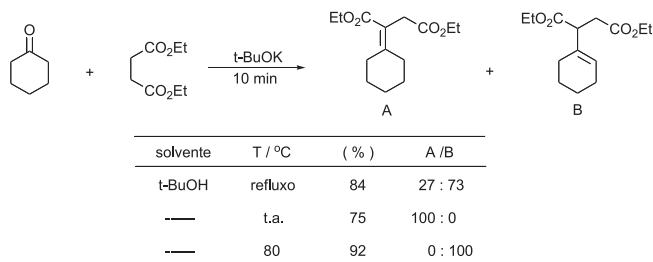


Esquema 8. Hidrogenação assimétrica

#### Reações sem solventes

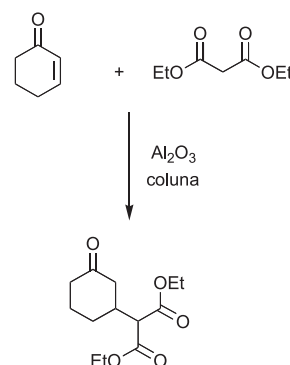
As reações sem solvente são, basicamente, processos onde só os reagentes envolvidos estão presentes no meio reacional. Podemos ter reações em fase líquida ou sólida, com ou sem pressão.

A reação de Stobbe é um bom exemplo de como uma reação que, normalmente, é realizada com solvente se comporta na ausência dele (Esquema 9)<sup>37</sup>.



Esquema 9. Reação de Stobbe

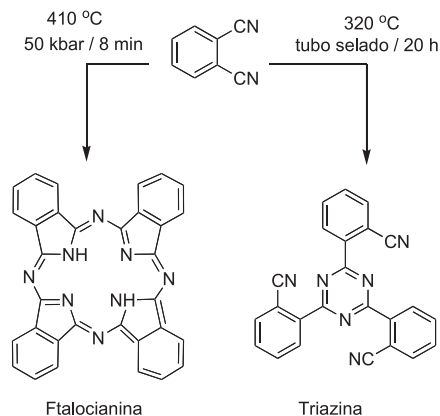
Um outro tipo de reação sem solvente são as condensações aldólicas realizadas em coluna de alumina. Os reagentes são deixados em contato com a alumina da coluna e depois são extraídos com solvente (Esquema 10)<sup>38</sup>.



Esquema 10. Condensação aldólica em alumina

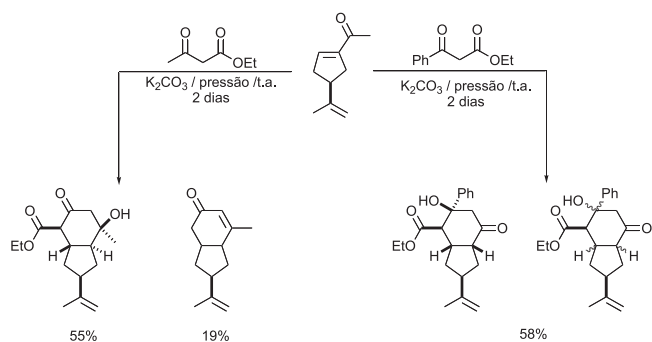
### Reações sem solvente sob pressão

O uso de condições extremas como alta pressão na síntese de materiais e na indústria tem tido sucesso, como na síntese de diamantes e rubis sintéticos<sup>39</sup>. Entretanto, a sua utilização em síntese orgânica foi pouco explorada até meados de 1970, embora já em 1958 fossem realizados estudos sobre o assunto, com resultados surpreendentes, como pode ser visto no Esquema 11<sup>40</sup>.



Esquema 11. Obtenção de ftalocianina e triazina

Reações sob pressão, mas em fase sólida, estão sendo desenvolvidas atualmente para gerar produtos complexos em uma única reação (Esquema 12)<sup>41</sup>.

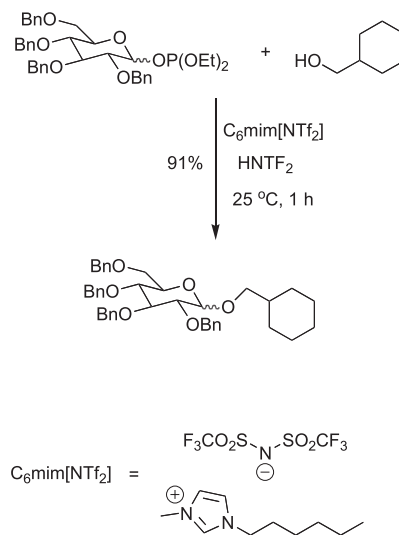


Esquema 12. Reação sob pressão em fase sólida

### Líquidos iônicos

A utilização de líquidos iônicos ou sais fundidos como meio reacional, principalmente os derivados de sais de amônio quaternários e ânions fracamente coordenantes, também é tido como ecologicamente aceitável. Uma vantagem importante é que suas características iônicas, sua elevada densidade e baixa pressão de vapor facilitam o processo de isolamento dos compostos orgânicos, que são normalmente pouco solúveis no meio<sup>13,42,43</sup>.

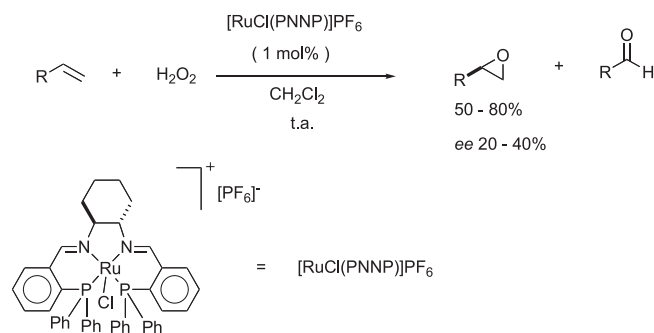
Um exemplo interessante de aplicação deste tipo de metodologia é a glicosidação de álcoois por fosfito de dietil-glucopiranosil, que usa como solvente o líquido iônico trifluór-metanossulfonimida de 1-*n*-hexil-3-metil-imidazol ( $C_6mim[NTf_2]$ ), e um ácido prótico como catalisador, a trifluór-metanossulfonamida (HNTf<sub>2</sub>). Os glicosídeos são obtidos em bons rendimentos em condições brandas (Esquema 13). Este exemplo é especialmente interessante porque usa carboidratos como reagente de partida, que são obtidos de fontes renováveis. Além disso, glicosubstâncias têm sido relatadas como tendo importância biológica<sup>44</sup>.



Esquema 13. Utilização de líquidos iônicos

### Reações catalíticas

Quaisquer reações catalíticas são excelentes do ponto de vista de “menos substâncias” envolvidas para se realizar uma reação. Uma simples hidrogenação catalisada por pequena quantidade de um metal ou reações com zeólitas são sempre bem vistas, pela baixa geração de resíduos. Atualmente, além de muitas reações tradicionais estarem sendo feitas com catalisadores, o ponto que mais desperta o interesse são os catalisadores assimétricos. Um exemplo é a epoxidação de olefinas não funcionalizadas por água oxigenada e um catalisador de rutênio (Esquema 14)<sup>45</sup>.



Esquema 14. Epoxidação assimétrica

### Biocatálise assimétrica

As áreas industrial e acadêmica têm, há longo tempo, interesse em reações catalisadas por enzimas. A partir de 1980 houve um aumento exponencial no interesse na área de biotransformação<sup>46</sup>.

Os sistemas em biocatálise podem utilizar células íntegras ou enzimas. As células íntegras têm como vantagens o baixo custo e o fato de conter tanto as enzimas quanto as coenzimas necessárias ao processo. Porém, por ser um sistema multienzimático, podem ocorrer reações laterais, além de problemas de permeabilidade do substrato pela membrana. Por outro lado, enzimas isoladas oferecem maior controle do processo, apesar do custo mais alto pela tecnologia aplicada na purificação desta, com a menor perda de atividade possível<sup>47</sup>.

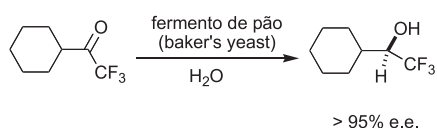
A utilização de enzimas em síntese orgânica tem muitas vantagens em relação a muitas reações da química orgânica convencional:

- as reações catalisadas por enzimas são realizadas em condições brandas com temperatura a cerca de 37 °C, pressão de 1 atm e

pH  $\approx$  7,0. Essas transformações apresentam um excelente balanço energia-eficiência quando comparadas com processos químicos;

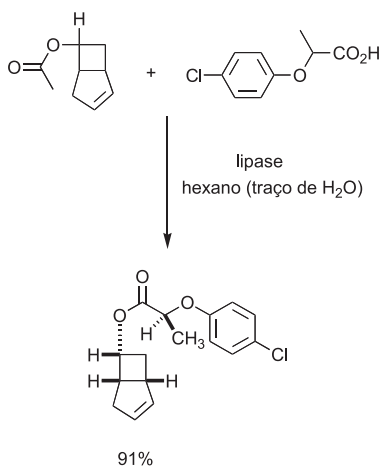
- as enzimas apresentam alta quimiosseletividade, regioseletividade e estereosseletividade, além de possibilitar a geração de produtos com atividade ótica;
- enzimas podem promover reações que dificilmente podem ser simuladas pelas técnicas da síntese orgânica convencional;
- enzimas são catalisadores naturais que trazem benefícios comerciais e/ou ecológicos e
- enzimas usam, normalmente, água como meio reacional. Por outro lado, dificultam uma série de reações orgânicas pela baixa solubilidade dos reagentes em água. Entretanto, existem algumas enzimas (como as lipases) que funcionam como catalisadores em meio orgânico.

Existem muitos exemplos na literatura, de forma que é difícil selecionar um mais representativo. No Esquema 15 ilustramos uma redução enantiosseletiva usando a levedura do fermento de pão em meio aquoso<sup>44-50</sup>.



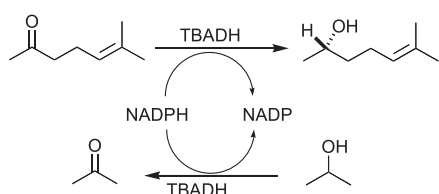
Esquema 15. Redução por levedura

Um outro exemplo interessante é a esterificação enzimática apresentada no Esquema 16 em meio orgânico<sup>51-53</sup>.



Esquema 16. Esterificação enzimática

A redução de sulcatona a sulcatol (Esquema 17) pela TBADH pode ser realizada de forma acoplada à reação de oxidação de isopropanol a acetona. Este processo tem a vantagem de transformar um reagente estequiométrico em catalítico ( $\text{NADPH}$ )<sup>55-57</sup>.



Esquema 17. Redução enzimática

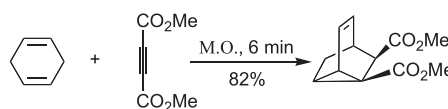
## Energia

Com o avanço de novas tecnologias em química orgânica, como reações em água, em estado sólido (entre outros), torna-se necessário abordar formas de transferência de energia novas e mais eficientes<sup>58</sup>. Não necessariamente o aquecimento convencional será o mais eficiente.

### Microondas

O uso de energia de microondas é uma técnica que tem sido muito usada para efetuar transformações químicas rapidamente e, freqüentemente, reações que classicamente são realizadas em solução, podem ser feitas sem solvente. Apesar de um grande número de reações sem solventes ser conhecido, o uso da energia de microondas vem para estender o escopo deste tipo de metodologia<sup>59</sup>, além de diminuir os tempos reacionais.

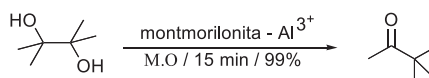
A reação de Alder-Bong é um exemplo interessante, pois pode ser otimizada a 82% utilizando microondas. Apesar do produto poder ser isolado em condições convencionais, os baixos tempos de reação utilizando microondas tornam a técnica bastante atrativa (Esquema 18)<sup>60,61</sup>.



Esquema 18. Reação de Alder-Bong

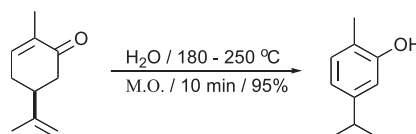
As reações em microondas podem ser realizadas com ou sem suporte. As reações suportadas são de dois tipos: a) com suporte inativo ou pouco ativo como sílica e alumina, sendo que, neste caso, pelo menos um dos reagentes precisa ser ativo às microondas; b) com suportes ativos como sais metálicos e ácidos de Lewis, onde os reagentes não necessitam absorver a energia do microondas, já que o suporte cumpre este objetivo<sup>62</sup>.

Um suporte que vem sendo muito utilizado é a montmorilonita. Por exemplo, o rearranjo de pinacol-pinacolona pode ser efetuado neste suporte, sobre ação de microondas em 15 min para levar ao produto desejado em 99% de rendimento (Esquema 19)<sup>61,63</sup>.



Esquema 19. Rearranjo pinacol-pinacolona

A energia de microondas pode também ser utilizada para promover reações em água superaquecida. Por exemplo, a reação de isomerização da *S*-(+)-carvona em água originou carvacrol em ótimo rendimento, sendo melhor que outros métodos pela alta conversão e pelo fato de não necessitar de um emulsificante ou de um ácido (Esquema 20)<sup>64</sup>.



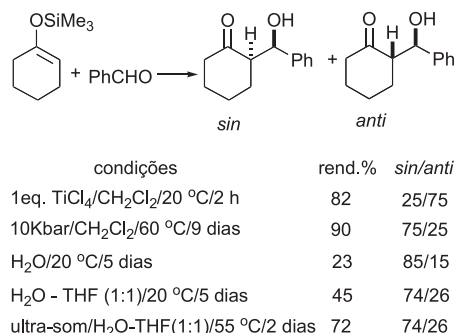
Esquema 20. Isomerização da *S*-(+)-carvona

### Ultra-som

Ultra-som é um outro tipo de transferência de energia a ser abordada. O efeito de ultra-som é importante principalmente em reações

em meio aquoso e bifásico, pois há aumento do rendimento e das velocidades das reações.

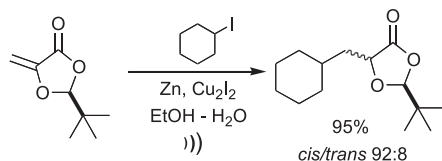
Um exemplo é a reação de Mukaiyama que pode ser realizada em meio aquoso. A seletividade e o rendimento destas reações são extremamente dependentes do meio reacional, e o uso do ultra-som mostrou-se importante para aumentar o rendimento quando o meio é aquoso (Esquema 21)<sup>65-67</sup>.



Esquema 21. Reação de Mukaiyama

Luche e colaboradores demonstraram que haletos de alquila reagem com aldeídos e cetonas  $\alpha,\beta$ -insaturados, levando aos produtos de adição quando na presença de zinco-cobre em água ou solventes duplos sobre ação de ultra-som<sup>68-70</sup>.

Recentemente, Suárez e colaboradores reportaram alguns exemplos de adições conjugadas estereosseletivas de iodetos induzidas por zinco-cobre a sistemas carbonílicos  $\alpha,\beta$ -insaturados quirais (Esquema 22)<sup>71</sup>.



Esquema 22. Organometálicos em água

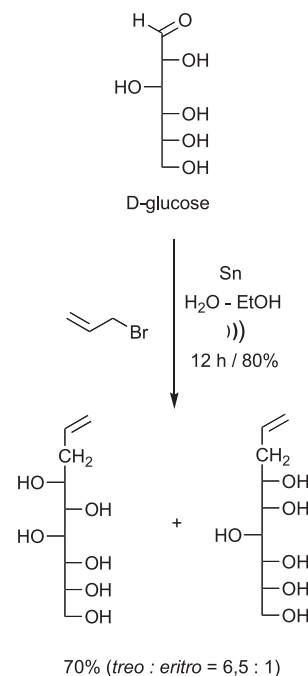
### Agentes de proteção

O número de etapas em uma preparação está intimamente ligado à eficiência do processo. Supondo uma rota sintética de cinco etapas com 70% de rendimento cada, o rendimento global do produto será de 17%. Portanto, a utilização de etapas de proteção e desproteção diminuem a eficiência sintética. Desta forma, no campo da Química Verde tem-se que, sempre que possível, desenhar uma metodologia de forma a não utilizar estes artifícios sintéticos.

Um exemplo interessante está na preparação de açúcares com maior número de carbonos. O produto pode ser obtido pela reação de alilação diretamente em etanol aquoso, sem necessidade de proteger as hidroxilas. A reação ocorre com utilização de ultra-som e observa-se uma diastereosseletividade *treo* (Esquema 23)<sup>72</sup>.

### Fontes renováveis

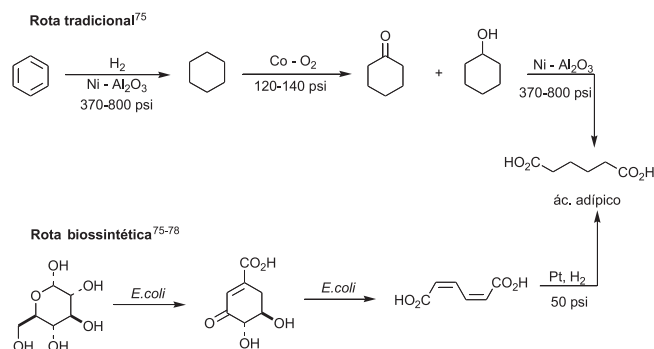
Um dos princípios da Química Verde fala sobre processos que usem matérias-primas de fontes renováveis. Um exemplo importante neste sentido, em termos nacionais, está na utilização de cana-de-açúcar. A sua fermentação para a produção de álcool, que pode ser usado como combustível em substituição a combustíveis fósseis, tem sido motivo de discussão no país desde a década de 70 com o Proálcool, levando a muitos progressos. Após uma estagnação por



Esquema 23. Preparação de açúcares com maior número de carbonos por alilação em meio aquoso utilizando Sn como mediador

algum tempo, hoje constata-se uma retomada ainda tímida com o desenvolvimento de motores de carros bi-combustíveis (álcool/gasolina). Além disto, alguns benefícios permaneceram até hoje, tendo o Brasil o pioneirismo na total eliminação de chumbo tetraetila da gasolina, que foi substituído pela adição de álcool<sup>73</sup>. Hoje, este tema volta a discussão na sociedade em todas as suas instâncias e a maior prova disto é que o enredo de uma escola de samba do Rio de Janeiro em 2004 foi “A cana que aqui se planta tudo dá. Até energia... Álcool – o combustível do futuro”<sup>74</sup>.

O milho também é uma matéria-prima interessante, visto que é fonte de amido que pode ser hidrolisado a glucose. No Esquema 24 podemos comparar a produção de ácido adípico a partir de benzeno, de origem não renovável (rota tradicional)<sup>75</sup> com a rota sintética a partir da glucose (rota biossintética)<sup>75-78</sup>.



Esquema 24. Açúcar como matéria-prima de fontes renováveis

## CONCLUSÕES

O mundo está em um processo de conscientização com relação ao meio ambiente. O homem, acostumado a agir pensando apenas em seu tempo de vida, explorou de maneira desmedida a natureza, talvez de forma inconsciente pensando que não mais estaria aqui

para ver os prejuízos de seus atos. Porém, o planeta Terra já dá sinais claros de seu esgotamento, diminuindo nos dias de hoje a qualidade de vida. Assim, é inevitável olhar para o problema ambiental como algo a começar a ser resolvido agora. Não sendo assim, seremos nós os responsáveis pela nossa própria extinção.

O mundo agora procura por progresso baseado no desenvolvimento sustentável. Uma estratégia neste sentido é a Química Verde.

A Química Verde é, na realidade, uma filosofia. Há tempos atrás um desafio sintético consistia em chegar à molécula alvo. Quando se aplica a idéia da Química Verde, um desafio sintético trata-se de chegar à molécula alvo com uma metodologia que agrida o mínimo o meio ambiente.

Cada vez que conseguimos cumprir com alguns dos quesitos da Química Verde, estamos caminhando para uma utilização mais consciente dos nossos recursos naturais e para a manutenção da vida no planeta. É claro que esta não é a única estratégia para isto, mas é importante considerá-la.

## AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem ao Programa de Pós-Graduação do Departamento de Química Orgânica do IQ/UFRJ, ao CNPq, à FAPERJ pelo financiamento, aos Profs. M. C. S. de Mattos e S. J. Garden pela leitura e sugestões.

## REFERÊNCIAS

- Boff, L.; *Princípio de Compaixão e Cuidado*, Ed. Vozes: Petrópolis, 2001.
- Jungstedt, L. O. C.; *Direito Ambiental – Legislação*, 2ª ed., Thex Editora Ltda: Rio de Janeiro, 2002.
- Verdum, R.; Medeiros, R. M. V.; *RIMA – Relatório de Impacto Ambiental – Legislação, elaboração e resultados*, 4ª ed., Ed. Universidade/UFRGS: Porto Alegre, 2002.
- Oliveira, J.; *Constituição da República Federativa do Brasil: promulgada em 5 de outubro de 1988*, Saraiva: São Paulo, 1988.
- Bezerra, M. C. L.; Bursztyn, M.; *Ciência e Tecnologia para Desenvolvimento Sustentável*, Ministério do Meio Ambiente; Instituto Brasileiro do Meio Ambiente e dos Recursos Naturais Renováveis; Consórcio CDS/UNB/Abipti: Brasília, 2000.
- Martini Junior, L. C.; Gusmão, A. C. F.; *Gestão Ambiental na Indústria*, Ed. Destaque: Rio de Janeiro, 2003.
- Cascio, J.; Shideler, J. C.; *Chemtech* **1998**, 28, 49.
- Lester, T.; *Chem. Brit.* **1996**, 32, 45.
- Anastas, P. T.; Warner, J. C.; *Green Chemistry: Theory and Practice*, Oxford University Press: Great Britain, 2000.
- Prado, A. G. S.; *Quim. Nova* **2003**, 26, 738.
- Merat, L. M. O. C.; San Gil, R. A. S.; *Quim. Nova* **2003**, 26, 779.
- Lenardão, E. J.; Freitag, R. A.; Dabdoub, M. J.; Batista, A. C. F.; Silveira, C. C.; *Quim. Nova* **2003**, 26, 123.
- Dupont, J.; *Quim. Nova* **2000**, 23, 825.
- <http://www.ufpel.tche.br/iqg/wwwverde>, acessada em Fevereiro 2004.
- Sanseverino, A. M.; *Quim. Nova* **2000**, 23, 102.
- Trost, B. M.; *Science* **1991**, 245, 1471.
- Kakabadse, G.; *Solvent Problems in Industry*, Elsevier: London, 1984.
- Lubineau, A.; Augé, J.; Queneau, Y.; *Synthesis* **1994**, 741.
- King, J. F.; Rathore, R.; Lam, J. Y. L.; Guo, Z. R.; Klassen, D. F.; *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, 114, 3028.
- Rideout, D. C.; Breslow, R.; *J. Am. Chem. Soc.* **1980**, 102, 7816.
- Breslow, R.; *Acc. Chem. Res.* **1991**, 24, 6.
- Grieco, P. A.; *Organic synthesis in water*, Black Academic & Professional: London, 1998.
- Li, C.-H.; Chan, T.-H.; *Organic reaction in aqueous media*, John Wiley & Sons, Inc.: New York, 1997.
- Katritzky, A. R.; Allin, S. M.; *Acc. Chem. Res.* **1996**, 29, 399.
- da Silva, F. M.; Jones Jr, J.; *Quim. Nova* **2001**, 24, 646.
- da Silva, F. M.; Gomes, A. K.; Jones Jr, J.; *Can. J. Chem.* **1999**, 77, 624.
- da Silva, F. M.; Jones Jr, J.; *J. Braz. Chem. Soc.* **2001**, 12, 135.
- Lindström, U. M.; *Chem. Rev.* **2002**, 102, 2751.
- Nokami, J.; Otera, J.; Sudo, T.; Okawara, R.; *Organometallics* **1983**, 2, 191.
- Li, C. J.; *Tetrahedron* **1996**, 52, 5643.
- Nokami, J.; Wakabayashi, S.; Okawara, R.; *Chem. Lett.* **1984**, 869.
- Cornils, B.; Wichus, E.; *Recl. Trav. Chim. Pays-Bas.* **1996**, 115, 211.
- Clifford, T.; Bartle, K.; *Chem. Brit.* **1993**, 29, 499.
- Jiang, H.; Jia, L.; Li, J.; *Green Chemistry* **2000**, 2, 161.
- Jia, L.; Jiang, H.; Li, J.; *Green Chemistry* **1999**, 1, 91.
- Burk, M. J.; Feng, S.; Gross, M. F.; Tumas, W.; *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, 117, 8277.
- Tanaka, K.; Sugino, T.; Toda, F.; *Green Chemistry* **2000**, 2, 303.
- Jones Jr, J.; Castro, F. L.; *Resumo do VII Brazilian Meeting On Organic Synthesis*, Rio de Janeiro, Brasil, 1996.
- Matsumoto, K.; *Synthesis* **1985**, 1.
- Bengelsdorf, I. S.; *J. Am. Chem. Soc.* **1958**, 80, 1442.
- Castro, F. L.; *Tese de Doutorado*, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Brasil, 1999.
- Dupont, J.; de Souza, R. F.; Suarez, P. A. Z.; *Chem. Rev.* **2002**, 102, 3667.
- Dupont, J.; Consorti, C. S.; Spencer, J.; *J. Braz. Chem. Soc.* **2000**, 11, 337.
- Sasaki, K.; Nagai, H.; Matsumura, S.; Toshima, K.; *Tetrahedron Lett.* **2003**, 44, 5605.
- Stoop, R. M.; Mezzetti, A.; *Green Chemistry* **1999**, 1, 39.
- Roberts, S. M.; Turner, N. J.; Willetts, A. J.; Turner, M. K.; *Introduction to Biocatalysis Using Enzymes and Micro-organisms*, Cambridge University Press, 1995.
- Paiva, L. M. C.; *Tese de Doutorado*, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Brasil, 1992.
- Czszuk, C.; Glänzer, B. I.; *Chem. Rev.* **1991**, 91, 49.
- Fuganti, C.; *Pure Appl. Chem.* **1990**, 62, 1449.
- Servi, S.; *Synthesis* **1990**, 1, 1.
- Faber, K.; *Biotransformations in Organic Chemistry*, Springer-Verlag: Berlin, 1992.
- Klibanov, A. M.; *Acc. Chem. Res.* **1990**, 23, 114.
- Tramper, J.; Vermuë, N. H.; Beeftink, H. H.; von Stockar, U.; *Biocatalysis in Non-conventional Media*, Elsevier Science: Amsterdam, 1992.
- Keinan, E.; Seth, K. K.; Lamed, R. J.; *Ann. N. Y. Acad. Sci.* **1987**, 501, 130.
- Keinan, E.; Hafeli, E. K.; Seth, K. K.; Lamed, R. J.; *J. Am. Chem. Soc.* **1986**, 108, 162.
- Bradshaw, C. W.; Humme, W.; Wong, C. H.; *J. Org. Chem.* **1992**, 57, 1532.
- Da Silva, F.; Bastos, F. M.; Jones Jr, J.; Paiva, L. M. C.; Abargua, E. G. O.; Pinto, G. F.; *Biotechnology Techniques* **1997**, 11, 739.
- Nüchter, M.; Ondruschka, B.; Jungnickel, A.; Müller, U.; *J. Phys. Org. Chem.* **2000**, 13, 579.
- Barboza, A. C. R. N.; Cruz, C. V. M. S.; Graziani, M. B.; Lorenzetti, M. C. F.; Sabadini, E.; *Quim. Nova* **2001**, 24, 901.
- Giguere, R. J.; Namen, A. M.; Lopez, B. O.; Arepally, A.; Ramos, D. E.; *Tetrahedron Lett.* **1987**, 28, 6553.
- Caddick, S.; *Tetrahedron* **1995**, 51, 10403.
- Touaux, B.; Klein, B.; Texier-Boullet, F.; Hamelin, J.; *J. Chem. Res., Synop.* **1994**, 116.
- Gutierrez, E.; Loupy, A.; Bram, G.; Ruiz-Hitzky, E.; *Tetrahedron Lett.* **1989**, 30, 945.
- An, J.; Bagnell, L.; Cablewski, T.; Strauss, C. R.; Trainor, R. W.; *J. Org. Chem.* **1997**, 62, 2505.
- Lubineau, A.; *J. Org. Chem.* **1986**, 51, 2142.
- Lubineau, A.; Meyer, E.; *Tetrahedron* **1988**, 44, 6065.
- Kobayashi, S.; Hachiya, I.; *Tetrahedron Lett.* **1992**, 33, 1625.
- Petrier, C.; Dupuy, C.; Luche, J. L.; *Tetrahedron Lett.* **1986**, 27, 3149.
- Luche, J. L.; Allavenda, C.; *Tetrahedron Lett.* **1988**, 42, 5369.
- Luche, J. L.; Allavenda, C.; Petrier, C.; Dupuy, C.; *Tetrahedron Lett.* **1988**, 42, 5373.
- Suárez, R. M.; Sestelo, J. P.; Sarandeses, L. A.; *Chem. Eur. J.* **2003**, 9, 4179.
- Schmid, W.; Whitesides, G. M.; *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, 113, 6674.
- Leão, R. M.; *Álcool, energia verde*, Igual Editora: São Paulo, 2002.
- <http://www.salgueiro.com.br/Enredo2004.asp>, acessada em Fevereiro 2004.
- Anastas, P. T.; Warner, J. C.; *Green Chemistry: Theory and Practice*, Oxford University Press: Great Britain, 2000, cap. 9, p. 94-95.
- Draths, K. M.; Frost, J. W.; *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, 112, 1657.
- Draths, K. M.; Frost, J. W.; *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, 112, 9630.
- Draths, K. M.; Frost, J. W.; *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, 113, 9361.