

## “GREEN CHEMISTRY” – OS 12 PRINCÍPIOS DA QUÍMICA VERDE E SUA INSERÇÃO NAS ATIVIDADES DE ENSINO E PESQUISA

**Eder João Lenardão\***

Departamento de Química Analítica e Inorgânica, Instituto de Química e Geociências, Universidade Federal de Pelotas, Campus do Capão do Leão, CP 354, 96010-900 Pelotas - RS

**Rogério Antônio Freitag**

Departamento de Química Orgânica, Instituto de Química e Geociências, Universidade Federal de Pelotas, Campus do Capão do Leão, CP 354, 96010-900 Pelotas - RS

**Miguel J. Dabdoub e Antônio C. Ferreira Batista**

Departamento de Química, Faculdade de Filosofia, Ciências e Letras de Ribeirão Preto, Universidade de São Paulo, Av. Bandeirantes, 3900, 14049-901 Ribeirão Preto - SP

**Claudio da Cruz Silveira**

Departamento de Química, Universidade Federal de Santa Maria, CP 5001, 97105-900 Santa Maria - RS

Recebido em 13/3/02; aceito em 21/6/02

GREEN CHEMISTRY – THE 12 PRINCIPLES OF GREEN CHEMISTRY AND IT INSERTION IN THE TEACH AND RESEARCH ACTIVITIES. Green chemistry – defined as the design, development, and application of chemical processes and products to reduce or eliminate the use and generation of substances hazardous to human health and the environment. This article summarizes the 12 principles of green chemistry, describing how they have been applied to the academic, industrial and research activities around the world.

Keywords: green chemistry; sustentable chemistry; environmentally benign chemistry.

### INTRODUÇÃO

Nos últimos anos, questões ambientais têm merecido destaque na mídia nacional e internacional e praticamente todas as reuniões entre Chefes de Estado contêm em sua pauta temas envolvendo a redução de emissões ou o controle da degradação de reservas ambientais – o desenvolvimento auto-sustentável (DS). DS pode ser definido como o progresso industrial que atende às necessidades do presente sem comprometer a capacidade das futuras gerações satisfazerem às suas próprias necessidades<sup>1</sup>. Por outro lado, a atividade química é freqüentemente relacionada, direta ou indiretamente, à maioria dos chamados “desastres ambientais”, embora outras atividades humanas também exerçam papel importante na degradação e poluição ambientais. Uma das principais ações no sentido de minimizar o impacto ambiental causado por atividades industriais que geram algum tipo de resíduo é o tratamento adequado do mesmo – a remediação, que, embora apresente baixa vantagem ambiental relativa se comparada com técnicas de redução na fonte, tem colaborado bastante para diminuir a velocidade de contaminação do ambiente por muitas atividades industriais<sup>2</sup>.

No início da década de 90, uma nova tendência na maneira como a questão dos resíduos químicos deve ser tratada começou a tomar forma. Esta nova visão do problema, com a proposição de novas e desafiadoras soluções, considera que, fundamentalmente, é preciso buscar uma alternativa que evite ou minimize a produção de resíduos, em detrimento da preocupação exclusiva com o tratamento do resíduo no fim da linha de produção (“end of pipe”). Este novo direcionamento na questão da redução do impacto da atividade química ao ambiente vem sendo chamado de “green chemistry”, ou química

verde, química limpa, química ambientalmente benigna, ou ainda, química auto-sustentável<sup>3</sup>.

Neste artigo serão apresentados e discutidos os fundamentos da química verde, além de um breve histórico sobre seu surgimento e desenvolvimento, mostrando ainda aplicações dos princípios da química verde na indústria, no ensino e na pesquisa básica em química.

### BREVE HISTÓRIA E EVOLUÇÃO DA QUÍMICA VERDE

Alguns eventos recentes podem servir para ilustrar o desenvolvimento histórico e o enorme potencial da química verde.

Há pouco mais de 10 anos, em 1991, a agência ambiental norte-americana EPA (“Environmental Protection Agency”)<sup>4</sup>, através de seu escritório para prevenção de poluição lançou seu programa “Rotas Sintéticas Alternativas para Prevenção de Poluição”, uma linha de financiamento para projetos de pesquisa que incluíssem a prevenção de poluição em suas rotas sintéticas, caracterizando o nascimento da química verde. Alguns anos depois, em 1995, o Governo dos EUA instituiu o programa de premiação “**The Presidential Green Chemistry Challenge**” (“PGCC”)<sup>5,6</sup>, com o objetivo de premiar inovações tecnológicas que possam vir a ser implementadas na indústria para a redução da produção de resíduos na fonte, em diferentes setores da produção. Anualmente são premiados trabalhos em cinco categorias: acadêmico, pequenos negócios, rotas sintéticas alternativas, condições alternativas de reação e desenho de produtos químicos mais seguros. Prêmios similares foram instituídos em vários países, como Inglaterra, Itália, Austrália e Alemanha<sup>7</sup>. Em 1993, na Itália, foi estabelecido o Consórcio Universitário Química para o Ambiente (INCA), com o objetivo de reunir grupos acadêmicos envolvidos com química e ambiente; uma de suas áreas de atuação é a prevenção de poluição através da pesquisa em reações, produtos e processos mais limpos. Anualmente, o INCA promove sua Escola Internacional de Verão em Química

\*e-mail: lenardao@ufpel.tche.br

mica Verde, que tem contado com a participação de jovens químicos de 20 países diferentes. Em 1997 foi criado o “Green Chemistry Institute” (GCI)<sup>8</sup>, que desde janeiro de 2001, atua em parceria com a Sociedade Americana de Química (“American Chemical Society, ACS”). Ainda em 1997, em setembro, a IUPAC (“International Union for Pure and Applied Chemistry”) organizou sua Primeira Conferência Internacional em “Green Chemistry”, em Veneza; em julho de 2001 aprovou a criação do Sub-Comitê Interdivisional de “Green Chemistry” e em setembro do mesmo ano foi realizado o Workshop sobre Educação em “Green Chemistry” da IUPAC<sup>9,10</sup>. Em 2001, ocorreu também a Conferência CHEMRAWN XIV (“The Chemical Research Applied To World Needs”), realizada na Universidade do Colorado (EUA), que teve como tema A Busca por Produtos e Processos Benignos ao Ambiente. Este evento, organizado pela IUPAC, ACS e GCI, contou com mais de 140 trabalhos relacionados ao tema<sup>11-13</sup>.

A literatura relativa à química verde vem se expandindo vertiginosamente, através de livros<sup>14</sup>, periódicos e publicação direta na Internet. Em 2000<sup>9</sup> e 2001<sup>13</sup> a IUPAC publicou números especiais da revista *Pure and Applied Chemistry* dedicados à química verde. O número de artigos abordando o assunto ou envolvendo tecnologias mais limpas vem crescendo na literatura primária e esta tendência levou a Sociedade Real de Química Britânica (“UK Royal Society of Chemistry, RSC”) a lançar o periódico bimestral “Green Chemistry”<sup>15</sup>, que publica artigos descrevendo aspectos químicos de tecnologias limpas. Estes fatos recentes, somados ao número crescente de países que estão implantando políticas de incentivo a tecnologias verdes<sup>7</sup>, à realização de dezenas de eventos anuais abordando a química auto-sustentável<sup>16</sup>, além da tendência mundial em reduzir as emissões industriais, levam a crer que o Brasil não pode ficar atrás nesta corrida.

Neste artigo, apresentaremos os 12 tópicos principais da química verde, discutindo brevemente, através de exemplos, como técnicas que utilizam reagentes e solventes clássicos ou, então, que consomem quantidades excessivas de energia para produção (e tratamento de seus resíduos), podem ser substituídas, de maneira rentável, por técnicas limpas, benignas ao ambiente.

## O CONCEITO DE QUÍMICA VERDE

Química verde pode ser definida como o desenho, desenvolvimento e implementação de produtos químicos e processos para reduzir ou eliminar o uso ou geração de substâncias nocivas à saúde humana e ao ambiente<sup>13-15,17</sup>. Este conceito, que pode também ser atribuído à tecnologia limpa, já é relativamente comum em aplicações industriais, especialmente em países com indústria química bastante desenvolvida e que apresentam controle rigoroso na emissão de poluentes e vem, gradativamente, sendo incorporado ao meio acadêmico, no ensino e pesquisa<sup>18-22</sup>.

Esta idéia, ética e politicamente poderosa, representa a suposição de que processos químicos que geram problemas ambientais possam ser substituídos por alternativas menos poluentes ou não-poluentes. Tecnologia limpa, prevenção primária, redução na fonte, química ambientalmente benigna, ou ainda “green chemistry”, são termos que surgiram para definir esta importante idéia. “Green chemistry”, o termo mais utilizado atualmente, foi adotado pela IUPAC, talvez por ser o mais forte entre os demais, pois associa o desenvolvimento na química com o objetivo cada vez mais buscado pelo homem moderno: o desenvolvimento auto-sustentável<sup>19</sup>. Neste artigo, utilizaremos a tradução literal, química verde, para o termo em inglês “green chemistry”.

Os produtos ou processos da química verde podem ser divididos em três grandes categorias:

- i) o uso de fontes renováveis ou recicladas de matéria-prima;
- ii) aumento da eficiência de energia, ou a utilização de menos ener-

- gia para produzir a mesma ou maior quantidade de produto;
- iii) evitar o uso de substâncias persistentes, bioacumulativas e tóxicas.

Alguns autores procuraram, em seus trabalhos, definir os principais pontos ou os princípios elementares da química verde. Basicamente, há doze tópicos que precisam ser perseguidos quando se pretende implementar a química verde em uma indústria ou instituição de ensino e/ou pesquisa na área de química<sup>19</sup>:

1. **Prevenção.** Evitar a produção do resíduo é melhor do que tratá-lo ou “limpá-lo” após sua geração.
2. **Economia de Átomos.** Deve-se procurar desenhar metodologias sintéticas que possam maximizar a incorporação de todos os materiais de partida no produto final<sup>23-25</sup>.
3. **Síntese de Produtos Menos Perigosos.** Sempre que praticável, a síntese de um produto químico deve utilizar e gerar substâncias que possuam pouca ou nenhuma toxicidade à saúde humana e ao ambiente.
4. **Desenho de Produtos Seguros.** Os produtos químicos devem ser desenhados de tal modo que realizem a função desejada e ao mesmo tempo não sejam tóxicos.
5. **Solventes e Auxiliares mais Seguros.** O uso de substâncias auxiliares (solventes, agentes de separação, secantes, etc.) precisa, sempre que possível, tornar-se desnecessário e, quando utilizadas, estas substâncias devem ser inócuas.
6. **Busca pela Eficiência de Energia.** A utilização de energia pelos processos químicos precisa ser reconhecida pelos seus impactos ambientais e econômicos e deve ser minimizada. Se possível, os processos químicos devem ser conduzidos à temperatura e pressão ambientes.
7. **Uso de Fontes Renováveis de Matéria-Prima.** Sempre que técnica- e economicamente viável, a utilização de matérias-primas renováveis deve ser escolhida em detrimento de fontes não-renováveis.
8. **Evitar a Formação de Derivados.** A derivatização desnecessária (uso de grupos bloqueadores, proteção/desproteção, modificação temporária por processos físicos e químicos) deve ser minimizada ou, se possível, evitada, porque estas etapas requerem reagentes adicionais e podem gerar resíduos.
9. **Catálise.** Reagentes catalíticos (tão seletivos quanto possível) são melhores que reagentes estequiométricos<sup>23-25</sup>.
10. **Desenho para a Degradação.** Os produtos químicos precisam ser desenhados de tal modo que, ao final de sua função, se fragmentem em produtos de degradação inócuos e não persistam no ambiente.
11. **Análise em Tempo Real para a Prevenção da Poluição.** Será necessário o desenvolvimento futuro de metodologias analíticas que viabilizem um monitoramento e controle dentro do processo, em tempo real, antes da formação de substâncias nocivas.
12. **Química Intrinsecamente Segura para a Prevenção de Acidentes.** As substâncias, bem como a maneira pela qual uma substância é utilizada em um processo químico, devem ser escolhidas a fim de minimizar o potencial para acidentes químicos, incluindo vazamentos, explosões e incêndios<sup>26</sup>.

## OS PRINCÍPIOS DA QUÍMICA VERDE E ALGUMAS DE SUAS APLICAÇÕES: DO CEPTICISMO À REALIDADE DA QUÍMICA AUTO-SUSTENTÁVEL

Discutiremos a seguir, mais detalhadamente, os tópicos principais da química verde, apresentados acima. A redução na fonte, de que trata o tópico # 1, é sem dúvida a maneira mais eficiente de

minimizar o impacto ambiental de uma atividade industrial<sup>2</sup>. Não é uma tarefa muito fácil para uma indústria alimentícia, por exemplo, mostrar a um consumidor da sua goma de mascar que o produto que ele adquiriu não contém resíduos do solvente orgânico utilizado na fabricação do corante presente na guloseima. Entretanto, é muito fácil mostrar que não há qualquer traço de um produto tóxico quando o processo de fabricação não envolve a utilização deste produto. Além disso, gasta-se atualmente muito dinheiro no tratamento de resíduos sólidos e líquidos, especialmente devido à legislação rigorosa que exige baixos níveis de emissão em atividades da indústria. A partir do momento em que se investe em tecnologias mais limpas de produção, não há necessidade de investimentos pesados no tratamento de resíduos, que nem sempre resolve satisfatoriamente o problema.

O item # 2 destaca o conceito de economia de átomos ou eficiência atômica<sup>23-25</sup>, que é calculado dividindo-se o peso molecular do produto desejado pelo obtido da soma de todas as substâncias produzidas na(s) equação(ões) estequiométrica(s) envolvida(s) no processo. Ele constitui um dos pilares de sustentação dos fundamentos da química verde e foi introduzido por Trost em 1991<sup>25</sup>. Por sua contribuição importante para o desenvolvimento da química verde, Trost foi premiado pelo governo americano (“PGCC” em 1998, categoria acadêmico)<sup>5</sup>. Em geral, nos cursos de graduação em química (e também na pesquisa), a eficiência de uma reação química é determinada pelo seu rendimento em percentagem<sup>27</sup>. Em um laboratório de síntese orgânica, por exemplo, os estudantes devem calcular o rendimento teórico, com base no reagente limitante e, então, calcular o rendimento experimental da sua reação através da razão entre o rendimento obtido/rendimento teórico X 100. Em geral, rendimentos de 90% são considerados excelentes, 60% um rendimento razoável e 20% ou menos, um rendimento baixo. Entretanto, este cálculo de eficiência, ou de rendimento, não considera todo o material (resíduo ou sub-produtos) obtido além daquele que se deseja, bem como os reagentes e auxiliares não incorporados no produto final. Em outras palavras, ele nos diz apenas parte do que realmente aconteceu durante o procedimento experimental.

Tomemos como exemplo uma reação clássica de substituição nucleofílica, como a preparação de n-bromobutano a partir do n-butanol promovida por um ácido forte (Esquema 1, Tabelas 1 e 2).



Esquema 1. Equação da obtenção do n-bromobutano

Tabela 1. Tabela dos reagentes

Reagente	PM	Peso usado (g)	No. de moles teórico necessário	No. de moles utilizado	densidade	p.e. (° C)
1 C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> OH	74,12	17,28	0,233	0,233	0,810	118
2 KBr	119,01	30,0	0,233	0,252		
3 H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	98,08	73,6	0,233	0,75	1,84	

Tabela 2. Tabela do produto desejado

Composto	PM	Rend. (moles)	Rend. teórico (g)	Rend. obtido (g)	Rend. (%)	densidade	p.e. (° C)
4 C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> Br	137,03	0,233	31,93 (100%)	25,86	81	1,275	101,6

Um procedimento típico para esta preparação<sup>28</sup> envolve a dissolução de 30 g de KBr (2) em 50 mL de água, seguida pela adição de 25 mL (46,0 g) de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> concentrado, para obtenção de uma solução de HBr. Após filtração para remoção do KHSO<sub>4</sub> (que é descartado), o filtrado é transferido para um recipiente onde se adicionam 14 mL de n-butanol (1) e 15 mL (27,6 g) de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> concentrado (3).

Se considerarmos que na reação acima foram isolados 25,86 g de n-bromobutano e que, pela estequiometria da reação, 1 mol de reagente fornece 1 mol de produto (n-bromobutano), sendo que o reagente limitante é o n-butanol (0,233 mol), podemos aferir que o rendimento (em percentagem) da reação foi de 81% (um bom rendimento em síntese orgânica).

**Rend. Percentagem = (rendimento da reação/rendimento teórico) X 100 = (25,86 g / 31,93 g) X 100 = 81%**

Entretanto, se olharmos a reação acima, vemos que um total de 120,88 g de reagentes (17,28 g de n-butanol + 30 g de NaBr + 73,6 g de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) foram utilizados e que, na melhor das hipóteses (rendimento de 100%), a reação poderia fornecer apenas 31,93 g do produto desejado (n-bromobutano). Esta reação, portanto, pode apresentar no máximo, apenas 26,4% da massa dos reagentes incorporada ao produto desejado (31,93 g/120,88 g X 100 = 26,4%). Isto significa dizer que, do ponto de vista de aproveitamento de reagentes, esta reação é muito ruim, pois a maior parte dos átomos empregados na reação não é incorporada no produto final. Esta reação apresenta uma baixa eficiência atômica (EA = 26%). Entretanto, como a reação descrita na Equação 1 teve um rendimento de 81% (25,86 g), a Economia de Átomos Experimental, %EA<sub>exp</sub> é ainda menor:

**% EA<sub>exp</sub> = (rendimento da reação / massa total de todos os reagentes) X 100 = (25,86 g / 120,88 g) X 100 = 21,4%**

Outros exemplos de reações com baixa eficiência atômica são as reações de eliminação, acilação de Friedel-Crafts, além da reação de Wittig, que utiliza grande quantidade de reagentes não incorporados ao produto final (olefina)<sup>29</sup>. Por outro lado, reações de adição (Diels-Alder, adição a olefinas) e rearranjos intramoleculares são altamente eficientes pois, em geral, todos os átomos dos reagentes são incor-

porados ou permanecem no produto final<sup>29</sup>. Sínteses que envolvem reações com boa economia de átomos (adição, rearranjos, reações envolvendo catálise e biocatálise) são chamadas de síntese verde; quando reações com baixa incorporação de átomos no produto final estão envolvidas (substituição, eliminação, reações estequiométricas de uma maneira geral), temos uma síntese marrom<sup>21</sup>. Didaticamente, em uma equação química, têm-se utilizado a cor verde para descrever os átomos incorporados no produto final e a cor marrom para aqueles que não estão presentes no produto desejado<sup>21</sup>.

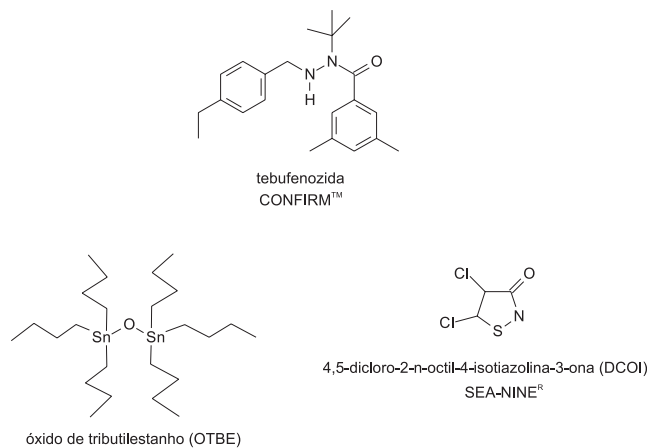
Um conceito também introduzido recentemente para descrever a eficiência de uma reação de maneira semelhante à economia de átomos é chamado de *fator E*. Utilizado especialmente a nível industrial, o *fator E* considera a quantidade de resíduo gerado para cada quilograma de produto obtido<sup>23,30,31</sup>. Por resíduo, aqui, considera-se tudo o que é produzido além do produto desejado ao longo do processo de fabricação. A indústria farmacêutica e de química fina são as grandes vilãs na geração de resíduos, apresentando um elevado *fator E* especialmente porque, ao longo dos anos, suas plantas industriais foram projetadas para empregar reações estequiométricas clássicas, que geram uma quantidade enorme de sais inorgânicos como resíduos (Tabela 3).

**Tabela 3.** O *fator E* de alguns segmentos industriais<sup>31</sup>

Segmento industrial	Produção Anual (Toneladas)	kg - subproduto/ kg - produto (Fator <i>E</i> )
Refinarias de petróleo	10 <sup>6</sup> - 10 <sup>8</sup>	<0,1
Química Pesada	10 <sup>4</sup> - 10 <sup>6</sup>	<1 - 5
Química Fina	10 <sup>2</sup> - 10 <sup>4</sup>	5 → 50
Indústria Farmacêutica	10 - 10 <sup>2</sup>	25 → 100

Os princípios # 3 e # 4 podem ser considerados complementares, pois envolvem tanto a toxicidade dos reagentes quanto dos produtos envolvidos em um processo. Várias empresas e pesquisadores se destacaram nos últimos anos por desenvolverem produtos e processos menos agressivos ao ambiente<sup>5,6</sup>. Dois exemplos ilustrativos, agraciados com o prêmio “PGCC”, do governo americano, envolvem o desenvolvimento de produtos menos tóxicos, mas que possuem a mesma eficácia que seus análogos no mercado. A multinacional Rohm and Haas desenvolveu o CONFIRM<sup>TM</sup>, um inseticida da família das diacil-hidrazinas, eficaz no controle de lagartas lepidópteras, que atacam diversas lavouras em todo o mundo. A “EPA” classificou o CONFIRM<sup>TM</sup> como um inseticida de risco reduzido, que não traz prejuízo a outras formas de vida além daquela para a qual foi desenvolvido. A mesma empresa desenvolveu o SEA-NINE<sup>®</sup>, um antilimo para emprego na proteção de cascos de navio, que substitui o óxido de tributilestanho, considerado mutagênico e persistente (meia-vida superior a 6 meses na água do mar)<sup>32</sup>. Este novo produto tem como agente biocida a 4,5-dicloro-2-n-octil-4-isotiazolina-3-ona (DCOI), membro da família das isotiazolonas, que se degrada rapidamente em produtos não tóxicos à vida marinha (meia-vida inferior a 1 h na água do mar).

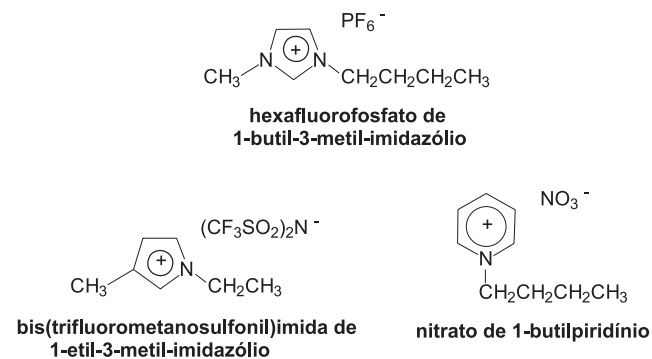
O item # 5 leva em consideração substâncias auxiliares (solventes, agentes secantes, agentes de separação, etc.) que são empregadas na maioria das preparações industriais ou a nível acadêmico. Embora na reação descrita no Esquema 1 a água seja utilizada como solvente (o que sem dúvida representa um ganho ambiental), a extração do produto (n-bromobutano) após a destilação do bruto contido no balão reacional irá requerer 15 mL de HCl concentrado, 20 mL de solução de Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> a 10%, 50 mL de água e um agente secante anidro (CaCl<sub>2</sub>, por exemplo), tudo isso para isolar 25,86 g de n-bromobutano.



**Figura 1.** Alguns agentes biocidas

É evidente que o resíduo gerado pela utilização destas substâncias auxiliares é significativo e ultrapassa a quantidade de resíduo (se avaliarmos em termos de massa) gerada diretamente na reação.

Por outro lado, muitas reações utilizam grandes quantidades de solventes orgânicos, que são freqüentemente tóxicos e nem sempre sua reutilização é viável economicamente. Muitas vezes estes solventes são descartados na água, no ar e no solo, poluindo o ambiente. Entretanto, um grande esforço está sendo feito no sentido de substituir solventes orgânicos convencionais por solventes verdes, como fluidos super críticos<sup>33-35</sup> (particularmente CO<sub>2</sub>, a 31,1 °C e 73,8 atm<sup>34</sup>), líquidos iônicos à temperatura ambiente<sup>23,36</sup> (Figura 2), hidrocarbonetos perfluorados<sup>37</sup> e água<sup>35,38</sup> (a água próxima do estado super crítico possui características semelhantes às da acetona, em termos de capacidade de dissolução e solvatação<sup>35</sup>). Alternativamente, as reações também podem ser efetuadas na ausência de solvente, o que também é bastante desejável quando se busca a redução de resíduos<sup>39</sup>.



**Figura 2.** Líquidos iônicos – solventes para uso à temperatura ambiente que possuem ânions inorgânicos e cátions orgânicos ajustáveis

O princípio de # 6 considera a energia necessária para realização de determinada reação. Uma reação ideal, em termos de eficiência de energia, deve ocorrer à temperatura e pressão ambientes. Entretanto, muitos procedimentos requerem aquecimento prolongado ou resfriamento. Há ainda muitos casos que requerem pressões diferentes da ambiente. Em geral, o suprimento de energia para estas necessidades vem da queima de combustível fóssil, não renovável. No exemplo escolhido para exemplificar a economia de átomos, descrito na Equação 1, são necessários resfriamento, refluxo e duas desti-

lações para isolamento do n-bromobutano<sup>28</sup>. Um dos desafios para os químicos e engenheiros químicos é o desenvolvimento de novas reações que possam ser efetuadas de maneira a minimizar o consumo de energia<sup>23-25,31,40</sup>.

O sétimo princípio da química verde nos alerta para a necessidade de utilização de fontes renováveis de matéria-prima (biomassa). Materiais derivados de plantas e outras fontes biológicas renováveis ou reciclados devem ser utilizados, sempre que possível. Embora não sejam efetivamente biomassa, CO<sub>2</sub> e metano são considerados renováveis, porque podem ser obtidos tanto por métodos sintéticos como naturais. Por outro lado, o n-butanol, utilizado na síntese descrita na Equação 1, é obtido normalmente a partir do petróleo ou outras fontes não-renováveis. O recente avanço no interesse pelo biodiesel<sup>41</sup> (um biocombustível, obtido através da alcoólise de óleos vegetais) pode ser considerado como um ganho ao ambiente, pois muitos geradores de energia hoje movidos a óleo derivado do petróleo poderão ser substituídos por esse combustível verde<sup>42</sup>.

Idealmente, uma síntese deve levar à molécula desejada a partir de materiais de partida de baixo custo, facilmente obtidos, de fonte renovável, em uma única etapa, simples e ambientalmente aceitável, que se processe rapidamente e em rendimento quantitativo. Além disso, o produto precisa ser separado da mistura da reação com 100% de pureza<sup>23,40,43</sup>. Obviamente, esta situação ainda é muito difícil de se conseguir. Entretanto, deve-se buscar esta situação ideal, evitando etapas desnecessárias, como a derivatização excessiva, como descreve o oitavo princípio da química verde.

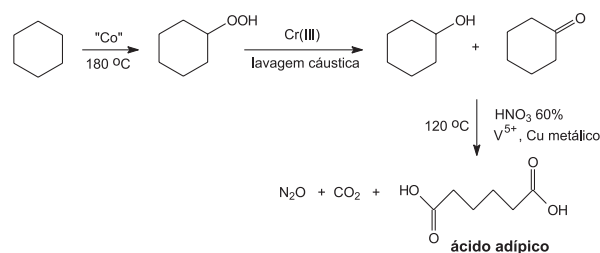
O princípio # 9 mostra que reações catalíticas são superiores às reações estequiométricas. O desenvolvimento, nos últimos anos, de catalisadores altamente seletivos e efetivos em transformações complexas e difíceis de serem previstas até então, nos aproximou um pouco mais da chamada "síntese ideal"<sup>23-25,43,44</sup>. Os trabalhos de K. Barry Sharpless, Ryoji Noyori e William S. Knowles, agraciados com o Prêmio Nobel de Química em 2001<sup>45</sup> são excelentes exemplos deste avanço. Na literatura, atualmente, há muitos exemplos descrevendo as vantagens em substituir metodologias clássicas de obtenção de fármacos, ou outras matérias-primas para indústria química, por técnicas catalíticas<sup>23-25,43,44,46</sup>. Em geral, reações que utilizam catalisadores heterogêneos são mais limpas, mais seletivas e, como há possibilidade de reciclar e reutilizar o catalisador por várias vezes, há, invariavelmente, vantagens econômicas. Além disso, grandes quantidades de resíduos são evitadas, pois há redução na formação de sais inorgânicos. Além do uso da catálise, a biocatálise<sup>31,43,47</sup>, a fotoquímica e a síntese biomimética<sup>43</sup> também se enquadram na tecnologia limpa de processos químicos. Na Figura 3 são mostradas duas alternativas verdes para a preparação do ácido adípico<sup>46,48</sup>.

O ácido adípico é um produto químico importante, utilizado na fabricação do nylon-6,6, presente em fibras de carpete, tapeçaria, reforço de pneus, partes de automóveis, etc. A produção mundial de ácido adípico gira em torno de 2,2 milhões de toneladas e utiliza, em geral, ácido nítrico como agente oxidante em uma de suas etapas<sup>49</sup>. Estes processos industriais são responsáveis pelo lançamento na atmosfera de 5 a 8% de todo N<sub>2</sub>O antropogênico, considerado um dos principais contribuintes para o efeito estufa e a destruição da camada de ozônio<sup>50</sup>. Atuando em duas frentes diferentes, porém com o mesmo objetivo (desenvolver um procedimento verde para a oxidação de hidrocarbonetos), Thomas e Noyori eliminaram a utilização de ácido nítrico na produção do ácido adípico. Mais importante, tornaram o processo de produção mais eficiente e economicamente mais atraente. Thomas *et al.*<sup>46</sup> utilizaram catálise heterogênea e ar como agente oxidante, enquanto que Noyori *et al.*<sup>48</sup> empregaram condições de catálise de transferência de fase (CTF) e água oxigenada aquosa como agente oxidante. Em ambos os casos, a necessidade de solventes e a produção de resíduos tóxicos foi eliminada.

A síntese verde do ácido adípico pode ser considerada como um excelente exemplo onde os princípios da química verde foram alcançados, quase integralmente. Exceto pelo fato de que a matéria-prima utilizada (cicloexano e cicloexeno) não é de fonte renovável, os ganhos ambientais com as novas metodologias são enormes. Tanto do ponto de vista energético como da eficiência atômica (ou *fator E*) há um ganho bastante importante em relação aos métodos industriais atualmente em uso para a obtenção do ácido adípico.

Um método alternativo, inspirado no trabalho de Noyori, foi desenvolvido para aplicação em um curso de química orgânica experimental a nível de graduação na Universidade de Oregon (EUA). Esta iniciativa pode ser considerada um marco na inserção de tópicos de química verde no currículo de cursos de química<sup>51</sup>.

#### síntese tradicional do ácido adípico (síntese marrom)



#### sínteses verdes do ácido adípico

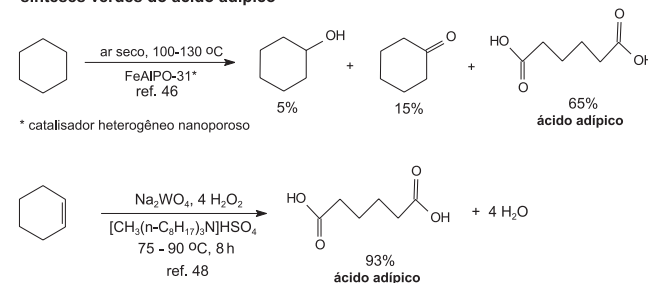


Figura 3. Métodos de obtenção do ácido adípico: processo industrial clássico e duas alternativas de síntese verde

## CONCLUSÕES E PERSPECTIVAS

Passados cerca de dez anos do surgimento da química verde, muito pouco ou quase nada tem sido discutido sobre o assunto no país. Espera-se, porém, que este artigo possa contribuir para instigar pesquisadores e educadores brasileiros a buscar o desenvolvimento de práticas de *química verde*, ou iniciar estudos no sentido de implantar tecnologias verdes em suas atividades de pesquisa e ensino. Embora no Brasil não exista atualmente uma política de incentivo ao desenvolvimento e implantação da química verde, um grande avanço foi obtido nos últimos anos com a iniciativa de algumas agências de fomento, que lançaram editais (graças a pressões da comunidade científica) para o financiamento de programas de gerenciamento e tratamento de resíduos. Algumas instituições de ensino e pesquisa já têm programas bem estruturados para gerenciamento de seus resíduos químicos provenientes da pesquisa e do ensino<sup>52</sup>. Entretanto, faz-se necessária uma revisão na forma como é vista a questão dos resíduos químicos no Brasil. Embora já se note uma mobilização por parte de alguns setores da sociedade, é preciso que se discuta a criação de linhas de investimento para o desenvolvimento de tecnologias limpas e a implementação de políticas de redução na fonte, tanto no segmento industrial como acadêmico<sup>53</sup>. Esta política,

entretanto, precisa ser desenvolvida simultaneamente com a que se iniciou recentemente (a de remediar e/ou reciclar), que também é de grande importância, haja visto a enorme quantidade de resíduos passivos existente por todo o país. O primeiro princípio da química verde resume de maneira precisa, embora simplista, o caminho a ser seguido: *prevenir é melhor do que remediar*.

Aplicar os princípios da química verde pode parecer, em um primeiro momento, algo muito distante da realidade atual observada na maioria dos laboratórios de pesquisa em química e no parque industrial brasileiro. Entretanto, procurou-se mostrar aqui que há alternativas verdes viáveis e que, com investimento em pesquisa, é possível, talvez a médio prazo, eliminar o estigma que a química possui de estar relacionada à poluição e degradação ambiental (pesquisa recentemente publicada<sup>54</sup> revelou que 76% da população brasileira considera a indústria química e petroquímica responsáveis pelos maiores problemas de poluição no país), esquecendo-se todas as contribuições para melhoria da qualidade de vida humana conseguidas pela química. Um profissional formado dentro dos princípios da química verde estará muito mais preparado para o desafio que a indústria e o meio acadêmico passaram a impor nos últimos anos: a busca pela química auto-sustentável.

## AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem à Profa. D. C. R. de Oliveira, pela leitura do texto e sugestões apresentadas; à FAPERGS, FAPESP e CNPq.

## REFERÊNCIAS

- World Commission on Environment and Development, *Our Common Future*, Oxford University Press: New York, 1987.
- Mais informações sobre redução na fonte e vantagem ambiental relativa podem ser obtidas na página da CETESB: [http://www.cetesb.sp.gov.br/Ambiente/prevencao\\_poluicao/conceitos.htm](http://www.cetesb.sp.gov.br/Ambiente/prevencao_poluicao/conceitos.htm), acessada em Fevereiro 2002.
- Tundo, P.; Anastas, P.; Black, D.S.; Breen, J.; Collins, T.; Memoli, S.; Miyamoto, J.; Polyakoff, M.; Tumas, W.; *Pure Appl. Chem.* **2000**, *72*, 1207; Sanseverino, A. M.; *Quim. Nova* **2000**, *23*, 102; Sanseverino, A. M.; *Ciência Hoje* **2002**, *31*, 20.
- U.S. Environmental Protection Agency. Um grande número de informações pode ser conseguido no site <http://www.epa.gov/greenchemistry>, acessada em Fevereiro 2002.
- Presidential Green Chemistry Challenge (PGCC) Awards Program. A página da EPA apresenta uma relação completa dos projetos premiados desde 1996, juntamente com um resumo do trabalho premiado: <http://www.epa.gov/greenchemistry/past.html>, acessada em Fevereiro 2002.
- Ryan, M.A.; *Chem. Matters* **1999**, *17*, 9.
- Uma lista dos principais prêmios concedidos a iniciativas de química verde pode ser obtida na página da Rede Química Verde (*Green Chemistry Network*), iniciativa da Sociedade Real de Química (*Royal Society of Chemistry*) para divulgação da química verde: <http://www.chemsoc.org/networks/gcn/awards.htm>, acessada em Fevereiro 2002.
- Dados sobre a história do GCI, além de um grande número de informações sobre química verde podem ser obtidos em: <http://chemistry.org/portal/Chemistry?PID=acdisplay.html&DOC=greenchemistryinstitute/index.html>, acessada em Fevereiro 2002.
- Uma edição especial da *Pure and Applied Chemistry* (Symposium-in-Print) tratando da química verde foi publicada em 2000: *Pure Appl. Chem.* **2000**, *72*, 1207.
- Para saber mais sobre a inserção da química verde na IUPAC, visite a página [http://www.iupac.org/divisions/III/320\\_21\\_98/](http://www.iupac.org/divisions/III/320_21_98/), acessada em Janeiro 2002.
- Informações sobre a programação da CHEMRAWN XIV, bem como todos os resumos dos trabalhos apresentados podem ser obtidos na página do evento: [http://cires.colorado.edu/env\\_prog/chemrawn/](http://cires.colorado.edu/env_prog/chemrawn/), acessada em Janeiro 2002.
- Para uma matéria completa sobre o evento, veja: Ritter, S. K.; *Chem. Eng. News* **2001**, *79*, 27.
- A edição de agosto/2001 da revista *Pure and Applied Chemistry* traz alguns trabalhos selecionados apresentados no CHEMRAWN XIV: *Pure Appl. Chem.* **2001**, *73*, 1243.
- Benign by Design: Alternative Synthetic Design for Pollution Prevention*; Anastas, P. T.; Farris, C. A., eds.; *ACS Symp. Ser.* n. 577; American Chemical Society: Washington, 1994; *Green Chemistry: Frontiers in Benign Chemical Synthesis and Processes*; Anastas, P.T.; Williamson, T.C., eds.; Oxford University Press: Oxford, 1998; *Green Chemistry: Challenging and Perspectives*; Tundo, P.; Anastas, P.T., eds.; Oxford University Press: Oxford, 2000.
- Os abstracts dos artigos publicados na *Green Chemistry*, além de vários artigos na íntegra, estão disponíveis on-line e podem ser acessados gratuitamente na página da revista: <http://www.rsc.org/is/journals/current/green/greenpub.htm>, acessada em Fevereiro 2002.
- Informações sobre eventos realizados desde 1996, bem como eventos futuros sobre química verde podem ser obtidos, por exemplo, em: <http://www.epa.gov/greenchemistry/calendar.htm>, <http://www.chemsoc.org/networks/gcn/events.htm> e <http://chemistry.org/portal/Chemistry?PID=acdisplay.html&DOC=greenchemistryinstitute/meetings.html>, acessadas em Fevereiro 2002.
- Green Chemistry: Designing Chemistry for the Environment*; Anastas, P. T.; Williamson, T. C., eds.; *ACS Symp. Ser.* n. 626; American Chemical Society: Washington, 1996; *Design Safer Chemicals: Green Chemistry for Pollution Prevention*; DeVito, S. C.; Garret, R. L., eds.; *ACS Symp. Ser.* n. 640; American Chemical Society: Washington, 1996.
- Collins, T.; *Science* **2001**, *291*, 48.
- Anastas, P. T.; Warner, J.; *Green Chemistry: Theory and Practice*, Oxford University Press: Oxford, 1998.
- Collins, T. J.; *J. Chem. Educ.* **1995**, *72*, 965.
- Cann, M. C.; Connelly, M. E.; *Real World Cases in Green Chemistry*, American Chemical Society: Washington, DC, 2000; parte deste livro pode ser acessada em <http://chemistry.org/portal/Chemistry?PID=acdisplay.html&DOC=education%5Cgreenchem%5Ccases.html>, acessada em Fevereiro 2002.
- Singh, M. M.; Szafran, Z.; Pike, R. M.; *J. Chem. Educ.* **1999**, *76*, 1684; Cann, M. C.; *J. Chem. Educ.* **1999**, *76*, 1639; Matlack, A.; *Green Chemistry* **1999**, *1*, G19.
- Para saber mais sobre economia de átomos e catálise veja: Dupont, J.; *Quim. Nova* **2000**, *23*, 825 e referências citadas.
- Trost, B. M.; *Angew. Chem., Int. Ed.*; **1995**, *34*, 259.
- Trost, B. M.; *Science* **1991**, *254*, 1471.
- Para técnicas alternativas que reduzem o risco em síntese em escala comercial, veja: McCreedy, T.; *Chem. Ind.* **1999**, 588.
- Ver, por exemplo: Bettelheim, F. A.; Landesberg, J. A. K.; *Experiments for Introduction to Organic Chemistry – A Miniscale Approach*, Saunders College Publishing: New York, 1997; Zubrick, J.W.; *The Organic Chem Lab Survival Manual*, 4<sup>th</sup> ed., John Wiley & Sons: New York, 1997.
- Vogel, A. I.; *Química Orgânica*, 3<sup>a</sup> ed., Ao Livro Técnico S/A: Rio de Janeiro, 1980, vol. 1.
- March, J.; *Advanced Organic Chemistry*, 4<sup>th</sup> ed., Wiley: New York, 1992.
- Sheldon, R. A.; *J. Mol. Catal. A: Chem.* **1996**, *107*, 75.
- Sheldon, R. A.; *Chem. Ind.* **1997**, 12.
- Pesticide News* n. 46. Disponível no endereço: <http://www.pan-uk.org/pestnews/pn46/pn46p21b.htm>, acessada em Fevereiro 2002.
- Oakes, R. S.; Clifford, A. A.; Rayner, C. M.; *J. Chem. Soc., Perkin Trans. I* **2001**, 917.
- Para uma revisão sobre a utilização de CO<sub>2</sub> super crítico como solvente "verde" veja: Wells, S. L.; DeSimone, J.; *Angew. Chem., Int. Ed.* **2001**, *40*, 518.
- Para informações sobre a utilização de água próxima do estado super crítico como solvente em reações orgânicas, veja: Eckert, C.A.; Liotta, C.L.; Brown, J. S.; *Chem. Ind.* **2000**, 94.
- Para exemplos de síntese empregando líquidos iônicos como solventes veja: Earle, M. J.; McCormac, P.B.; Seddon, K. R.; *Green Chemistry* **1999**, *1*, 23; Adams, C. J.; Earle, M. J.; Roberts, G.; Seddon, K. R.; *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1998**, 2097; Chauvin, Y. L.; Musmann, L.; Olivier, H.; *Angew. Chem., Int. Ed.* **1996**, *34*, 2698.
- Para exemplos da utilização de fluidos perfluorados como solvente, veja, por exemplo: Horváth, I. T.; Jábai, J.; *Science* **1994**, *266*, 72; Halida, S.; Curran, D. P.; *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *118*, 2531; Hoshino, M.; Degenkolb, P.; Curran, D. P.; *J. Org. Chem.* **1997**, *62*, 8341.
- Lubineau, A.; *Chem. Ind.* **1996**, 123.
- Varma, R. S.; *Green Chemistry* **1999**, *1*, 43 e referências citadas; Metzger, J. O.; *Angew. Chem., Int. Ed.* **1998**, *37*, 2975; Miyamoto, H.; Yasaka, S.; Tanaka, K.; *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **2001**, *74*, 185.
- Clark, J. H.; *Green Chemistry* **1999**, *1*, 1.
- Costa Neto, P. R.; Rossi, L.F.S.; Zaganel, G. F.; Ramos, L.P.; *Quim. Nova* **2000**, *23*, 531 e referências citadas.
- No Brasil, o Ministério da Ciência e Tecnologia, juntamente com a Associação Brasileira de Engenharia Automotiva e representantes de segmentos industriais (setor automotivo e oleífero) promoveram o

- Seminário Biodiesel, no dia 4 de dezembro de 2001, no Auditório da AEA em São Paulo/SP. O objetivo do Seminário foi identificar o potencial do País para a produção e comercialização do biodiesel e criar um grupo que possa desenvolver um programa nacional para o setor.
43. Wender, P. A.; Handy, S. T.; Wright, D. L.; *Chem. Ind.* **1997**, 765 e referências citadas.
  44. Lerner, B. A.; *Chem. Ind.* **1997**, 16.
  45. Informações sobre os ganhadores de 2001 e de anos anteriores podem ser obtidas no *Nobel e-Museum*: <http://www.nobel.se/chemistry/laureates/2001/index.html>, acessada em Fevereiro 2002.
  46. Thomas, J. M.; Raja, R.; Sankar, G.; Bell, R. G.; Lewis, D. W.; *Pure Appl. Chem.* **2001**, 73, 1087.
  47. Para uma revisão sobre a aplicação de biocatalisadores em processos industriais veja: Sime, J. T.; *J. Chem. Educ.* **1999**, 76, 1658.
  48. Sato, K.; Aoki, M.; Noyori, R.; *Science* **1998**, 281, 1646.
  49. Scott, A.; *Chem. Week* **1998**, 160 (nº. 6), 37.
  50. Dickinson, R.E. Cicerone, R.J.; *Nature* **1986**, 319, 109.
  51. Reed, S.M.; Hutchison, J.E.; *J. Chem. Educ.* **2000**, 77, 1627.
  52. Jardim, W.F.; *Quim. Nova* **1998**, 21, 671; Amaral, S.T.; Machado, P.F.L.; Peralba, M.C.R.; Camara, M.R.; Santos, T.dos; Berleze, A.L.; Falcão, H.L.; Martinelli, M.; Gonçalves, R.S.; Oliveira, E.R.de; Brasil, J.L.; Araújo, M.A.de; Borges, A.C.; *Quim. Nova* **2001**, 24, 419. Cunha, C.J.da; *Quim. Nova* **2001**, 24, 424.
  53. A CETESB (Companhia Estadual de Tecnologia e Saneamento Básico e de Defesa do Meio Ambiente do Estado de São Paulo) possui, desde 1998, um programa de tecnologias limpas, no qual a química verde é fortemente recomendada para as atividades industriais naquele Estado. Um resumo do *Programa de Prevenção à Poluição da CETESB* pode ser encontrado em [http://www.cetesb.sp.gov.br/Ambiente/prevencao\\_poluicao/documentos.htm](http://www.cetesb.sp.gov.br/Ambiente/prevencao_poluicao/documentos.htm), acessada em Janeiro 2002.
  54. Furtado, M.; *Química e Derivados* **2001**, agosto, 12.