

UNIVERSIDADE DO SAGRADO CORAÇÃO

DANIEL DO AMARAL ARMATE

QUÍMICA VERDE

**BAURU
2009**

DANIEL DO AMARAL ARMATE

QUÍMICA VERDE

Monografia apresentada ao Centro de Ciências Exatas e Sociais Aplicadas, como parte integrante dos requisitos para obtenção do título de Bacharel em Química, sob orientação da Prof^a. Dr.^a Sirlei Roca.

BAURU
2009

A7277q

Armata, Daniel do Amaral

Química Verde / Daniel do Amaral Armata -- 2009.
29 f.

Orientadora: Profa. Dra. Sirlei Roca.
Monografia (Bacharel em Química) - Universidade
Sagrado Coração - Bauru - SP.

1. Meio ambiente. 2. Desenvolvimento sustentável. 3.
Química verde. I. Roca, Sirlei. II. Título.

DANIEL DE AMARAL ARMATE

QUÍMICA VERDE

Monografia apresentada ao Centro de Ciências Exatas e Sociais Aplicadas, como parte integrante dos requisitos para obtenção do título de bacharel em química. Sob orientação da Prof^a. Dr.^a Sirlei Roca.

Bancada examinadora:

Sirlei Roca

Universidade do Sagrado Coração

Setsuko Sato

Universidade do Sagrado Coração

Alessandra Stetner de Oliveira Bizan

Universidade do Sagrado Coração

Data 24/06/2009

RESUMO

A preocupação da sociedade e dos líderes mundiais com relação à degradação do meio ambiente tem crescido consideravelmente nos últimos anos. A busca pelo desenvolvimento sustentável vem sendo debatida e alguns tratados foram assinados nos últimos anos, entre eles o protocolo de Kioto e a Agenda 21. A química também tem procurado fazer sua parte, para isso alguns profissionais começaram há cerca de 10 anos, estudar processos e metodologias que levassem em conta a saúde do ser humano e a preservação do meio ambiente. Essa nova ideologia ficou conhecida como “Química Verde”, que é baseada em 12 princípios que visam processos químicos ecologicamente corretos e sustentáveis.

Palavras-chave: Meio ambiente. Desenvolvimento sustentável. Química Verde.

ABSTRACT

The concern of society and world leaders with respect to the degradation of the environment has grown considerably in recent years. The search for sustainable development has been discussed and some treaties were signed in recent years, including the Kyoto Protocol and Agenda 21. The chemical industry has sought to do their part, so some professionals began, about 10 years ago, studying processes and methodologies that take into account the health of humans and the environment. This new ideology was known as "Green Chemistry" which is based on 12 principles that aim to correct chemical processes and environmentally sustainable.

Key words: Environment.Sustainable development.Green chemistry.

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO.....	6
2	O CONCEITO.....	8
3	OS 12 PRINCÍPIOS DA QUÍMICA VERDE	9
4	APLICAÇÃO DOS 12 PRINCÍPIOS	11
4.1	SÍNTESE LIMPA	11
4.2	ECONOMIA ATÔMICA	12
4.3	SOLVENTES.....	14
4.3.1	Água Como Solvente	14
4.3.2	Solventes Supercríticos.....	16
4.3.3	Processos Catalíticos Bifásicos.....	18
4.3.4	Reações sem solventes	19
5	FOTOCATÁLISE	21
6	BIOCATÁLISE	23
7	QUÍMICA VERDE NA ESCOLA.....	25
8	PARTICIPAÇÃO BRASILEIRA.....	26
9	CONCLUSÃO	27
	REFERÊNCIAS.....	28

1 INTRODUÇÃO

Atualmente, a química tem fundamental importância no cotidiano das pessoas devido aos inúmeros produtos que são utilizados pela humanidade no seu dia-dia. A fabricação desses produtos gera inconvenientes, pois há necessidade de se retirar a matéria-prima do meio ambiente, o que tem feito com que as reservas naturais se tornem cada vez mais escassas. Além disso, há o problema da geração de efluentes ou subprodutos.

A preocupação com esses inconvenientes começou a ser observada no ano de 1972, quando ocorreu a Conferência de Estocolmo (Suécia) sobre o meio ambiente. A partir daí outras reuniões entre líderes mundiais aconteceram na tentativa de diminuir o impacto ambiental causado pelo ser humano. As mais importantes foram a ECO-92 e a assinatura do protocolo de Kioto. (MERCHE, 2008)

No ano de 1992, na cidade do Rio de Janeiro (Brasil), aconteceu a ECO-92. Nessa reunião foi criado um documento batizado como Agenda 21 que determinava que os países desenvolvidos assumissem o compromisso em prezar pelo chamado desenvolvimento sustentável, ou seja, um desenvolvimento capaz de suprir as necessidades da geração atual, sem comprometer a capacidade de atender as necessidades das futuras gerações. É o desenvolvimento que não esgota os recursos para o futuro.

A Agenda 21 foi completada e substituída pelo protocolo de Kioto, que recebeu esse nome em homenagem à cidade japonesa onde o acordo foi assinado, e estabelecia que os países desenvolvidos reduzissem suas emissões de CO₂. O Protocolo entrou em vigor em fevereiro de 2005 e prevê que suas metas sejam atingidas entre 2008 e 2012, quando ele expira. A intensidade do corte nas emissões de gases poluentes varia de país para país, e só foram obrigadas a se enquadrar na regra as nações consideradas desenvolvidas. (MERCHE, 2008).

Essas regras colocaram em destaque o chamado desenvolvimento sustentável, que é o desenvolvimento capaz de suprir as necessidades da geração atual, sem comprometer a capacidade de atender as necessidades das futuras gerações. É o desenvolvimento que não esgota os recursos para o futuro.

Para as indústrias químicas, se adequar ao chamado desenvolvimento sustentável pode se tornar uma questão de vida ou morte para a empresa. Em razão disso, há aproximadamente dez anos, profissionais da química que atuam em indústrias ou na área de pesquisa e de ensino começaram a ter uma idéia diferente no que se refere a processos e produtos químicos. Esses

profissionais começaram a estudar processos que levassem em conta a saúde humana e o meio ambiente, através de técnicas e metodologias que pudessem reduzir ou eliminar o uso de reagentes ou solventes e a eliminação de produtos ou subprodutos tóxicos que podem ser prejudiciais à saúde do ser humano e ao meio-ambiente. Essa nova maneira de se fazer química nas indústrias ficou conhecida como “Química Verde”.

Dentre os principais conceitos que se pode aplicar com a “Química Verde”, três são considerados os principais: o uso de rotas sintéticas alternativas, como catálise e biocatálise e a utilização de matérias-primas e fontes de energia renováveis; uso de condições reacionais alternativas, por exemplo um solvente que tenha impacto reduzido na saúde humana e no meio ambiente e; desenvolvimento de produtos químicos que sejam menos tóxicos que os atuais.

Estes conceitos devem fazer parte da rotina de todos os estudantes e profissionais da química, utilizando técnicas e metodologias adequadas, em busca de um desenvolvimento sustentável que seja capaz de garantir uma boa qualidade de vida para geração atual e para as gerações futuras.

O objetivo desse trabalho é demonstrar como a Química Verde, baseada em seus princípios, pode auxiliar o desenvolvimento de processos e sínteses limpas que poderão colaborar com o chamado desenvolvimento sustentável, além de exemplificar algumas aplicações que já são utilizadas.

2 O CONCEITO

Os princípios do desenvolvimento sustentável propõem que a química, assim como qualquer outra atividade, mantenha ou melhore a qualidade de vida. O maior desafio é continuar o desenvolvimento sem agredir o meio-ambiente e a saúde das pessoas. Esse fator requer uma química que desenvolva processos que irão gerar menos resíduos e efluentes tóxicos, além de uma menor produção de gases que sejam indesejáveis ao meio ambiente. Esse novo mecanismo a ser seguido pela química é denominado química sustentável ou química verde. (SILVA *et al*, 2005)

A Química Verde tem como ideologia o desenvolvimento de técnicas e metodologias incapazes de poluir o meio-ambiente. Ela traz benefícios ambientais e econômicos, já que sua aplicação reduz os riscos de agressão ao meio ambiente e também diminui os gastos com armazenamento e tratamento de resíduos, bem como a descontaminação e o pagamento de indenizações.

A mídia tem dado cada vez mais destaque ao questionamento sobre os danos causados ao meio-ambiente pelas de atividades humanas. A resposta para se ajudar na resolução desses problemas está baseada numa combinação entre os fatores econômicos, científicos e sociais. Com isso, a adoção da Química Verde é só mais uma das ações para prevenção da poluição desenfreada.

Este novo pensamento científico incentiva a implementação da Química Verde nos currículos e na prática científica, além da aplicação em escala comercial e industrial.

3 OS 12 PRINCÍPIOS DA QUÍMICA VERDE

As substâncias químicas estão presentes em vários setores da vida cotidiana, participando do desenvolvimento econômico nos padrões atuais nos setores da indústria e da agricultura. No entanto, a fabricação destas substâncias tem implicado até agora em gastos de recursos naturais caros, limitados e não renováveis, à geração de poluição do meio ambiente. Resumindo, a indústria química é considerada como vilã na batalha contra a degradação do planeta.

Conscientes desta situação, os responsáveis pelas pesquisas na área química, resolveram implementar uma série de procedimentos para evitar os efeitos nocivos desta indústria sobre o meio ambiente, e estabeleceram uma série de princípios, que norteiam a Química Verde.

A seguir estão listados os 12 princípios da Química Verde, retirados do site desse assunto da Universidade Federal de Pelotas (UFPEL, 2009):

- **1º Prevenção:** é mais barato evitar a formação de resíduos tóxicos do que tratá-los depois que eles são produzidos;
- **2º Eficiência Atômica:** as metodologias sintéticas devem ser desenvolvidas de modo a incorporar o maior número possível de átomos dos reagentes no produto final;
- **3º Síntese Segura:** deve-se desenvolver metodologias sintéticas que utilizam e geram substâncias com pouca ou nenhuma toxicidade à saúde humana e ao ambiente;
- **4º Desenvolvimento de Produtos Seguros:** deve-se buscar o desenvolvimento de produtos que após realizarem a função desejada, não causem danos ao ambiente;
- **5º Uso de Solventes e Auxiliares Seguros:** a utilização de substâncias auxiliares como solventes, agentes de purificação e secantes precisa ser evitada ao máximo, quando inevitável a sua utilização, estas substâncias devem ser inócuas ou facilmente reutilizadas;
- **6º Busca pela Eficiência de Energia:** os impactos ambientais e econômicos causados pela geração da energia utilizada em um processo químico precisam ser considerados. É necessário o desenvolvimento de processos que ocorram à temperatura e pressão ambientes;

- **7º Uso de Fontes de matéria-prima Renováveis:** o uso de biomassa como matéria-prima deve ser priorizado no desenvolvimento de novas tecnologias e processos;
- **8º Evitar a Formação de Derivados:** processos que envolvem intermediários com grupos bloqueadores, proteção/desproteção, ou qualquer modificação temporária da molécula por processos físicos e/ou químicos devem ser evitados;
- **9º Catálise:** o uso de catalisadores (tão seletivos quanto possível) deve ser escolhido em substituição aos reagentes estequiométricos;
- **10º Produtos Degradáveis:** os produtos químicos precisam ser projetados para a biocompatibilidade. Após sua utilização não deve permanecer no ambiente, degradando-se em produtos inócuos;
- **11º Análise em Tempo Real para a Prevenção da Poluição:** o monitoramento e controle em tempo real, dentro do processo, deverá ser viabilizado. A possibilidade de formação de substâncias tóxicas deverá ser detectada antes de sua geração;
- **12º Química Intrinsecamente Segura para a Prevenção de Acidentes:** a escolha das substâncias, bem como sua utilização em um processo químico, devem procurar a minimização do risco de acidentes, como vazamentos, incêndios e explosões.

Os 12 princípios mostram que uma síntese ideal não deve apenas possuir um bom rendimento e pureza do produto, mas é necessário levar em conta estes fatores acima, sendo que modernamente a questão ambiental e de reaproveitamento de rejeitos possui grande influência na eficiência do processo.

4 APLICAÇÃO DOS 12 PRINCÍPIOS

Inicialmente é importante se conscientizar do desafio que é o desenvolvimento de tecnologias limpas em substituição das atuais. A Química Verde tem como iniciativa englobar todas as áreas da ciência, tendo como princípio fundamental a ideologia da sustentabilidade. O desenvolvimento da química verde requer:

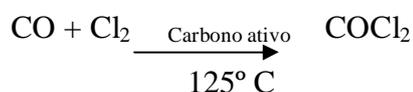
- uso de reagentes alternativos e renováveis, com o objetivo central de diminuir os reagentes tóxicos e não-biodegradáveis no ambiente;
- uso reagentes inócuos durante o processo de síntese para evitar perdas indesejáveis, aumentando o rendimento da produção;
- mudança de solventes tóxicos por outros solventes alternativos;
- melhoramento dos processos naturais, tais como biosínteses, biocatálises;
- desenvolvimento de compostos seguros, isto é, com baixa toxicidade;
- desenvolvimento de condições reacionais para se obter maior rendimento e menor geração de subprodutos;
- a minimização do consumo de energia.

4.1 SÍNTESE LIMPA

A substituição de reagentes ou catalisadores por outros menos nocivos para o meio ambiente também faz parte da filosofia da Química Verde. Com esse objetivo é possível até mudar o composto químico produzido por outro que tenha a mesma finalidade, mas seja de manufatura mais limpa.

Um exemplo importante desta idéia é a substituição do fosgênio (COCl_2), um gás extremamente tóxico e corrosivo, por outros compostos menos agressivos.

O fosgênio é usado em diversas sínteses como na produção de carbamatos, carbonatos orgânicos e polímeros, tendo uma produção mundial estimada em 1,2 megatoneladas por ano. Seu transporte e armazenamento são também problemas críticos na indústria. Este gás é preparado pela reação de monóxido de carbono com cloro, representada na equação abaixo:

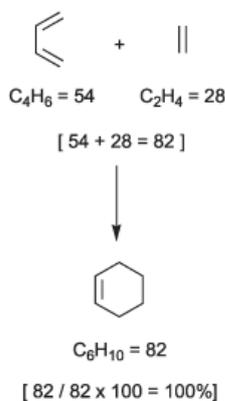


Segundo Dupont (2000), a reação ideal seria aquela em que toda massa do reagente terminasse incorporada ao produto. A consequência da economia atômica seria uma menor geração de resíduos e utilização mais efetiva das matérias-primas limitadas.

Um exemplo de economia atômica é a reação de adição de Diels Alder, onde toda massa do reagente é incorporada ao produto final. Em contrapartida, na reação de Wittig existe grande perda de massa dos materiais de partida, gerando subproduto ao produto final.

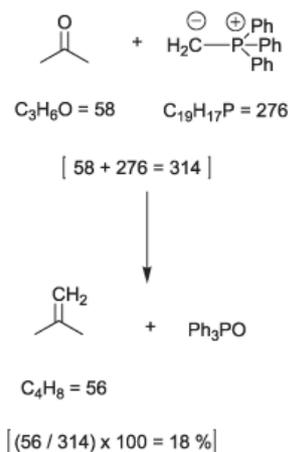
A Figura 2 demonstra a diferença de rendimento entre a adição de Diels Alder e a reação de Wittig.

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)

Figura 2: Diferença de rendimento entre a reação de adição de Diels Alder e a reação de Wittig.

Fonte: Silva *et. al*, 2005

4.3 SOLVENTES

A utilização de solventes orgânicos (voláteis ou não) durante alguns processos é um dos principais vilões da indústria química, pois, dependendo do solvente a ser utilizado pode apresentar riscos desde sua manufatura, passando por transporte, estoque, manuseio e finalmente, descarte. A química verde procura estudar soluções para este problema.

4.3.1 Água Como Solvente

Até bem pouco tempo atrás, usar água como solvente em sínteses orgânica era totalmente descartado principalmente por fatores como, por exemplo, insolubilidade dos reagentes, incompatibilidade com os intermediários e a competição da reação desejada com processos de hidrólise dos reagentes. Porém, é importante lembrar que a maioria das reações orgânicas ocorrem em água.

Reações conduzidas em água é uma tendência recente em química orgânica, tanto do ponto de vista industrial como do acadêmico. De acordo com Sanseveriano (1998), reações tipo Barbier-Grignard já foram conduzidas em água ou em misturas de solventes com água, sendo que vantagens óbvias seriam a não necessidade de solventes anidros ou de manipular solventes inflamáveis, além de um grande ganho para o meio ambiente.

Segundo Sanseviano(1998), em 1980 King e colaboradores publicaram um artigo no qual revelaram um estudo que mostrava a importância e as vantagens de reações orgânicas em água a partir de reações do tipo Diels-Alder, onde ficou claro que a velocidade das reações aumentava devido aos fatores entrópicos, ao se utilizar água como solvente.

O trabalho desenvolvido descrevia o estudo cinético da ciclo-adição de ciclopentadieno com metilvinilcetona, e mostrava que esta reação era 700 vezes mais rápida em água do que em isooctano. O efeito hidrofóbico atuante nesta reação é suportado pelo aumento de velocidade com a adição de sais como cloreto de lítio, que diminuem ainda mais a solubilidade de moléculas orgânicas em água ("salting-out"), além do decréscimo de velocidade da reação quando se usam sais como cloreto de guanidínio, que promovem um "salting-in". A Figura 3 mostra o processo.

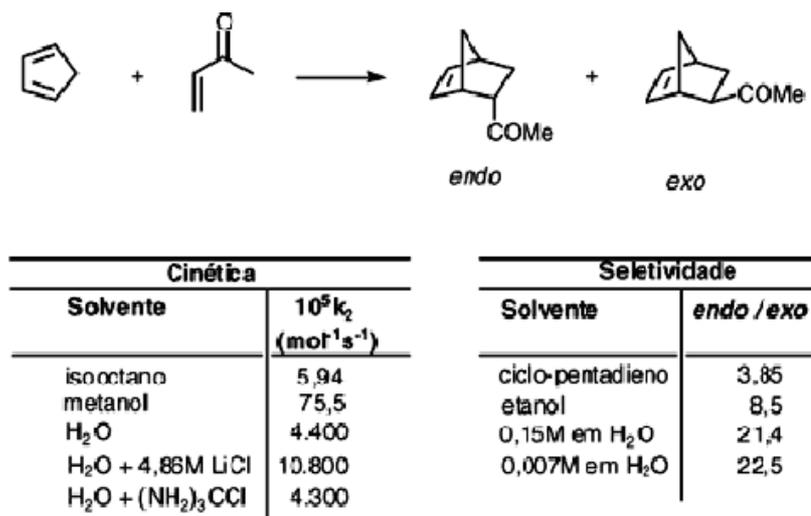


Figura 3: Estudo cinético das reações de Diels-Alder de 2-butanona com ciclopentadieno

Fonte: Sanseveriano, 1998

Na reação do tipo Barbier-Grignard, um composto organometálico age como nucleófilo adicionando a uma carbonila. A geração do organometálico pode ser feita *in situ*, como foi feito por Barbier, ou pode ser feita em uma etapa antes da adição do composto carbonilado, como feito por Grignard (Figura 4). O maior requisito, nestes casos, é a ausência completa de umidade e hidrogênios ácidos na molécula, visto que estes intermediários organometálicos são bases e podem abstrair estes prótons.

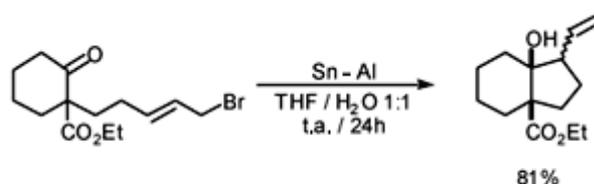


Figura 4: Reação de Barbier intramolecular utilizando Sn-Al como mediador

Fonte: Prado, 2003

Em 1983 houve uma descoberta surpreendente: algumas reações organometálicas podem ser realizadas usando água como solvente. De acordo com Silva (et. al, 2005), 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. Isto os incentivou a estudar esse tipo de reação em meio aquoso. Chegaram a conclusão que a melhor condição reacional, neste caso, é a que utiliza um meio ácido e heterogêneo, cujo solvente é

uma mistura de éter e água. Também revelaram que a adição de alumínio metálico é recomendada para alilação de cetonas ou aldeídos menos reativos.

Uma extensão importante desta metodologia está nas reações intramoleculares de cetonas que possuem em sua estrutura um haleto alílico.

A hidroformilação já foi implementada em escala industrial. A reação de propeno com monóxido de carbono para produzir butiraldeído pode ser feita em meio aquoso heterogêneo, onde o catalisador de ródio está dissolvido na água. O processo pertencente a Ruhrchemie/Rhône-Poulenc é demonstrada na Figura 5.



Figura 5: Processo da Ruhrchemie/Rhône-Poulenc

Fonte: Silva *et al*, 2005

4.3.2 Solventes Supercríticos

Nos últimos anos, a extração com fluido supercrítico conquistou posições expressivas em diversos setores das indústrias químicas, petroquímicas, farmacêuticas, de alimentos e de polímeros, entre outras, a tal ponto que o fluido supercrítico passou a ser chamado de "o solvente do novo milênio".

Um fluido supercrítico é qualquer fluido que esteja a uma temperatura acima da sua temperatura crítica e da sua pressão crítica. É importante ressaltar que nenhuma substância é um fluido supercrítico, mas sim que pode ser levada ao estado supercrítico pelo uso de calor e pressão até superar o seu ponto crítico.

O poder de solubilização de um solvente é tanto maior quanto mais denso ele for. Acima e nas proximidades do ponto crítico, um pequeno aumento de pressão produz um grande aumento do poder de solubilização do solvente. É esta característica bastante peculiar do fluido supercrítico que se constitui no princípio fundamental do processo de extração supercrítica.

Em síntese, pequenas variações de pressão e/ou temperatura na região supercrítica podem levar a grandes variações da densidade do solvente supercrítico, influenciando diretamente no seu poder de solubilização.

No estado supercrítico, as propriedades físico-químicas de um fluido assumem valores intermediários àqueles dos estados líquido e gasoso. Propriedades relacionadas à capacidade de solubilização, como a densidade, de um fluido supercrítico aproximam-se daquelas típicas de um líquido, enquanto que propriedades relacionadas ao transporte de matéria, como a difusividade e a viscosidade, alcançam valores típicos de um gás. Sabe-se que os líquidos são excelentes solventes, mas de difusão lenta e alta viscosidade. Os gases, por sua vez, são péssimos solventes, mas se difundem com extrema facilidade e são pouco viscosos. Os solventes supercríticos, combinando características desejáveis tanto de líquidos quanto de gases, são ótimos solventes com alta difusividade e baixa viscosidade. Como consequência, a extração com fluido supercrítico torna-se um processo rápido e eficiente.

Uma das grandes vantagens da extração com fluido supercrítico (EFSC) é permitir o processamento de materiais a baixas temperaturas, o que é especialmente adequado quando compostos termossensíveis estão presentes. Dessa forma, evita-se a degradação desses compostos, que é um problema duplamente prejudicial: os produtos degradados comprometem a qualidade do produto final e geram rejeitos industriais indesejáveis que precisam ser tratados antes de eliminados.

Outra vantagem é a possibilidade de fácil recuperação do solvente supercrítico após o processo de extração, apenas pelo ajuste de pressão e/ou temperatura, sendo o mesmo continuamente reciclado. Isto elimina uma das etapas mais dispendiosas dos processos de extração convencionais que é a separação entre produto extraído e solvente orgânico. Além disso, a manipulação de grandes quantidades de solventes orgânicos poluidores representa uma dificuldade adicional para o controle ambiental, seja da qualidade do ar, seja dos efluentes líquidos ou rejeitos sólidos. Como consequência positiva da eficiente separação entre soluto e solvente supercrítico tem-se a obtenção de produtos com alto grau de pureza, já que o processo não deixa resíduos de solvente no produto final.

Destaca-se também como vantagem da EFSC, a diminuição dos gastos com energia térmica, quando comparados aos de certos processos convencionais energeticamente intensivos, como, por exemplo, a destilação. Desde a crise mundial do petróleo nos anos 70 que a minimização do uso de energia passou definitivamente a ser considerada uma questão prioritária e está intrinsecamente relacionada com a gestão ambiental, já que as formas de produção de energia têm forte impacto sobre o meio-ambiente. Logo, cortar gastos com

energia significa administrar melhor a questão ambiental. No momento atual, otimizar a utilização de energia no Brasil passou a ser uma prioridade.

Pode-se citar ainda como vantagem da EFSC a rapidez no processamento dos materiais, devido à baixa viscosidade, alta difusividade e grande poder de solubilização do solvente supercrítico, e eficiência de separação, com alta seletividade entre os produtos extraídos, tornando-a um processo competitivo frente a outras tecnologias anteriores.

Embora o uso da tecnologia do fluido supercrítico tenha se difundido inicialmente com os processos de extração, fracionamento e purificação, novas aplicações vêm surgindo, como reações químicas em meio supercrítico, cristalização com solvente supercrítico, além de inúmeras formas de processamento de polímeros. Entre as tantas vantagens advindas desta tecnologia, destaca-se com certeza o fato dos processos envolvidos serem limpos, sem nenhum impacto negativo para o meio-ambiente. Portanto, independentemente da rapidez ou lentidão de sua aceitação industrial o fluido supercrítico veio para ficar.

Segundo Prado (2003), reações como a oxidação do 2,6-di-terc-butilfenol catalisada por N,N'-bis(salicilideno)-etilenoimina de cobalto II podem ser realizadas na ausência de solventes orgânicos, através da aplicação do fluido supercrítico de CO₂, conforme a figura 6:

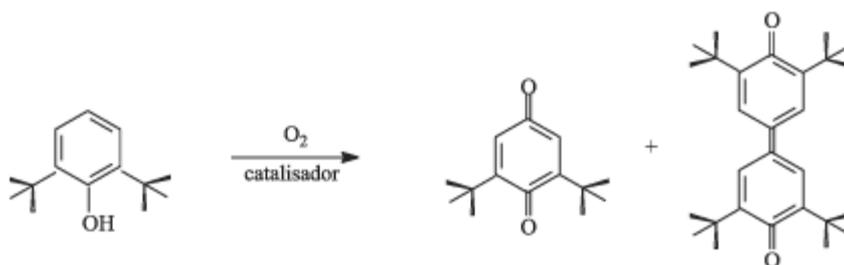


Figura 6: Oxidação do 2,6-tercbutilfenol em fluído supercrítico de CO₂.

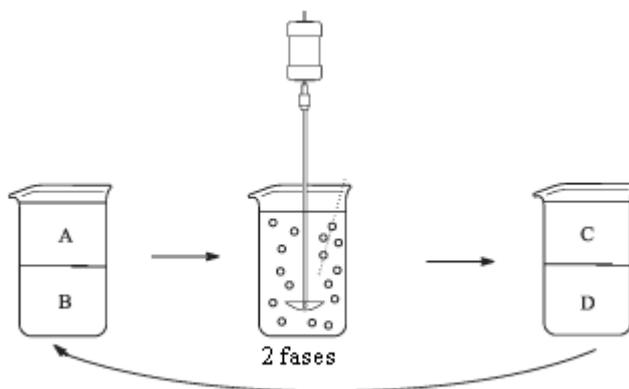
Fonte: Sanseveriano, 1998

4.3.3 Processos Catalíticos Bifásicos

A catálise bifásica (líquido-líquido), em princípio, agrupa as vantagens da catálise homogênea e as da heterogênea.

Os processos catalíticos em meio homogêneo ocorrem em uma única fase (geralmente líquida) contendo o precursor catalítico, substratos e produtos. Por outro lado, em sistemas heterogêneos o precursor se encontra numa fase (sólida, na maioria dos casos) e os substratos e produtos numa ou mais fases (geralmente líquida e/ou gasosa). No caso dos sistemas heterogêneos os catalisadores não são espécies moleculares discretas, mas sim partículas metálicas.

O conceito da catálise bifásica implica em que o catalisador molecular seja solúvel em uma fase (polar, por exemplo) enquanto que os substratos e/ou produtos sejam solúveis em outra fase (apolar, por exemplo).



A – fase apolar

C – fase apolar

B – fase polar

D – fase polar

Figura 7: esquema representando um esquema catalítico bifásico.

Fonte: Prado, 2003

Na figura 7, a fase contendo os reagentes é muito pouco miscível com a fase contendo o catalisador e a reação pode ocorrer em uma das fases ou na interface e os parâmetros reacionais, como a velocidade de agitação, coeficientes de transferência de massa, tornam-se fundamentais para o controle da atividade e seletividade do sistema. Nesses casos, é importante assegurar-se de que a reação não está sob controle difusional, para tanto é necessário empregarem-se condições reacionais onde a velocidade difusional não seja a etapa lenta do processo, isto é, a determinante da cinética global. Esse fenômeno é o principal inconveniente desse tipo de processo catalítico bifásico. No final do processo, os produtos são separados, geralmente, por decantação e a fase contendo o catalisador pode ser empregada novamente.

4.3.4 Reações sem solventes

Uma nova tendência em sínteses orgânicas é a realização de reações orgânicas na ausência de solventes. Em alguns casos, o fato das moléculas em cristal estarem arranjadas de

formas mais regular e juntas do que na reação em solução, a tendência é que haja maior rendimento e seletividade durante a reação. Outra possibilidade são reações sólido-sólido enantiosseletivas. Para se realizar uma reação sólido-sólido se conduz misturando os reagentes em pó dividido finamente. Essas reações são aceleradas por aquecimento, agitação, ultra-som ou, simplesmente, com maceração em gral de pistilo, como exemplificada na figura 8. A transferência de metileno para ligações duplas (C=C, C=O e C=N) visando a formação de ciclopropanos, epóxidos e azirinas é uma das aplicações mais interessantes.

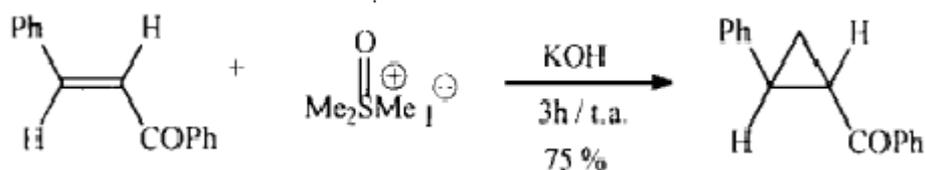


Figura 8: síntese do metileno no estado sólido.

Fonte: Prado, 2003

5 FOTOCATÁLISE

A fotocatalise heterogênea é um dos processos oxidativos avançados (POA) que mais tem se destacado. A fotocatalise é um processo que envolve reações redox induzidas pela radiação, na superfície, de semicondutores minerais (catalisadores) como, por exemplo, TiO_2 , CdS , ZnO , ZnS , BiO_3 e Fe_2O_3 . Um esquema é apresentado na Figura 9. Trata-se de uma opção para descontaminação de águas residuárias, dependendo de características como tipo de poluente, carga orgânica e concentração. A vantagem desse processo está na total mineralização dos contaminantes, sejam moléculas simples ou complexas.

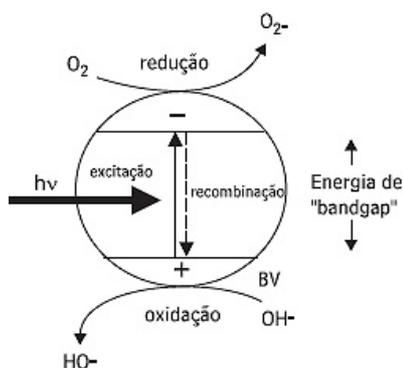


Figura 9: Esquema de oxidação de redução de semicondutores.

Fonte: MARANHÃO et al, 2009.

A maioria dos trabalhos com fotocatalise heterogênea utiliza o semicondutor TiO_2 (anatásio) devido à sua não toxicidade, fotoestabilidade e estabilidade química em uma ampla faixa de pH.

Ziulli & Jardim concluíram:

O mecanismo geral para a fotocatalise heterogênea ainda não está definitivamente esclarecido, existindo divergências entre os vários pesquisadores do assunto. De maneira geral, o processo é baseado na irradiação de um fotocatalisador (semicondutor inorgânico), no caso o TiO_2 , cuja energia do fóton deve ser maior ou igual à energia do "band gap" (quantidade mínima de energia requerida para excitar o elétron) do semicondutor para provocar a transição eletrônica. Dessa forma, sob irradiação, um elétron é promovido da banda de valência (BV) para a banda de condução (BC) formando sítios oxidantes e redutores que catalisam reações químicas, oxidando compostos orgânicos até CO_2 e H_2O , e reduzindo metais dissolvidos ou outras espécies presentes. (ZIOLLI & JARDIM, 1998, p. 319)

Prado (2003) afirmou que vários estudos sobre a utilização da fotooxidação catalítica com TiO_2 foram realizados nas últimas décadas, aplicados ao tratamento de efluentes industriais e domésticos, de chorume e, mais recentemente, de emissões gasosas.

Todos os estudos relacionados a fotocatalise utilizando TiO_2 como catalisador mostram que ainda há a necessidade de novos estudos para avaliar o efeito exato da fotocatalise com TiO_2 com propósitos de desinfecção, e apontam algumas limitações do processo, como longo tempo de exposição para obtenção de inativação segura dos microrganismos. Neste caso, a fotocatalise seria uma boa opção em associação à cloração no tratamento de água de abastecimento, auxiliando na remoção de matéria orgânica, redução da adição de cloro e conseqüente formação de compostos orgânicos halogenados.

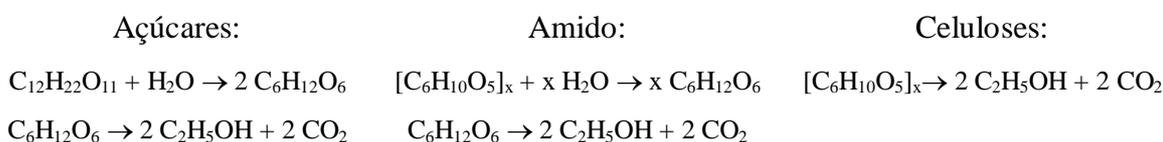
6 BIOCATÁLISE

A biocatálise está relacionada às transformações de compostos através do metabolismo dos seres vivos. Estas biotransformações ocorrem com alta especificidade e eficiência por serem catalisadas por enzimas. As enzimas são constituídas basicamente de aminoácidos ligados covalentemente numa seqüência definida. A estrutura denominada de sítio ativo é formada de uns poucos aminoácidos, e tem o papel de se ligar diretamente ao substrato e catalisar a reação específica de uma determinada enzima. A forma espacial como o substrato se liga à enzima, determina a formação de um estereoisômero como único produto.

Muitos fatores devem ser levados em conta na escolha do biocatalisador (enzimas isoladas, células inteiras, organelas etc.). Se o produto desejado é convertido através de uma seqüência enzimática e não da atuação de uma única enzima, é conveniente utilizar um microrganismo que possua essa seqüência em seu metabolismo (ex Produção de etanol via fermentação de glicose por *Saccharomyces cerevisiae*), pois a presença de várias enzimas colocadas para reagir de forma aleatória podem resultar em reações colaterais que dificultam a separação do produto desejado. A exigência de compostos enantiomericamente puros cresceu muito nas últimas décadas, levando a uma intensa pesquisa na área de biocatálise.

O processo de Biocatálise já era utilizado há 30 séculos pelos chineses que destilavam o etanol a partir de licor fermentado de arroz, hoje em dia a fermentação é o processo industrial dominante (90% da produção mundial), e faz-se a partir de uma série de matérias-primas possíveis – açúcares (melaço, cana de açúcar, beterraba), amidos (milho, trigo, aveia, arroz, mandioca, batata doce, ervilha, feijão), celuloses (madeira, resíduos industriais ou agrícolas). Alguns dos microorganismos usados são as *Saccharomyces cerevisiae* e *Zymonas mobilis*.

As reações em questão são:



Fonte: www.eq.ufrj.br/biose/nukleo/aulas/Enzimol%20Aplc/eqb706

A área de fármacos quirais, em especial, tem desenvolvido projetos que ganharam maturidade a nível industrial. A redução de cetonas pró-quirais intermediada por biocatalisadores é um dos meios mais usados para se obter compostos quirais enantiomericamente enriquecidos.

7 QUÍMICA VERDE NA ESCOLA

A formação de novos profissionais da química deve abranger os conceitos da Química Verde para que esses profissionais sejam qualificados o suficiente para atender a necessidade dos dias atuais.

O primeiro conceito da Química Verde fala sobre a prevenção da geração de subprodutos indesejáveis ao meio ambiente, que é o seu conceito básico, porém poucos cursos de química aplicam tal conceito, apesar de apresentarem química ambiental em seus currículos.

O interesse em se implantar a Química Verde nos currículos vem crescendo no mundo todo, haja vista que muitos materiais didáticos sobre esse assunto têm sido desenvolvidos.

É importante buscar informações de como são abordadas as questões de química ambiental nas escolas e universidades através de debates e questionários sobre os cuidados com o meio ambiente, como reciclagem, desperdício de água e destino do lixo, a geração de resíduos nas aulas experimentais e as formas de substituir reagentes por outros que exerçam a mesma função sem poluir o meio ambiente.

Formar novos profissionais que possuam conhecimento nos conceitos da química verde e que estejam engajados nesses conceitos certamente resultará em metodologias científicas e tecnológicas com aspectos positivos para o planeta.

8 PARTICIPAÇÃO BRASILEIRA

Passados cerca de 10 anos do surgimento da química verde, muito pouco sobre o assunto tem sido feito no país. A falta de investimento em tecnologias e o descaso de parte dos governantes são os principais fatores para o pouco desenvolvimento desse princípio no país.

A prova do descaso com o meio ambiente pode ser exemplificado pelo acidente que ocorreu no dia 27 de março de 2009 na cidade de Diadema, onde uma empresa de produtos químicos que atuava com autorizações de funcionamento expedidas pela prefeitura local e pela Companhia de Tecnologia e Saneamento Ambiental de São Paulo (CETESB), mas sem registro no Conselho Regional de Química e sem um profissional de química supervisionando suas operações. Ela pegou fogo e colocou em risco as pessoas que trabalhavam na empresa e outras que moravam ou trabalhavam nas proximidades, já que as explosões e o incêndio danificaram seriamente outras firmas e imóveis residenciais. Só depois que o Conselho Regional de Química da 4ª região enviou um ofício alertando sobre o perigo de haver empresas do ramo da química funcionando sem serem registradas no Conselho foi que algumas prefeituras providenciaram a lista das empresas que estavam atuando sem o devido registro.

Ainda há o problema da destinação correta de resíduos químicos, do lixo e do esgoto sanitário. Embora já se note uma mobilização por parte de alguns setores da sociedade, é importante 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 no acadêmico.

Aplicar os conceitos da Química Verde tanto nas indústrias, como nas escolas pode parecer utópico, porém com investimento em tecnologias e formação de profissionais éticos com conhecimento em química verde, a química pode sim perder esse rótulo de vilã do meio ambiente, já que a maioria da população brasileira considera as indústrias químicas e petroquímicas como as maiores responsáveis pela degradação do meio ambiente, se esquecendo dos inúmeros benefícios que essa ciência vem trazendo ao longo dos séculos para toda população.

9 CONCLUSÃO

A utilização efetiva e cotidiana da química verde é o grande desafio a ser vencido. Para isso, é necessária a formação de pessoal com consciência em um desenvolvimento sustentável, a regulamentação de leis rígidas no âmbito ambiental e o desenvolvimento de processos verdes mais econômicos, os quais são os pilares para o enraizamento desta filosofia científica, para que ela se torne cotidiana nas práticas científicas, tecnológicas e acadêmicas ao redor do planeta.

Apesar de já haver uma conscientização por parte da sociedade brasileira da necessidade de se buscar o desenvolvimento sustentável, muito pouco capital foi ou tem sido investido em tecnologias que visam processos e sínteses limpas e ecologicamente corretas. Além disso nota-se que poucas publicações existem com relação ao assunto Química Verde.

REFERÊNCIAS

- ANASTAS , P.T.; KIRCHHOFF, M.M. Origins, Current Status, and Future Challenges of Green Chemistry. **Accounts of chemical research**. v. 5, n.9, 2002 Disponível em: <<http://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/ar010065m>>. Acesso em: 10 maio 2009.
- CETESB. **Informações Ecotoxicológicas**. Disponível em: <<http://www.cetesb.sp.gov.br>>. Acesso em: 10 maio 2009
- CIENFUEGOS, F. **Segurança no laboratório**. Rio de Janeiro: Interciência, 2001.
- DUPONT, J. Economia de átomos, engenharia molecular e catálise organometálica bifásica: conceitos moleculares para tecnologias limpas. **Química Nova**, São Paulo, v. 23, n. 6, dez. 2000. Disponível em: <http://www.scielo.br/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S0100-40422000000600017> .Acesso em: 10 abr. 2009.
- LENARDAO, E. J. "Green chemistry": os 12 princípios da química verde e sua inserção nas atividades de ensino e pesquisa. **Química Nova**, São Paulo, v. 26, n. 1, Jan. 2003. Disponível em: <http://www.scielo.br/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S010040422003000100020&lng=en&nrm=iso>. Acesso em: 10 Abr. 2009.
- MARANHÃO, F.; LOH, K.; JOHN, V. M. **O uso da fotocatalise em materiais autolimpantes**. Disponível em:<<http://www.revistatechne.com.br/engenharia-civil/141/artigo119365-2.asp>>. Acesso em: 02 jun. 2009.
- MARCHE, I. A. F. **Educação Ambiental**. Bauru: Vid'água. 2008. Nota de aula
- PRADO, A. G. S. Química verde, os desafios da química do novo milênio. **Química Nova**, São Paulo, v. 26, n. 5, out. 2003. Disponível em: <http://www.scielo.br/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S010040422003000500018&lng=en&nrm=iso>. Acesso em: 10 Abr. 2009.
- SANSEVERINO, A. M. Síntese orgânica limpa. **Química Nova**, v. 23, n. 1, fev. 2000. Disponível em: <http://www.scielo.br/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S0100-40422000000100018> . Acesso em: 10 abr. 2009.
- SILVA, F. M.; LACERDA, P. B.; JONES JUNIOR, J. Desenvolvimento sustentável e química verde. **Química Nova**, São Paulo, v. 28, n. 1, fev. 2005 . Disponível em: <http://www.scielo.br/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S01000422005000100019&lng=en&nrm=iso>. Acesso em: 10 mai. 2009.
- Universidade Federal de Pelotas (UFPEL). **Os 12 princípios da química verde**. Disponível em < <http://www.ufpel.tche.br/iqg/wwverde/>>. Acesso em: 10 mai. 2009.
- Universidade Federal do Rio de Janeiro(UFRJ). **Reações de Biocatálise**. Disponível em: <www.eq.ufrj.br/biose/nukleo/aulas/Enzimol%20Aplc/eqb706>. Acesso em: 10 mai. 2009.

ZIOLLI, R. L.; JARDIM, W. F. Mecanismo de fotodegradação de compostos orgânicos catalisada por TiO₂. **Química Nova**, São Paulo, v.21, n.3, p.319, 1998. Disponível em: <<http://www.abesdn.org.br/publicacoes/engenharia/resaonline/v9n4/artigotecnico335a342.pdf>>. Acesso em: 10 abr. 2009