Química orgânica em água: Um futuro para a indústria química *Organic chemistry in water: The future of the chemical industry* Química orgânica en agua: Un futuro para la industria química

O uso de água como solvente em reações orgânicas não é usual por várias razões, entre elas baixa solubilidade dos reagentes e competição entre a reação desejada e hidrólise. Breslow, em 1980, demonstrou as vantagens desse solvente nas reações de Diels-Alder. Desde então, muitas reações foram estudadas nesse meio e alguns exemplos de processos industriais são apresentados nesse trabalho. A água como solvente minimiza o impacto ambiental, custos e aumenta a segurança operacional.

The use of water as solvent in organic reactions has been uncommon for several reasons, among them the low solubility of the reactants and the competition between the desired reaction and hydrolysis. Breslow, in 1980, demonstrated advantages of this solvent to Diels-Alder reactions. Since then, many other reactions were studied in this medium and some examples of industrial process are presented in this work. Water as a solvent minimizes environmental impact, costs and increases operational safety.

El uso del agua como solvente en reacciones orgânicas ha sido raro por varias razones, entre ellas la solubilidad baja de los reactivos y la competición entre la reacción deseada y la hidrólisis. Breslow en el año 1980, presentó ventajas de este solvente a las reacciones del Diels-Alder. Desde entonces, muchas otras reacciones fueron estudiadas en este medio y algunos ejemplos de procesos industriales están mostrados en este trabajo. El agua como solvente reduce al mínimo consecuencias para el medio ambiente e costos y alarga la seguridad operacional.

Palavras-chave: água, reações orgânicas, solvente, indústria química.

Autores:

Prof.^a Flavia Martins da Silva

Professora Adjunta do Instituto de Química da Universidade Federal do Rio de Janeiro com Doutorado em Química Orgânica pelo Departamento de Química Orgânica do IQ/UFRJ; Pós-doutorado em Síntese Orgânica e Ressonância Magnética Nuclear no Instituto Militar de Engenharia.

E-mail: soa@iq.ufrj.br

Prof. Joel Jones Júnior

Professor Adjunto do Instituto de Química da Universidade Federal do Rio de Janeiro com Mestrado e Doutorado em Química Orgânica pelo Departamento de Química Orgânica do IQ/UFRJ; Pós-doutorado em Físico-Química Orgânica na University of Toronto.

Introdução

A utilização de água como solvente costumava ser descartada dos estudos de reações orgânicas por diversas razões, entre elas a insolubilidade dos reagentes e a competição das reações desejadas com processos de hidrólise. No entanto, um dos principais problemas na indústria química está relacionado com a utilização de solventes orgânicos em seus processos. Sua manufatura, transporte, estoque, manuseio e descarte são aspectos que demandam muito cuidado e capital. Por estes motivos, a substituição de solventes orgânicos como meio reacional por água é de grande interesse no que diz respeito à síntese orgânica, visto que minimiza o impacto ambiental, além

de ter mais baixo custo e apresentar menor periculosidade operacional (Jones Jr., 2001).

A substituição de solventes orgânicos por solventes inócuos como a água, é um desafio no campo da chamada Química Verde, ou Química Limpa. A Química Verde é uma filosofia aplicada ao desenvolvimento de processos com o intuito de minimizar a utilização e geração de compostos tóxicos e/ou inflamáveis, visando minimizar os problemas de impacto ambiental e os riscos das atividades na área de química (Anastas, 1998). Desta forma, a substituição de solventes orgânicos por água é uma estratégia importante neste sentido.

Rideout e Breslow, em 1980, fizeram estudos interessantes e mostraram que reações do tipo Diels-Alder são muito aceleradas em água. A partir de então, diversos estudos foram feitos mostrando a importância e as vantagens de reações orgânicas promovidas neste solvente (Esquema 1) (Jones Jr, 1999, 2001; da Silva, 2000, 2001; Grieco; 1998; Li, 1997).

Esquema 1
Reação de Diels-Alder de 2-butenina com ciclo-pentadieno

Não tardou aparecer na indústria processos em meio aquoso (Li, 1997), dos quais destacamos alguns neste trabalho. Entre eles, a hidroformilação de propeno com monóxido de carbono para produzir butiraldeído em meio aquoso, onde o catalisador de ródio está dissolvido na água. O processo pertence a Ruhrchemie/Rhône-Poulenc (Esquema 2).

Esquema 2
Processo da Ruhrchemie / Rhône-Poulenc

A adiponitrila é um precursor importante para monômeros requeridos na manufatura de Nylon-66. Sua produção anual está em torno de um milhão de toneladas. Este produto pode ser obtido pelo acoplamento eletrolítico de acrilonitrila, processo desenvolvido na Monsanto (Esquema 3).

Esquema 3
Processo Monsanto para produção de adiponitrila

O processo de oxidação de Wacker é capaz de converter etileno em acetaldeído (99%) através de um reator de fluxo com pressão moderada e temperatura mediana sobre uma solução catalítica de paládio (II) e cobre (II) (Esquema 4).

Esquema 4
Processo de oxidação de Wacker para converter etileno em acetaldeído

Outro aspecto interessante é que compostos muito estáveis sofrem hidrólise em meio aquoso a altas temperaturas, sem necessidade de catalisadores. Estas reações podem ser muito úteis no que diz respeito aos aspectos ambientais. Polietilenotereftalato, Nylon-6 e -66, poliuretanos, policarbonatos e outras fibras sintéticas podem ser hidrolisados em meio aquoso neutro a 200-300°C (água superaquecida) aos seus respectivos monômeros (Esquema 5) (Katritzky, 1996).

Esquema 5
(a) Hidrólise do Polietilenotereftalado

(b) Hidrólise de espuma de poliuretanos

Conclusões

O crescente número de artigos descrevendo as características e utilização da água como solvente nos leva à conclusão que esta pequena molécula ainda não revelou todas as suas proprie-

dades fascinantes. Por outro lado, já foram demonstradas inúmeras possibilidades de avanço em diversas áreas da química orgânica, onde diversos tipos de reações já foram estudadas. Além disto, já existem alguns exemplos de aplicação na indústria.

Os aspectos econômicos e ambientais da utilização de água como solvente sugerem maiores esforços nessa área de pesquisa, onde a água é um meio reacional barato e de baixo impacto ambiental e toxidez.

Referências Bibliográficas

- ANASTAS, P.T.; WARNER, J.C. *Green chemistry*. Oxford: Oxford University Press, 1998.
- DA SILVA, F.M. *Adição de Michael em meio aquoso sem utilização de agentes de transferência de fase*. Tese de doutorado. Departamento de Química Orgânica do Instituto de Química da Universidade Federal do Rio de Janeiro, 2000.
- DA SILVA, F.M.; JONES JR, J. *Organic reaction in water*. Part 3: Diastereoselectivity in Michael additions of thiophenol to nitro olefins in aqueous media. *J. Braz. Chem. Soc.*, v.12 (2), 135-137, 2001.
- GRIECO, P.A. *Organic synthesis in water*. London: Blackie Academic & Professional, 1998.
- JONES JR, J.; DA SILVA, F.M.; GOMES, A.K. *Organic reaction in water - Part II: Michael addition in water without phase transfer agents*. *Can.J.Chem.* 77, 624-626, 1999.
- JONES JR, J.; DA SILVA, F.M. *Reações orgânicas em meio aquoso*. Rio de Janeiro. Química Nova, v.24(5), 646-657, 2001.
- KATRITZKY, A.R.; ALLIN, S.M. *Aquathermolysis: reaction of organic compounds with superheated water*. *Acc.Chem.Res.*, v.29, p.399-406, 1996.
- LI, C.-J.; CHAN, T.-H. *Organic reaction in aqueous media*. New York: John Wiley & Sons, Inc. 1997.
- RIDEOUT, D.C.; BRESLOW, R. Hydrophobic acceleration of Diels-Alder reaction. New York. *J.Am.Chem.Soc.*, v.102, p.7816-7817, 1980.

Artigo enviado em 12/11/2003, aceito em 23/03/04.