



Ano 79 Nº 730 1º trimestre de 2011

ISSN: 0370694X

# Revista de Química Industrial

Artigos Técnicos:

Prático Processo  
para Síntese de  
l-Efedrina

Efeitos no Solo de  
Gesso Produzidos  
por Reações Químicas

# QUÍMICA VERDE

# BIOCOMBUSTÍVEIS

## TEMAS

Os biocombustíveis e as biomassas  
Transformação de glicerina  
Biocombustíveis líquidos de 2ª geração  
P&D para a cadeia produtiva do biodiesel  
Próximas gerações de biorrefinarias  
Políticas públicas para o setor  
Impacto da química verde na indústria química

## PALESTRANTES

Adelaide Antunes - INPI  
Claudio Mota - IQ-UFRJ  
Donato Aranda - EQ-UFRJ  
Eduardo Falabella - CENPES  
Fernando Leite - Petrobrás  
Fernando Jucá - CETENE  
Luiz Ramos - UFPR  
Peter Seidl - EQ-UFRJ  
Rafael Menezes - MCT  
Rosangela Moreira Araújo - ANP  
Silvio Vaz Junior - EMBRAPA AGRO



**Simpósio Nacional de Biocombustíveis**

**Rio de Janeiro, 19 e 20 de maio de 2011**

**Informações:**

**[www.abq.org.br/biocom](http://www.abq.org.br/biocom)**

# Editorial

A Associação Brasileira de Química está vivendo intensamente o AIQ - Ano Internacional da Química e, dentro das suas ações, publica mais uma edição da RQI - Revista de Química Industrial, cuja primeira edição data de fevereiro de 1932. Assim, seu retorno em 2010 foi com a certeza da inequívoca contribuição que a mesma confere ao cenário químico, servindo como fonte e registro de significativos conhecimentos, bem como guardião de parte importante da história da química no Brasil.

Propositalmente, a presente edição foi dedicada a Química Verde como matéria de capa, de modo a permanecer alinhada com o que está preconizado nas comemorações do AIQ, "*Química para um mundo melhor*". Em um dos artigos, tomaremos conhecimento da história e do desenvolvimento da Química Verde no Brasil, que se consolida com a realização do 1º Encontro da Escola Brasileira de Química Verde, cuja cobertura pode ser acompanhada na matéria intitulada "Química Verde: Encontro, Conhecimento e Formação".

Ainda buscando ampliar os horizontes sobre o tema publicamos a matéria "Química Verde - Uma Mudança Sistêmica da Química", na qual o autor se propõe a discorrer sobre a relação entre Química Verde e Desenvolvimento Sustentável e, também, sobre as mudanças necessárias para a evolução da Química na direção da Química Verde, em todos os campos necessários à atingir as necessidades para que as populações, independente de seu estágio de desenvolvimento, possam desfrutar de maior qualidade de vida.

Completando a edição, publicamos dois artigos técnicos. Em um deles é apresentado um processo prático para síntese da *l*-Efedrina e seus sais, enquanto no outro são discutidos os efeitos no solo do gesso produzido em diferentes reações químicas da solução de ácido sulfúrico.

Aproveitem e tenham uma boa leitura.

**Robério Fernandes Alves de Oliveira**

## EXPEDIENTE

### Associação Brasileira de Química

Utilidade Pública Federal:  
Decreto nº 33.254 de 8/7/1953  
Av. Presidente Vargas, 633 sala 2208  
20071-004 - Rio de Janeiro - RJ  
Tel/fax: 21 2224-4480  
e-mail: rqi@abq.org.br  
www.abq.org.br

**RQI – Revista de Química Industrial**  
uma publicação da ABQ

### Fundador

Jayme da Nóbrega Santa Rosa

### Editor Convidado

Robério Fernandes Alves de Oliveira

### Conselho Editorial

Airton Marques da Silva  
Alvaro Chrispino  
David Tabak  
Magda Beretta  
Newton Mario Battastini  
Peter Rudolf Seidl  
Silvana Carvalho de Souza Calado

### Coordenador

Celso Augusto C. Fernandes

### Criação da logomarca, arte e diagramação

Adriana dos Santos Lopes

### Comercialização/Publicidade

Tel/Fax: 21 2224-4480  
e-mail: rqi@abq.org.br

### Impressão

**Gráfica Barra Quatro**  
Tel: 21 2283-1409  
e-mail: vendas@barraquatro.com.br  
www.barraquatro.com.br



ISSN: 0370-694X

## Revista de Química Industrial

Ano 79 N° 730 1º trimestre de 2011

## Sumário

- 1 *Editorial.*
- 2 *Sumário.*
- 3 *Artigo de Opinião: Desenvolvimento da Química Verde no Brasil.*
- 9 *Capa: Química Verde: Encontro, conhecimento e formação.*
- 12 *Artigo de Opinião: Química Verde: Uma mudança sistêmica da química.*
- 17 *Artigo Técnico: Efeitos no solo do gesso produzido em diferentes reações químicas da solução de ácido sulfúrico reciclada com carbonato de cálcio residual e óxido de cálcio.*
- 23 *Artigo Técnico: Prático processo para a síntese da l-Efedrina e seus sais.*
- 28 *Agenda.*

# Desenvolvimento da Química Verde no Brasil

José Osvaldo Beserra Carioca<sup>1,2</sup>; Maria de Fatima Ludovico de Almeida<sup>3</sup>

1- Universidade Federal do Ceará

2- Centro de Energias Alternativas e Meio Ambiente

3- Pontifícia Universidade Católica-RJ

## 1. Introdução

As grandes conferências das Nações Unidas sobre o meio ambiente realizadas no final do século XX, sendo elas, a Conferência de Estocolmo-1972 que focou a preservação da natureza, a do Rio-92, que focou o meio ambiente e no desenvolvimento sustentável, e a Conferência de Johannesburgo realizada em 2002 com o objetivo de avançar no desenvolvimento sustentável, representam um esforço extraordinário dos chefes de Governos no sentido de avaliar, monitorar e propor estudos, programas e políticas sobre as questões ambientais, as suas causas e as conseqüências sobre sustentabilidade econômica, social e ambiental, notadamente sobre as mudanças climáticas [1]. Entretanto, foi o Clube de Roma em 1967 [2] onde foi levantada a principal questão relacionada com as mudanças climáticas. Segundo eles, o elevado consumo de petróleo e de seus derivados usados na geração de energia elétrica e no setor de transportes, são os responsáveis pela elevada concentração de dióxido de carbono na atmosfera, hoje da ordem de 300ppm. Além deste importante indicador, outras ações antrópicas provocados pela ação humana como o lançamento dos resíduos urbanos e os efluentes domésticos no meio ambiente sem qualquer tratamento, bem como a queima e devastação das florestas [3], contribuem fortemente para alterar o meio ambiente no que diz respeito à necessidade de se utilizar os recursos naturais como fonte de matérias primas e insumos para a produção de alimentos, fibras e a indústria química. No que diz respeito ao Brasil, a publicação

preparada pelos professores Carioca & Moraes [4] apresentada no Workshop Internacional sobre Química Verde realizado em Fortaleza em junho de novembro de 2007 apresenta uma análise sintética desta problemática. Em 1985 o ICCA – Conselho Internacional das Associações Químicas propôs um novo conceito, o qual seja “atuação responsável” [5], para expressar as preocupações que são relacionadas com os estudos e as avaliações para controlar as ações de redução dos impactos nas indústrias químicas. No Brasil estas ações estão a cargo da ABIQUIM [6], membro do ICCA. Hoje, o Canadá e a Holanda já fazem uso desta nova abordagem para quantificação dos impactos nas contas nacionais. Paralelamente, nasceu uma mensagem nova para a indústria cunhada através do conceito do “Tree Bottom Line Principle”, onde se coloca e se prioriza o mesmo nível de responsabilidade para as questões; ambientais, técnico, e econômico - sociais [4], [7], [8], [9].

No atendimento das ações propostas pelas conferências internacionais sobre o meio ambiente, faltava, portanto, uma ação dirigida às ações científicas, tecnológicas por parte da academia para iluminar, avaliar, controlar e propor novas visões sobre o papel da química no que diz respeito às causas destes sérios problemas que estão contribuindo para promover estas sérias mudanças no habitat terráqueo. O movimento relacionado com o desenvolvimento da Química Verde começou no início dos anos noventa, principalmente nos Estados Unidos na EPA [8], seguido pela Inglaterra e Itália, com a introdução de novos conceitos e valores para

as diversas atividades fundamentais da química, bem como, para os diversos setores da atividade industrial e econômica correlatos. Esta proposta logo se ampliou para envolver a IUPAC e a OCDE no estabelecimento de diretrizes para o Desenvolvimento da Química Verde em nível mundial. A reunião de Paris envolvendo a IUPAC-OECD [8], em junho de 1999, recomendou a difusão deste programa pelas nações, instituições acadêmicas e industriais, inclusive sugerindo a criação de redes de pesquisas e o estabelecimento de prêmios para estimular o desenvolvimento da Química Verde entre os jovens cientistas. Foi reconhecido, portanto, que os processos constituem o núcleo de todos os impactos sobre os sistemas produtivos e o meio ambiente conforme ilustrado na Figura 1 que segue [10].

Dentro do contexto global, estavam assim comprometidos todos os chefes de Estado, instituições normativas do meio ambiente, universidades e centros de pesquisas no sentido de promover ações efetivas voltadas direta ou

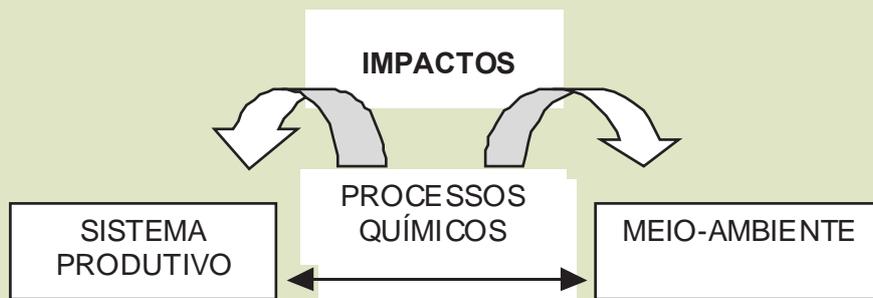
indiretamente para o papel da química, dos seus profissionais e a própria indústria química, para com a sustentabilidade futura do planeta. Esta missão é ainda mais comprometedoramente uma vez levada em consideração que o petróleo é na atualidade a principal fonte de energia, matérias primas e insumos para sociedade industrial moderna, e mais ainda, que as suas reservas começaram a declinar [10]. Urge, portanto, ações científicas e tecnológicas para o correto uso dos recursos renováveis do planeta, notadamente a biomassa. Esta é, pois, a grande missão que a química, a engenharia química e as outras áreas correlatas têm com a promoção do ensino, a formação de pessoal qualificado para garantir a sustentabilidade futura da sociedade industrial.

Para o Brasil, esta ameaça constitui uma excepcional oportunidade no sentido de promover o correto uso da biomassa como fonte de energia e matérias primas, pelo fato de que somos um país tropical, com a maior biodiversidade de animais e plantas do planeta, as quais podem ser cultivadas

#### Oswaldo Carioca: apresentação no Encontro da EBQV



**Figura 1**  
**Impactos dos processos químicos sobre o meio ambiente e os sistemas produtivos**



**Produção de Energia ? Energias renováveis (Agroenergia)**

**Produção Industrial ? Tecnologias limpas, Biocombustíveis, controle das emissões, uso de materiais renováveis e biodegradáveis, efluentes, reuso de águas Industriais, etc.**

**Produção Agrícola/Florestal ? Proteção contra desmatamentos, erosão, contaminação do lençol freático, etc.**

**Sistema Habitacional ? Processamento do lixo, efluentes**

**Sistema Terciário ? Resíduos sólidos, reuso de águas, etc.**

em solo ou em meios aquáticos, possuindo ainda extensas áreas adequadas a estes cultivos, o que pode gerar emprego e renda no campo diminuindo a pressão social e econômica nas cidades. Para tanto, se faz necessário uma ação política voltada para fundamentar o novo horizonte educacional e industrial do país, através de políticas sustentáveis, da preparação dos novos recursos humanos e do desenvolvimento científico e tecnológico requerido pelas empresas nacionais para sermos uma sociedade sustentável e um país líder na utilização dos recursos renováveis.

Neste sentido, um grupo de pesquisadores das universidades e centros de pesquisas brasileiras, além de membros da ABIQUIM vem acompanhando o desenvolvimento da Química Verde no exterior e promovendo ações efetivas no país para se instalar um programa de Química Verde, Química Ambiental e/ou Química para a Sustentabilidade, o qual seja respaldado por uma política do Governo Federal sobre a sustentabilidade industrial. Em nível nacional, estes trabalhos tiveram início nos fim dos anos noventa nos trabalhos apresentados na primeira reunião de avaliação dos primeiros projetos do Fundo Setorial do Petróleo, onde este grupo recebeu o apoio formal de seus

membros, bem como de seus amigos da FINEP, os quais recomendaram a constituição de um grupo de trabalho no CGEE – Centro de Gestão e Estudos Estratégicos do MCT para aprofundar as discussões e as proposições sobre esta temática.

É importante lembrar que este grupo recebeu em seguida, o apoio de representantes de várias confederações de indústrias, notadamente da FIEC - Ceará, os quais receberam posteriormente o apoio da Confederação Nacional das Indústrias - CNI.

As associações de classe como a ABQ - Associação Brasileira de Química [11], ABEQ - Associação Brasileira de Engenharia Química [12] e ABIQUIM - Associação Brasileira das Indústrias Químicas [6] foram unânimes no reconhecimento da importância deste esforço no sentido de que a Química Verde constitua um instrumento fundamental para o atendimento da sustentabilidade no nosso país, e mais do que isto, possa gerar riqueza com base nos recursos naturais brasileiros.

Neste particular, convém destacar que a ABQ escolheu o tema da Química Verde como prioritário em várias de seus eventos anuais ao longo do país, visando levar a mensagem da Química Verde aos pesquisadores e estudantes. Por sua vez, a ABEQ e a ABIQUIM continuam trabalhando em prol do

desenvolvimento sustentável conjuntamente com as indústrias nacionais.

No âmbito político, tem sido considerado estratégico o reconhecimento e a colaboração prestada pelo Senador Inácio Arruda, membro da Comissão Mista de Acompanhamento das Mudanças Climáticas (Câmara-Senado), que juntamente com o ex-Vice-Governador do Estado do Ceará, Prof. Dr. Francisco Pinheiro, apoiaram a realização do primeiro Workshop Internacional da Química Verde em Fortaleza em Novembro de 2007, com o apoio institucional do CENEA – Centro de Energias Alternativas e meio Ambiente.

Dentre as inúmeras sugestões apresentadas no Workshop de Fortaleza, a idéia de criação de uma Rede Brasileira de Química Verde – RBQV integrada com a Escola Brasileira de Química Verde - EBQV foi considerada a mais importante [13].

A idéia é avançar nas pesquisas sobre temas de interesse da inovação na indústria nacional conjuntamente com os trabalhos da Escola que visa avançar na formação de pessoal e levantamento de temas estratégico para que o nosso país possa liderar o uso dos recursos renováveis para fins de produção de energia e produtos químicos.

Os resultados deste encontro foram considerados um marco científico e tecnológico para o nosso país.

Logo após estes encontros, esses resultados foram encaminhados ao Ministro Sergio Rezende da Ciência e Tecnologia, a Diretoria do Centro de Pesquisas da Petrobrás, tendo em vista o apoio fundamental prestado por estas instituições ao desenvolvimento deste programa.

Também estes resultados foram encaminhados a Presidência do CGEE - Centro de Gestão e Estudos Estratégicos, para aprofundamento da temática e equacionamento de uma proposta de programa nacional, a qual foi apresentada durante a quarta Conferência Nacional sobre Ciência e Tecnologia realizada em Brasília – maio de 2010.

## 2. Workshop do CGEE

O projeto de implantação da Rede e da Escola Brasileira de Química Verde passa indiscutivelmente pelos principais eixos do plano estratégico do MCT: Apoio ao desenvolvimento do Agronegócio Brasileiro, Apoio ao Programa Brasileiro de Pesquisas sobre a Biodiversidade, Apoio ao Programa sobre Mudanças Climáticas, Apoio a Inovação Tecnológica na Indústria Brasileira, notadamente, o Programa da Rede Brasileira de Tecnologia – RBT, dentre outros.

Dentro deste contexto, o CGEE organizou outro workshop procurando envolver um maior e mais seletivo número de temas de interesse nacional, sendo a maioria deles articulados com as metas do agronegócio brasileiro.

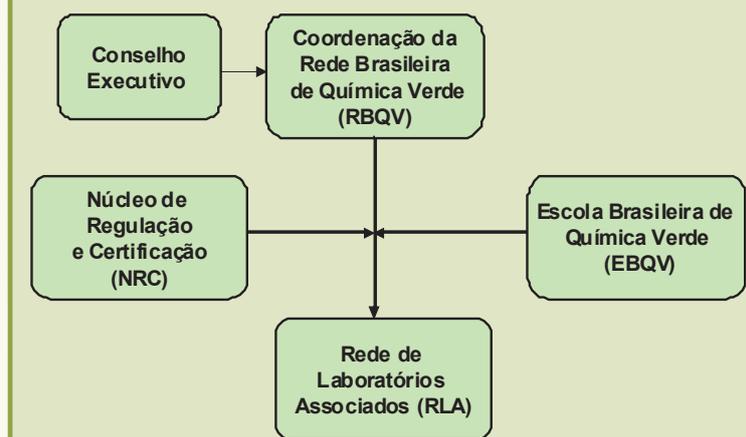
Vale salientar que o tema do agronegócio foi sugerido pela coordenação de programas e projetos especiais do MCT, órgão financiador do Workshop Internacional da Química Verde, como um setor de grande representatividade econômica e social do país. É um fato reconhecido que as ações da Química Verde podem ampliar os horizontes das aplicações e agregar valor as nossas matérias primas e produtos derivados da biomassa. Levando em conta estes antecedentes e condicionantes, notadamente o potencial da biodiversidade brasileira, a proposta do CGEE considerou prioritária a necessidade de fortalecer a cooperação Universidade – Indústria Nacional, para alavancar algumas áreas consideradas estratégicas para a economia nacional, dentre elas: Biorefinarias: rota bioquímica; Biorefinarias: rota termoquímica; Derivados de matérias primas oleaginosas (Oleoquímica); Derivados de matérias primas sacarinas (Sucroquímica); Derivados do etanol (Alcoolquímica); Conversão química de CO<sub>2</sub> em produtos químicos de valor agregado; Energias renováveis, notadamente, biocombustíveis, energia eólica e energia solar, além de dois outros temas transversais, a catálise e o escalonamento de processos.

A proposta assim colocada almeja integrar este esforço com programas isolados e em desenvolvimento no país, tendo em vista promover a Química Verde como uma estratégia de desenvolvimento sustentável nacional, tendo a pós-graduação nacional em química e engenharia química como o patamar deste salto científico e tecnológico. Trata-se de uma proposta madura e bem centrada nas potencialidades nacionais como demonstrado na publicação do CGEE, Química Verde no Brasil; 2010-2030 [14]. Independente dos trabalhos anteriores dos pesquisadores foi definido um grupo de trabalho para coordenar as ações de planejamento e execução dos trabalhos de estruturação da Rede e da Escola Brasileira de Química Verde, sendo eles: Osvaldo Carioca, Peter Seidl, Eduardo Falabella, Fátima Ludovico, Claudio Mota e Ofélia Araujo.

Este trabalho proporcionou um desdobramento mais detalhado da estrutura da Rede e da Escola Brasileira de Química Verde, agora incluindo a necessidade de envolver outro núcleo na estrutura da rede, o qual é o de certificação de produtos e processos, em parceria com o INMETRO, sob a coordenação da colega Fatima Ludovico da PUC, tendo em vista o desejo da sociedade de criar um selo verde, ou seja, uma certificação para os produtos e/ou processos limpos, ou sustentáveis visando diferenciá-los no mercado. Para tanto foram inicialmente estabelecidos a visão e a missão da rede Brasileira de Química Verde, a qual será uma associação sem fins lucrativos, regulamentada de acordo com a legislação brasileira.

No horizonte de 2010-2030, a Rede Brasileira de Química Verde pretende ser: “ser referência mundial no desenvolvimento de produtos e processos limpos de acordo com os princípios da Química Verde, visando reduzir o impacto dos atuais processos químicos no meio ambiente nacional e contribuindo para que o país tenha um modelo de desenvolvimento industrial sustentável, no médio e

Figura 2  
Estrutura de Governança da RBQV



longo prazo”.

Como mostra a Figura 2 a RBQV compreende quatro unidades organizacionais, a saber:

- 1) a Coordenação da Rede que ficará junto ao Centro de Excelência da Universidade Estadual do Ceará e da RENORBIO, uma rede de biotecnologia para formação de doutores que engloba mais 40 instituições de ensino e pesquisas do Nordeste;
- 2) a Escola Brasileira de Química Verde (EBQV), cuja instituição sede será junto a Escola de Química da Universidade Federal do Rio de Janeiro;
- 3) a Rede de Laboratórios Associados (RLA), distribuída de acordo com as diretrizes temáticas do livro do CGEE.
- 4) o Núcleo de Regulação e Certificação (NRC) que deverá ficar junto a PUC-RJ.

A sua missão é, portanto, “assumir o papel e a responsabilidade de mobilizar e desenvolver no médio e longo prazo a competência científica e tecnológica do país para a geração de inovações tecnológicas em Química Verde, visando reduzir impactos ambientais e alcançar a sustentabilidade ambiental, social e econômica” [14]. Um conselho executivo envolvendo membros das instituições com papel relevante ao tema da Química Verde, inclusive da indústria, regerá os destinos e a operacionalização da RBQV.

### 3- Outros esforços desenvolvidos ou em desenvolvimento

Durante a realização do workshop do CGEE houve a necessidade de se levantar mapas de prospecções tecnológicas de rotas de processos e produtos da química Verde para se alinhar com as necessidades das indústrias e com o futuro trabalho da rede de laboratórios associados. Houve também a necessidade de se avançar com alguns temas estratégicos na forma de outros workshops isolados. Assim foram aceitas as idéias de realização de um workshop de microalgas realizado em Fortaleza em agosto de 2010 [15], cujos resultados já foram transformados em três projetos apresentados a ANP – Agência Nacional do Petróleo e outro, sobre biorefinarias realizado no Rio, cujos resultados também indicam a priorização de alguns projetos para serem realizados com a iniciativa privada. Os anais destes workshops já se encontram em fase de publicação, e em breve serão encaminhados ao CGEE para fazer parte do acervo de informações da Rede Brasileira de Química Verde.

Por sua vez, houve a necessidade de se avançar na análise e concepção da estrutura da Escola Brasileira de Química Verde através da realização de outro seminário realizado recentemente em Araras sob a coordenação do colega Peter Seidl, onde se contou com uma excelente participação da indústria nacional, além da presença da ABIQUIM, o nosso principal parceiro representativo da indústria nacional. Em breve os Anais destes encontros estarão à disposição do CGEE e dos demais interessados nos temas da Química Verde.

Vale destacar que o grupo gestor da rede vem dando continuidade aos relacionamentos estabelecidos com entidades e/ou pesquisadores de instituições do exterior, notadamente, da rede Italiana através da universidade de Lecce, da universidade de York no Reino Unido, no Instituto de Química Verde dos Estados Unidos e da Alemanha através dos professores Willi Keim da universidade

de Aachen e Friedrich Horst do Deutsch Zentrum für Luft-und Raumfahrt, visando o estabelecimento de cooperações tecnológicas de interesse da rede e em especial do nosso país. Em reunião realizada em Brasília no ano passado, fomos comunicados que o Senador Inácio Arruda pretende realizar uma audiência pública no Senado para divulgar estes trabalhos, bem como homenagear o ano internacional da química.

Como ações previstas para serem realizadas em breve espaço de tempo estão uma reunião em Fortaleza para discutir e aprovar o estatuto da RBQV e a realização de um workshop sobre biopolímeros.

### 4. Referencias

- [1] Cadernos NAE; “Mudança Climática”; Vol. I; Published by: Núcleo de Assuntos Estratégicos da Presidência da Republica (2005);
- [2] Abstract established by Eduard Pestel. A Report to The Club of Rome (1972), by Donella H. Meadows, Dennis I. Meadows, Jorgen Randers, William W. Behrens..... III. Consulted in October 2007 at: <http://www.google.com>
- [3] Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística –IBGE; “Indicadores de
- [4] Capitulo Carioca e Caetano
- [5] International Council of Chemical Association–ICCA; <http://icca-chem.org/>
- [6] Associação Brasileira da Indústria Química – ABIQUIM. Available at <http://www.abiquim.org.br/atuacaoresponsavel/>
- [7] Tundo, P. and Aricó, F. “Green chemistry on the rise: Thoughts on the short history of the Field”. Chemistry International, vol 29 no.5, September-October, 2007.
- [8] Editor; Piero Tundo; Green Chemistry Series Nº 1, “Collection of Lectures of the Summer Schools on Green Chemistry”; Venice , Italy, (2001);
- [9] Editor; Pietro Tundo and Rita Hoyos de Rossi; Green Chemistry Series Nº11; “Química Verde en Latino America”; INCA – Consorzio Interuniversitario, “La Chimica per l’ Ambiente”; (2004);
- [10] Carioca, J. O. B. Química Verde, Química Ambiental ou Química para Sustentabilidade. Apresentado no ALL ABOUT ENERGY – 201p0, realizado no Centro de Convenções Edson Queiroz, no período de 30/06 a 02/07/2010. Fortaleza/CE.
- [11] Associação Brasileira de Química – ABQ. Disponível no site: <http://www.abq.org.br/>
- [12] Associação Brasileira de Engenharia Química – ABEQ. Disponível no site: <http://www.abeq.org.br/>
- [13] Anais, “Brazilian Network on Green Chemistry”: Awareness, Responsibility and Action, realizado no período de 18-21/11/07. Edições UFC, Fortaleza/CE. ISBN: 978-85-7282-289-3
- [14]. Química Verde no Brasil: 2010-2030. Editora CGEE, Brasília/DF. ISBN: 978-85-60755-31-8
- [15] Anais, “International Biofuels and Microalgae Workshop”, realizado no período de 02-05/08/10, Fortaleza/CE (em publicação).

# Química Verde

## Encontro, Conhecimento e Formação

Nos dias 20 a 22 de março de 2011 no Centro de Eventos do Caminho Real Resort em Araras, Distrito de Petrópolis, Rio de Janeiro, ocorreu o **1º Encontro da Escola Brasileira de Química Verde**.

O Encontro foi promovido pela Escola de Química da UFRJ; com o apoio da ABQ - Associação Brasileira de Química, a quem coube a organização geral; da ABEQ - Associação Brasileira de Engenharia Química; do CGEE – Grupo de Gestão e Estudos Estratégicos, a quem coube a organização científica; e o patrocínio da FAPERJ – Fundação Carlos Chagas de Apoio a Pesquisa do Estado do Rio de Janeiro.

Reunidos, pesquisadores do Brasil e do exterior, representantes de empresas públicas e privadas, de órgãos do governo e de associações de classe buscaram os caminhos para deslançar as bases e parâmetros para sedimentar a Química Verde no Brasil.

A matéria que abre esta edição, mostra em texto bem didático, a “história” da Química Verde no Brasil até chegarmos a este momento.

Como pode ser observado no Quadro 1, ao lado, a relação de Instituições presentes ao Encontro demonstra o peso e a responsabilidade daqueles que discutiram as estratégias a serem seguidas.

Foram propostas como objetivos a serem alcançados ao término do Encontro:

Apresentar os antecedentes da criação da Escola Brasileira de Química Verde e conceituar Química Verde no contexto brasileiro;

Fornecer uma visão do desenvolvimento de uma iniciativa congênere no Reino Unido;

Identificar demandas e oportunidades em conhecimentos científicos, tecnológicos e para

inovação na área de Química Verde, considerando as dimensões: “formação de recursos humanos”, “transferência tecnológica e científica” e “percepção de valor pela sociedade”;

Identificar instituições acadêmicas, organizações, empresas e pesquisadores no país, que estejam ligados às demandas e oportunidades relacionadas

Quadro 1

NOME	INSTITUIÇÃO
Álvaro Schocair	Schocair Investimentos
Carlos Calmanovici	ITH Bioenergia
Claudia Daniele de Souza	EQ-UFRJ
Claudio José de Araújo Mota	IQ-UFRJ
Eduardo Falabella Souza Aguiar	CENPES-Petrobrás
Eduardo Winter	INPI
Estevão Freire	EQ-UFRJ
Fernando Rizzo	CGEE
Gil Anderi da Silva	EP-USP
Guilherme Brunetto	RHODIA
Jacques Fernandes Dias	FAT-UERJ
James Clarck	YORK University
Jean-Marie Bernassau	Consultor
José Osvaldo Beserra Carioca	CENEA / UFC
Juscinei Santos	PURAC Sínteses
Kleber Franchini	LNBio / ABTLuS
Leonardo Mukim	AKZO NOBEL
Lucia Gorenstin Appel	INT
Lucie Pfalzgraff	YORK University
Luiz Antonio d'Avila	EQ-UFRJ
Luiz Fernando Leite	Petrobras / COMPERJ
Marcelo Kós Silveira Campos	ABIQUIM
Marcio Tavares Lauria	OXITENO
Marcos Cramer Esteves	Univers. Petrobras
Marcos Eduardo Gugliotti	OXITENO
Maria de Fatima Ludovico	CGEE / PUC-RJ
Monique Magalhães Diniz	Engevix / ABEQ
Paulo Luiz de Andrade Coutinho	BRASKEM
Peter Rudolf Seidl	EQ-UFRJ / ABQ
Renata Stringueta Nishio	inPEV
Ricardo Jamil Hajaj	CIMPLAST
Ricardo Rodrigues Cunha Pinto	Univers. Petrobras
Suzana Borschiver	EQ-UFRJ / ABEQ
Vânia Gomes Zuin	UFSCar

a cada dimensão de análise;

Estabelecer planos de ação de curto, médio e longo prazos para a EBQV, considerando as três dimensões de análise.

Os resultados, que em parte foram alcançados, estarão divulgados tão logo estejam compilados em uma publicação. A RQI terá interesse em voltar ao tema divulgando esses resultados em matéria específica.

? ? ?

Presente para acompanhar o evento, a RQI teve oportunidade de conversar com alguns dos participantes.

Entrevistamos o Professor James Clark da York University do Reino Unido que participa do evento como consultor uma vez que sua Instituição é uma das referencias nos programas de sustentabilidade e ensino da Química Verde na Europa.

Conversamos também com a Professora Lucia Gorestin Apple do Instituto Nacional de Tecnologia - INT, órgão do governo de referencia em pesquisas.

Nossos leitores tem em primeira mão as informações dos entrevistados no que se refere ao tema.

? ? ?

**RQI – O senhor veio ao Brasil três vezes em um espaço de tempo muito curto. Poderia nos falar sobre os objetivos de sua viagem?**

**James Clark** - Estou tentando avaliar o potencial para que o Brasil alcance (grande parte) dos recursos renováveis necessários como matérias primas para os produtos químicos verdes e sustentáveis requeridos devido à diminuição de recursos tradicionais e necessidades de consumidores. Isto significa analisar os recursos e logística, atitude e capacitação da indústria (alimentos e produtos químicos), apoio científico e formação de equipes por parte da academia, etc., além do apoio do governo. E ajudar a fortalecer aquelas áreas onde for possível. Também para procurar exemplos de boas práticas para comunicar mundialmente, especialmente para outros países com potenciais semelhantes em termos de recursos ou indústria química emergente. Ficamos impressionados com o potencial em vários tipos principais de produtos, inclusive laranjas e cajus, ambas estando disponíveis em grandes quantidades, sendo já colhidas para processamento de alimentos onde geram grande quantidade de resíduos e são ricos em produtos químicos. O conteúdo de carbono em resíduos de laranja em si já é equivalente ao total de carbono de todos os produtos químicos orgânicos usados no



Foto: Rafael Magina

**James Clark**

Reino Unido que são derivados do petróleo. Esperamos iniciar projetos de colaboração entre o nosso país e o Brasil envolvendo os líderes da pesquisa acadêmica e indústria.

**RQI - Existem paralelos entre a Escola Brasileira de Química Verde que está sendo criada agora e os primórdios do Centro de Excelência em Química Verde na Universidade de York?**

**James Clark** - Sim, inclusive a constatação de que esta jornada deve ser empreendida em forte colaboração com a indústria e com empresas em todas as fases da cadeia produtiva. E, também, que precisamos de uma gama de

conhecimentos acadêmicos que se estendem através da química, biologia e engenharia, por exemplo, em síntese, catálise, recursos renováveis, bioprocessamento e novos aspectos da engenharia, de preferência com apoio de disciplinas fora de nosso âmbito, como economia, direito e ciência ambiental. A base acadêmica deve ser capaz de suportar a nova indústria com novos conhecimentos em química e engenharia, isto é, através de novas tecnologias verdes além de formação de quadros.

### **RQI – O senhor tem alguma sugestão para a Rede Brasileira de Química Verde?**

**James Clark** - A Rede pode ajudar a estimular a atividade de pesquisa e educação em diferentes universidades em todo o país. Deve ajudar a identificar “competência disposta a participar” e criar uma base de dados apropriada para a indústria e outros interessados. Também deve ajudar a criar materiais educacionais (práticas, aulas, oficinas,...) para escolas assim como para universidades: sustentabilidade deve ser incluída em programas educacionais desde cedo e a química verde desde quando se aprende química. Também recomendaria que considerassem um programa de esclarecimento à sociedade/difusão que ajudaria a obter o apoio do grande público e de formadores de opinião (ONGs, revendedores, governo, órgãos de apoio ao consumidor) e incluindo atividades em todo o país. Poderia facilmente incluir eventos destinados a ajudar as pessoas a entender que os recursos naturais brasileiros podem ser usados como um “recurso para o bem” e sem danos ao meio ambiente. Instrumentos específicos que podem ajudar são congressos nacionais/conferências, eventos patrocinados e programas de premiação.

? ? ?

### **RQI – Na visão dos setores governamentais, como está o desenvolvimento da Química Verde no Brasil?**

**Lucia Appel** - A Química Verde contempla conceitos que vem influenciando de forma significativa nos procedimentos atualmente adotados na Indústria

**Lucia Apple**

Foto: Rafael Magina



Química. De fato, a Química Verde se refere a diferentes tópicos tais como: economia de energia, uso eficiente de matéria-prima, emprego de substâncias benignas ao meio-ambiente, segurança, minimização dos resíduos, maximização do uso de catalisadores seletivos e o emprego de matéria-prima renovável. Atualmente, é consenso mundial que, o Brasil devido as suas características intrínsecas, tais como clima, disponibilidade de solo, tecnologia agrícola tem condições de se tornar um líder no emprego de biomassa como matéria-prima na Indústria Química. Além disso, já existe uma forte demanda dos países desenvolvidos por produtos gerados a partir de biomassa, ou seja, matéria-prima renovável. Neste contexto, o setor industrial e a academia têm papel de grande importância voltado para o desenvolvimento de novos processos químicos e na modernização dos já estabelecidos. Sem dúvida, este é o desafio da engenharia química brasileira dos nossos tempos.

### **RQI - Qual sua opinião sobre a criação da Escola Brasileira de Química Verde?**

**Lucia Appel** - As atividades que citei envolverão uma forte demanda de pessoal qualificado. Neste contexto, a Escola Brasileira de Química Verde tem um papel de grande relevância na formação de engenheiros e pesquisadores na área que possam enfrentar os desafios e oportunidades atuais.

# Química Verde

## Uma Mudança Sistemica da Química

**Adélio A. S. C. Machado**

*Faculdade de Ciências da Universidade do Porto, Portugal*

*amachado@fc.up.pt*

### RESUMO

A Química Verde é uma nova postura de investigação laboratorial e implementação industrial da Química com o objetivo global de conseguir que esta suporte eficazmente o Desenvolvimento Sustentável. Este artigo tem dois objetivos: primeiro, refletir sobre as relações entre a Química Verde e o Desenvolvimento Sustentável; segundo, discutir o enquadramento de reformatação da Química para a Química Verde, evidenciando que envolve mudanças de paradigmas de atuação, quer na própria Química quer no invólucro socioambiental em que a sua prática industrial ocorre.

### QUÍMICA VERDE E DESENVOLVIMENTO SUSTENTÁVEL

A Indústria Química é atualmente um sistema muito complexo, envolvendo o fabrico de cerca de 100.000 compostos variados por meio de cerca de 3.000 processos de fabrico, e sua formulação em cerca de 6.000.000 de produtos químicos, disponibilizados a outras indústrias, a serviços e ao público. Este sistema tem uma conexão forte com o Desenvolvimento Sustentável estabelecida através de todos os 3P (Povo/Planeta/Prosperidade) que estão na base deste. Uma análise sumária das relações da Indústria Química sucessivamente com cada um dos 3P mostra a importância fulcral que a Química Verde assume para a prossecução do Desenvolvimento Sustentável.

#### Povo (no sentido de qualidade de vida)

Os produtos químicos são essenciais para suportar a qualidade de vida dos habitantes dos países desenvolvidos; a falta de acesso a eles nos países em desenvolvimento (a chamada *pobreza química*, umas das componentes mais importantes da *pobreza tecnológica* – a outra é a *pobreza energética*) determina muitas das carências das

respetivas populações – por exemplo, a falta de remédios para curar doenças, ou de fertilizantes para aumentar a produtividade agrícola e proporcionar alimentação adequada. Como um dos objetivos do Desenvolvimento Sustentável é eliminar as desigualdades entre os países desenvolvidos e os outros, impõe-se um aumento da produção de produtos químicos – mas o aumento requerido será agravado pelo crescimento acentuado da população mundial esperado nas próximas décadas, até a população estabilizar (previsivelmente ao nível dos nove mil milhões em meados do século, ocorrendo o aumento predominantemente nos países menos desenvolvidos). Assim, o Desenvolvimento Sustentável exigirá o crescimento da Indústria Química.

#### Planeta (no sentido de preservação do ambiente)

Uma parte apreciável dos produtos químicos e dos respetivos processos de preparação industrial presentemente em utilização na tecnosfera foram inventados antes da emersão do ambientalismo, nos anos sessenta do século passado – sem se ter plena consciência que poderiam causar efeitos deletérios na ecosfera.

Nas décadas seguintes, verificou-se que o seu fabrico e utilização estavam a provocar numerosos problemas ecológicos: poluição variada e contaminação global, malefícios na saúde humana da biosfera, produção de grande quantidade de resíduos, incluindo tóxicos, que têm de ser depositos no ambiente, consumo brutal de energia fóssil, de variados minerais e de outros recursos naturais, etc. Muitos dos efeitos nocivos decorrentes da poluição e dispersão de substâncias sintéticas na ecosfera ainda não foram completamente caracterizados (outros nem terão ainda sido reconhecidos).

Quanto à remediação de tais efeitos, os esforços realizados nas últimas décadas têm minorado alguns dos problemas de maior extensão e severidade, a nível local e/ou regional, mas frequentemente não têm proporcionado a sua completa resolução, essencial para o **D e s e n v o l v i m e n t o S u s t e n t á v e l**.

Esta situação exige uma intensa revisão da Química Industrial, quanto à natureza quer dos compostos fabricados, que têm de passar a ser inócuos (idealmente!) para a saúde humana e ecológica, quer dos processos montados para a sua manufatura, que têm de deixar de usar compostos perigosos, de ser poluentes e passar a ser menos vorazes de recursos naturais, nomeadamente de energia. Assim, o Desenvolvimento Sustentável exigirá fortes mudanças na Indústria Química – que serão facilitadas por uma reformatação da respetiva base científica, a Química.

### **Prosperidade** (no sentido de desenvolvimento económico)

Nos países avançados, os produtos químicos representam ca. 4% do PIB. Globalmente há uma forte correlação entre o PIB/habitante (uma medida da qualidade de vida) e a quantidade de produtos químicos fabricados (expressa em Valor/habitante). Dada esta associação mútua entre a prosperidade económica e a dimensão da Indústria Química, o aumento de tamanho desta para satisfazer o

aumento de procura de produtos químicos requerido pelo Desenvolvimento Sustentável (ver acima) contribuirá para o crescimento económico (desenvolvimento industrial, emprego, etc.), nomeadamente nos países em desenvolvimento.

Assim, há um ciclo de retroação positiva entre a Indústria Química e o Desenvolvimento Sustentável.

### **Química Verde**

Em suma, para ser possível o cumprimento do Desenvolvimento Sustentável, a Indústria Química terá de crescer, mas também de mudar quanto aos efeitos ambientais perniciosos que provoca, daí a necessidade imperiosa da Química Verde – uma Química inovada, que permita suportar sustentadamente uma população humana crescente e com melhor qualidade média de vida, mas com benignidade embutida para a compatibilizar com a conservação da ecosfera.

A compatibilização envolve variadas facetas, sendo particularmente importantes as que proporcionem diminuição do uso de materiais não renováveis (incluindo energia fóssil) que a Indústria Química mobiliza a partir da ecosfera para obter matérias-primas, e/ou da produção de resíduos industriais e de fim de vida dos produtos que inevitavelmente nela têm de ser depositos. Só assim a Química poderá proporcionar ao Desenvolvimento Sustentável o suporte imprescindível para a implementação deste.

### **REFORMATAÇÃO DA QUÍMICA PARA A QUÍMICA VERDE – AS MUDANÇAS DE PARADIGMAS**

A mudança de um sistema tão complexo como é a Indústria Química para um sistema inovado do tipo requerido pelo Desenvolvimento Sustentável é naturalmente difícil e, embora só possa ser feito pouco e pouco, por via incremental, pode ser fortemente estimulado por duas mudanças de paradigmas, uma referente à Química Laboratorial ou Académica, que consiste na sua reformulação

## A CADEIA DE VERDURA DA QUÍMICA



Figura 1 – A Cadeia de Verdura da Química

para a Química Verde, a outra referente ao modo como a sociedade pratica a regulamentação ambiental de controlo de aceitação de lançamento/deposição de substâncias químicas no Ambiente. Esta segunda mudança no invólucro socioambiental da Química (e não só), embora mais ligada à Química Industrial, constitui uma força motriz importante para a reformatação global da Química.

### A complexidade da prossecução da Química Verde.

O desenvolvimento e consolidação da Química Verde pode ser explicitado em termos dos chamados 4R (Reações / Resíduos / Recursos naturais / Reagentes), passando globalmente pela invenção de novas *Reações* químicas, que permitam eliminar o uso de substâncias tóxicas, maximizar a *economia atómica* (incorporação dos átomos dos reagentes no produto da reação) e minimizar o uso de solventes e substâncias auxiliares; bem como diminuir a quantidade de *Resíduos* produzidos (por exemplo, eliminando *derivatizações*) e gastar menos *Recursos* naturais não renováveis (energia, matérias-primas, etc.).

A inovação de reações pressiona

naturalmente a inovação em *Reagentes* (a palavra é aqui usada em sentido lato), quer quanto à sua natureza, por exemplo, com vista a privilegiar o uso de reagentes renováveis, quer quanto à sua função, por exemplo, a necessidade de desenvolver novos catalisadores que permitam substituir reações estequiométricas por reações catalíticas. Frequentemente, as reações do primeiro tipo produzem resíduos em quantidades elevadas, muitas vezes tóxicos, pelo que é importante a inovação dirigida a novas sínteses catalíticas que promovam a formação dos produtos por vias mais *diretas e simples*.

Embora esta lista de linhas simultâneas a perseguir na prossecução da Química Verde não seja exaustiva, mostra que esta tarefa envolve uma enorme complexidade. Desde sempre que a Indústria Química tem perseguido objetivos destes tipos de forma individual/incremental, mas a Química Verde visa o seu cumprimento integrado de forma holística – o que implica uma mudança de estilo na visão da Química pelos Químicos Laboratoriais/Académicos, incluindo a construção e utilização de *métricas de verdura*, essenciais para aferir e comprovar os progressos alcançados na aquisição de *verdura química* (um conceito de

enorme complexidade, ainda mal definido) e, mais globalmente, no trajeto para o Desenvolvimento Sustentável.

### Química Verde e Pensamento Sistémico

A mudança de postura requerida aos Químicos Laboratoriais/Académicos para implementação da Química Verde consiste numa transição de paradigma mental, do reducionista para o sistémico, essencial para visualizarem simultaneamente e conjugadamente as diversas facetas das reações químicas e da sua implementação industrial (estequiometria, cinética/catálise, termodinâmica/energética, operações unitárias, economia, etc.). A mentalidade sistémica é essencial para os químicos poderem inventar vias de *síntese verde*, que possam ser eficazmente transpostas para a escala industrial pelos Químicos Industriais de Processo e Engenheiros Químicos, por meio de *desenvolvimento de processo verde*, permitindo a praticar de *engenharia química verde* numa Indústria Química constituída por *processos químicos verdes*.

A mudança significa inverter os efeitos da crescente especialização da Química Laboratorial ao longo do século XX, em que esta se separou progressivamente da Química Industrial: a divisão conduziu a uma Química Laboratorial reducionista, em contraste com a Química Industrial a jusante da destilação do petróleo, desenvolvida de raiz em sistemas de fabrico industrial nos anos trinta e quarenta do século passado, que se manteve naturalmente sistémica. A aquisição da postura reducionista pelos Químicos Laboratoriais, que acompanhou a sua especialização crescente e a compartimentação da Química Académica (por exemplo, os especialistas de termodinâmica química ignoram frequentemente a cinética química e vice-versa), concretizou-se em pleno em meados do século XX, criando um fosso entre os Químicos e os Engenheiros Químicos. Apesar de a Engenharia Química também ter sofrido uma especialização

crescente, a postura destes últimos manteve-se naturalmente sistémica (ou não tivessem de lidar com os *sistemas industriais* que implementam os processos químicos).

### Química Sistémica e Desenvolvimento Sustentável

Embora uma mudança de mentalidade exija sempre a transposição de barreiras difíceis, só a adoção de uma postura sistémica pelos Químicos Laboratoriais permitirá uma prática de Química Sistémica, essencial para concretizar a Química Verde. Na realidade, uma Química Sistémica permitirá a optimização conjunta dos três fatores essenciais dos sistemas, *matéria*, *energia* e *informação*, para aumento simultâneo das respetivas *produtividades*. Mais precisamente, permitirá perseguir os seguintes objetivos: usar menos matéria (*desmaterialização*), menos energia (*desenergização*, ou *abaixamento da intensidade energética*, presentemente muito elevada – a Indústria Química, por razões históricas, é tradicionalmente muito voraz de energia, que gasta liberalmente quer nos reatores quer nos equipamentos de separação e purificação a jusante destes) e menos informação (*desinformacização*, conseguida por *simplificação* das vias de sínteses, que suportará a dos processos industriais) – objetivos estes que são, afinal, os da Química Verde. Com estes aumentos de produtividades, a Química Verde contribuirá melhor para o desejado **D e s e n v o l v i m e n t o S u s t e n t á v e l**.

Em suma, a adoção do pensamento sistémico pelos Químicos Laboratoriais facilitará o percurso da *cadeia de verdura* da Química (ver a Figura 1) como pilar do Desenvolvimento Sustentável.

### Invólucro socioambiental

O desenvolvimento da Química Verde será pressionado pela nova postura socioambiental,

presentemente em emersão, quanto ao controlo e resolução eficaz dos problemas ambientais decorrentes da poluição e produção de resíduos, mais precisamente, a substituição do *paradigma do risco*, de natureza reativa e que apresenta variadas limitações, pelo *paradigma ecológico* ou *da sustentabilidade*, de natureza proativa – que visa não deixar criar problemas ambientais por meio da adoção voluntariosa de design que embuta benignidade/segurança de raiz nos produtos químicos e respetivos processos preparativos.

O paradigma do risco substituiu o clássico *paradigma da diluição*, vigente antes do ambientalismo, quando se acreditava que, por exemplo, as chaminés de grande altura permitiam um amplo espalhamento dos poluentes no ar e a sua dispersão na natureza a níveis de concentração tão baixos que eram assimilados pela ecosfera – a substituição mostra que também no campo da proteção ambiental são possíveis mudanças de **p a r a d i g m a s**.

O paradigma do risco assenta na avaliação dos riscos das substâncias químicas para a saúde humana e da biosfera, mas tem fragilidades intrínsecas que implicam que, embora tenha permitido progressos no combate à poluição (vencer batalhas!), não permite resolver completamente os problemas (ganhar a guerra!) – por exemplo, a capacidade assimilativa da natureza para muitas das substâncias sintética é limitada, as incertezas nas avaliações de risco são frequentemente elevadas devido à incompletude de dados toxicológicos e de exposição às substâncias, os sistemas ecológicos são complexos pelo que a sua **c o m p r e e n s ã o é l i m i t a d a , e t c .**

O paradigma ecológico, baseado em novos “princípios” (precaução, inversão do ónus da prova, descarga nula/produção limpa), procura assegurar que os compostos químicos e processos de fabrico sejam concebidos de raiz e testados antecipadamente para garantir proativamente que

os seus impactos ambientais sejam inócuos.

Assim, envolve uma atitude científica (substituição da ignorância pelo conhecimento resultante de um cabal estudo prévio) e pode resolver melhor os problemas ambientais que o paradigma do risco não conseguiu – no entanto, as barreiras à sua implementação societal são fortes e variadas

Uma primeira tentativa ampla da sua utilização é a nova legislação europeia sobre os produtos químicos, o REACH (sigla de **R**egistration, **E**valuation and **A**uthorization of **C**hemicals), presentemente na fase inicial de registo das substâncias, a implementar ao longo da presente década – a lentidão mostra as dificuldades de lidar com o problema global dos produtos químicos.

## CONCLUSÕES

A reinvenção da Química que é a Química Verde exige investigação *transformativa*, num quadro *sistémico*, que incorpore e suporte as mudanças de paradigmas em jogo, em vez da investigação *incremental* mais típica do *reducionismo*.

Embora as mudanças de paradigmas sejam sempre difíceis e pressagiem um desenvolvimento lento da Química Verde, este é premente – porque esta é uma componente essencial do Desenvolvimento Sustentável, ele próprio uma mudança de paradigma da civilização!

Artigos do autor sobre a génese e filosofia da Química Verde, bem como sobre métricas de verdura, podem ser encontrados em:

[http://educa.fc.up.pt/links\\_cat.php?categoria=qu%EDmica+verde&subcategoria=bibliografia+-+artigos](http://educa.fc.up.pt/links_cat.php?categoria=qu%EDmica+verde&subcategoria=bibliografia+-+artigos)

Artigos sobre Química Analítica Verde (Línguas eletrónicas), podem ser encontrados em:

[http://educa.fc.up.pt/links\\_cat.php?categoria=qu%EDmica+anal%EDtica+verde&subcategoria=l%EDnguas+eletr%F3nicas](http://educa.fc.up.pt/links_cat.php?categoria=qu%EDmica+anal%EDtica+verde&subcategoria=l%EDnguas+eletr%F3nicas)

# Efeitos no solo do gesso produzido em diferentes reações químicas da solução de ácido sulfúrico reciclada com carbonato de cálcio residual e óxido de cálcio

Alexandre Sylvio Vieira da Costa<sup>1</sup>; Adolf Heinrich Horn<sup>2</sup>; Guilherme Kangussu Donagemma<sup>3</sup>;  
José Carlos Polidoro<sup>3</sup>; Rodrigo Pimenta Giacomini<sup>4</sup>; Almir dos Santos Trindade<sup>4</sup>

1. Universidade Vale do Rio Doce

2. Universidade Federal de Minas Gerais

3. Embrapa – Centro Nacional de Pesquisa de Solos

4. Antares Reciclagem Ltda

e-mail: [asylvio@univale.br](mailto:asylvio@univale.br)

## Introdução

Desde a era greco-romana o gesso tem sido utilizado como fertilizante (Collings, 1955). No Brasil, os primeiros registros de utilização do gesso agrícola são do Instituto Agrônomo de Campinas no século XIX. Na década de 70, na Embrapa CPA Cerrado verificou-se que no cultivo do milho que recebeu superfosfato simples as plantas resistiram melhor ao veranico quando comparado às plantas que receberam superfosfato triplo. Verificou-se que o sistema radicular das plantas estava mais profundo com a utilização de superfosfato simples. Este fato foi atribuído ao gesso que faz parte da composição deste adubo (Ritchey et al, 1980).

Os solos brasileiros em geral são ácidos, apresentando baixos níveis de cálcio e enxofre. Outro grande problema de nossos solos é a elevada saturação de alumínio trocável nas camadas sub-superficiais, principalmente nas regiões de Cerrado (Malavolta e Kliemann, 1985). Estas condições comprometem o desenvolvimento adequado das raízes das plantas, limitando a absorção de água e nutrientes. Considerando que a saturação de alumínio dos solos acima de 20% prejudica o crescimento das raízes e o desenvolvimento das plantas, verificou-se nas camadas subsuperficiais (20-50 centímetros) dos solos de Cerrado que 70% das áreas encontravam-se com índices superiores a este valor e 86% dos solos com teor de cálcio inferior a  $0,4 \text{ cmolc/dm}^3$ , valores extremamente reduzidos (Sousa et al., 1996). Em São Paulo, no ano de 1985,

o laboratório de solos Minerical demonstrou que das 9657 amostras de solo analisadas, cerca de 69% apresentavam níveis de enxofre muito baixos ou baixos o que compromete o desenvolvimento e a produtividade das culturas.

A maior concentração de raízes nas camadas superficiais do solo devido à restrição do seu aprofundamento no solo é um sério problema, principalmente em regiões onde a ocorrência de veranicos é freqüente. Estes efeitos se tornam mais severos em solos de textura mais arenosa devido a sua reduzida capacidade de retenção de água. Segundo Sousa et al. (1996), em uma camada de 0 a 50 centímetros de profundidade, o solo com 12% de argila armazena uma lâmina de água disponível de 25,4 mm enquanto um solo com 68% de argila armazena 59,5mm. Com o emprego dos corretivos agrícolas é possível resolver grande parte dos problemas químicos que estes solos apresentam, incluindo a sua acidez. Entretanto, as reações químicas promovidas no solo por este insumo ficam restritas a camada arável do solo, até 20 centímetros de profundidade.

Segundo Paolinelli et al (1987) a penetração do calcário no solo em profundidades superiores a 20 centímetros ocorre somente quando são utilizados doses relativamente pesadas de corretivos ou quando o mesmo é incorporado mecanicamente. Apesar do uso de implementos para incorporação profunda do calcário, o mesmo deve ser bem avaliado devido à dificuldade de operação das

máquinas e do alto custo do sistema operacional.

Diferente dos calcários, o gesso agrícola pode ser usado na melhoria das condições químicas dos solos nas camadas sub-superficiais, regiões onde os calcários não atingem devido a sua reduzida mobilidade. O gesso agrícola, após a sua dissolução no solo, apresenta uma rápida mobilidade pela camada arável, fixando nas camadas mais profundas do solo, favorecendo o desenvolvimento das raízes em profundidade, tornando as plantas mais adaptadas aos veranicos, aumentando a eficiência de uso dos nutrientes aplicados no solo.

Apesar das características favoráveis, o gesso é um sal neutro não apresentando efeitos diretos e práticos na redução da acidez dos solos. Mesmo assim, o gesso foi recomendado e aplicado com esta finalidade no final da década de 70 e início da década

de 80. Contradizendo a citação anterior, Wang et al (1999) citam em seu trabalho que o gesso é capaz de elevar o pH do solo, apesar de ser uma alteração pouco expressiva e dependente do tipo de solo.

## Metodologia

O experimento foi conduzido no laboratório de solos da Universidade Vale do Rio Doce – Univale. Foram utilizados copos plásticos de 200 ml para acondicionar os solos. O solo utilizado foi um B textural de baixa fertilidade. O solo coletado foi secado e peneirado em peneira de malha de 0,5 centímetro. Após a preparação, foi retirada uma amostra de solo para determinação da sua fertilidade e composição textural. A análise textural apresentou as seguintes características: 19,68% de areia grossa, 4,05% de areia fina, 52,48% de silte e 23,80% de argila. A análise química do solo encontra-se descrita no Quadro abaixo:

**Quadro 1 - Análise química do solo utilizado no experimento**

	pH	P	K	Ca	Mg	Al	H+Al	M.O.	C	Prem	S	T	t	V	m
		(mg/dm <sup>3</sup> )	(cmolc/dm <sup>3</sup> )	(dag)	(%)	(mg/L)	(cmolc/dm <sup>3</sup> )	(%)	(%)	(%)	(%)				
<b>Amostra</b>	5,60	5,20	119,7	0,67	0,56	0,12	2,30	0,54	0,31	18,0	1,54	3,84	1,66	40,10	7,23

Foram utilizados seis preparados de gesso agrícola oriundos da reação da solução de ácido sulfúrico reciclada da Antares Reciclagem com o carbonato de cálcio residual da Cenibra Celulose Nipo Brasileira S.A. e óxido de cálcio. Os tratamentos utilizados Foram: reação da solução de ácido sulfúrico reciclada com carbonato de cálcio até atingir os pHs 7,0; 7,5 e 8,0. No outro tratamento a reação da solução de ácido sulfúrico reciclada ocorreu com o óxido de cálcio para obtenção dos mesmos pHs citados anteriormente.

Os materiais de gesso foram mantidos em suspensão em água na concentração de 12,6g/litro e aplicados no solo nas concentrações pré determinadas. A quantidade utilizada foi equivalente a 25%; 50%; 75% e 100% da recomendação do

calcário, baseado na análise de solo que foi de 2,5 ton/ha de calcário 100% PRNT. Os solos foram irrigados até a obtenção de 80% da capacidade de campo. A irrigação dos solos foi mantida durante 14 dias, período em que o experimento foi conduzido. Os copos foram mantidos em sala de incubação a 30° C, mantendo o solo com, no mínimo, 80% da capacidade de campo.

Após o período de condução do experimento, os copos foram coletados e os solos secados e peneirados, seguido de envio ao laboratório de solos da Univale para determinação química (pH, cálcio, sulfato, alumínio livre e acidez potencial). O delineamento experimental utilizado foi em blocos ao acaso com quatro repetições. O esquema foi um fatorial 4 x 2 x 3 correspondendo a quatro doses de

gesso aplicado, duas fontes de reação com solução de ácido sulfúrico reciclada (carbonato de cálcio e óxido de cálcio) e três pHs (7,0; 7,5; 8,0), além da testemunha sem aplicação. Foi utilizada a análise de variância e as médias comparadas pelo teste de Tukey a 5% de probabilidade.

## Resultados e discussão

No Quadro 2 observa-se o quadrado médio

dos fatores analisados e suas interações. Na avaliação do pH do solo, apenas o resultado da interação entre o tipo de gesso avaliado e suas dosagens não apresentaram diferenças significativas, o mesmo não ocorrendo com os demais fatores avaliados e suas interações.

Nas demais variáveis analisadas (cálcio, saturação de bases, saturação de alumínio e sulfato) o único fator simples que não apresentou significância foi o pH do gesso.

**Quadro 2 - Quadrado médio e o grau de significância dos fatores analisados e suas interações**

Tratamentos	pH	Cálcio	Saturação de bases	Saturação de alumínio	Sulfato
Gessos	18,993**	5,037**	467,725**	90,559**	25662,140**
Dosagens	1,428**	4,265**	145,354**	16,641**	3478,707*
pH	0,235**	0,072n.s.	12,624n.s.	0,151n.s.	2414,250n.s.
Gesso x dosagens	0,067n.s.	1,270**	16,339n.s.	2,082n.s.	1778,864n.s.
Gesso x pH	0,123**	0,090n.s.	14,981n.s.	0,264n.s.	401,232n.s.
Dosagens x pH	0,095*	0,615n.s.	29,505**	1,318n.s.	320,969n.s.
CV (%)	2,770	38,66	3,57	19,20	58,84

\* significativo a 5% de probabilidade - \*\* significativo a 1% de probabilidade

Os resultados mostram no Gráfico 1 que o gesso oriundo da reação do carbonato de cálcio ( $\text{CaCO}_3$ ) com a solução de ácido sulfúrico reciclada ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ ) é mais reativo no solo quando comparado ao gesso processado da reação do óxido de cálcio ( $\text{CaO}$ ). Em média, os valores de pH do solo obtidos

com o gesso oriundo da reação do  $\text{CaCO}_3$  ficaram acima de 7,0, enquanto o gesso da reação do  $\text{CaO}$  não foi superior a 6,2. Apesar da diferença dos resultados, ambos os materiais apresentaram valores superiores a testemunha, sem aplicação, indicando o valor corretivo dos materiais. Em relação às quantidades utilizadas, as dosagens foram baseadas no cálculo das doses de corretivo 100% PRNT. Neste caso, verifica-se que a resposta do pH do solo foi gradual em função das dosagens de gesso aplicadas. A aplicação de apenas 25% das necessidades do solo em corretivo na forma do gesso promoveu um aumento significativo no pH em relação a testemunha, atingindo valores em torno de 6,3. As doses de 50% e 75% não apresentaram diferenças estatísticas entre si com os valores de pH variando entre 6,5 e 6,6, diferente do resultado obtido no tratamento com 100% de gesso onde a diferença foi significativa com os valores de pH atingindo 6,9.

Gráfico 1. Efeito dos diferentes tipos de gessos na alteração do pH dos solos

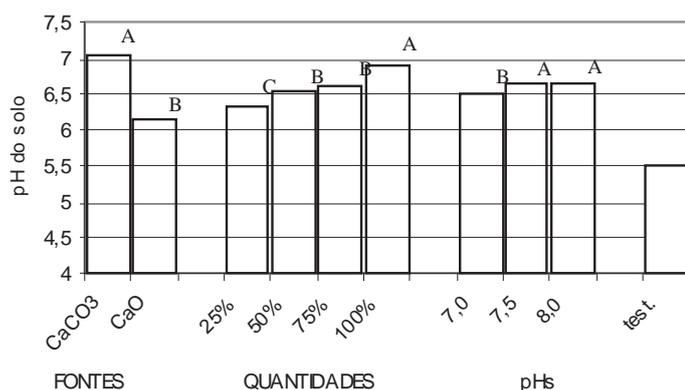
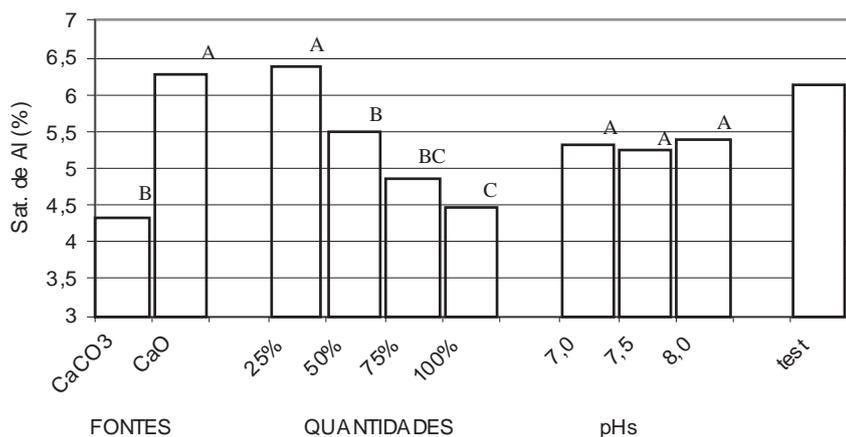


Gráfico 2. Efeito dos diferentes tipos de gessos na saturação de alumínio dos solos



Em relação aos pHs em que os gessos foram preparados, os que estavam com pHs 7,5 e 8,0 não apresentaram diferenças estatísticas entre eles em relação a alteração do pH do solo com valores variando entre 6,6 e 6,7, mas foram estatisticamente superiores ao gesso preparado com pH 7,0 onde as reações no solo elevaram o pH para valores próximos a 6,5, mas um ponto acima do pH do solo no tratamento testemunha.

A saturação de alumínio do solo é um dos principais problemas que as espécies agrícolas enfrentam durante o seu processo de desenvolvimento, pois o alumínio é um dos principais causadores da toxidez das plantas. No Gráfico 2 verifica-se que a testemunha apresentou um baixo valor de saturação de alumínio (6,12%). Apesar disto, o uso do gesso oriundo da reação do CaCO<sub>3</sub> promoveu uma redução significativa de seu valor para 4,3%. Este mesmo desempenho não foi observado com o gesso oriundo do CaO onde os valores foram semelhantes ao solo testemunha. Em relação às quantidades utilizadas, o uso de 25% de gesso em relação à quantidade de corretivo recomendada, não promoveu qualquer alteração no solo em relação à testemunha, mas a partir da dose 50% esta redução mostrou-se evidente com a queda na saturação de alumínio até a dose de 100% da recomendação onde os valores foram de

aproximadamente 4,45%. Esta queda ocorreu principalmente devido ao acréscimo de cálcio e a alteração da saturação de bases dos solos.

Em relação ao nível de pH em que os gessos foram preparados, não foram observados diferenças significativas entre os valores deste tratamento mas inferiores aos valores de saturação de alumínio no solo testemunha.

A saturação de bases é outro fator importante avaliado das

características químicas do solo, fator fundamental no desenvolvimento vegetal. Inicialmente, o solo avaliado apresentou bons resultados com valores acima de 74% (Gráfico 3). Mesmo com estes elevados valores, a aplicação do gesso oriundo da reação do CaCO<sub>3</sub> promoveu efeitos positivos na saturação com valores atingindo 78,5%, significativamente superior ao gesso produzido da reação do CaO que não alterou o seu valor, mantendo-se semelhante ao solo testemunha. Em relação às dosagens aplicadas, a ação do gesso agrícola na alteração da saturação de bases do solo foi observada a partir de 50% da dose de corretivo recomendada, aumentando sucessivamente, até atingir valores superiores a 79%, diferente estatisticamente das demais doses aplicadas no solo.

Gráfico 3. Efeito dos diferentes tipos de gessos na saturação de bases dos solos

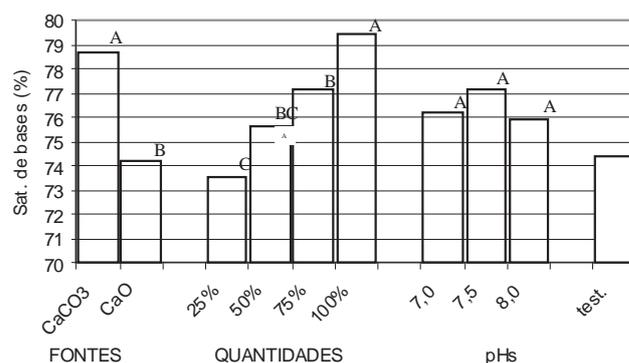
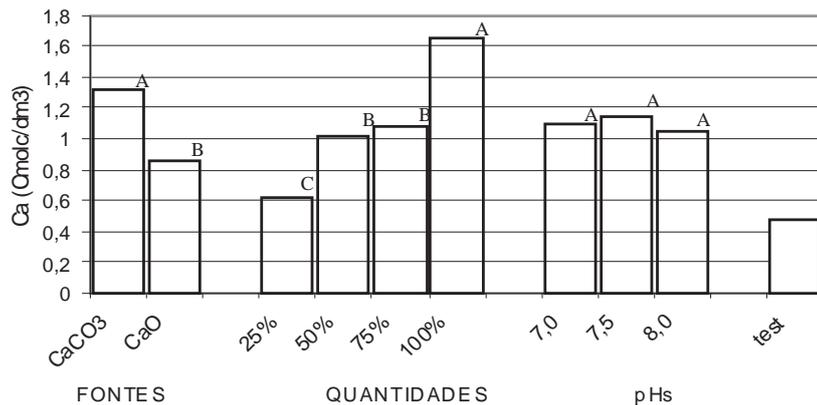


Gráfico 4. Efeito dos diferentes tipos de gessos no nível de cálcio dos solos



Em relação aos diferentes pHs dos gessos, observou-se que não houveram diferenças estatísticas entre eles, mostrando que a alteração da saturação de bases do solo independe do pH inicial do gesso produzido.

No Gráfico 4, observa-se que a quantidade de cálcio disponível no solo, macro elemento essencial no desenvolvimento das plantas e presente no gesso agrícola. Os resultados mostram que ambos os gessos disponibilizaram cálcio no solo para as plantas com valores superiores a testemunha, mas com efeitos diferenciados entre eles. O gesso oriundo da reação do CaCO<sub>3</sub> disponibilizou maior quantidade de cálcio no solo, com valores atingindo 1,3 cmolc/dm<sup>3</sup> enquanto o gesso oriundo da reação do CaO disponibilizou cerca de 0,85 cmolc/dm<sup>3</sup> de cálcio. Estes resultados podem estar associados à maior quantidade de cálcio presente no gesso preparado com CaCO<sub>3</sub>.

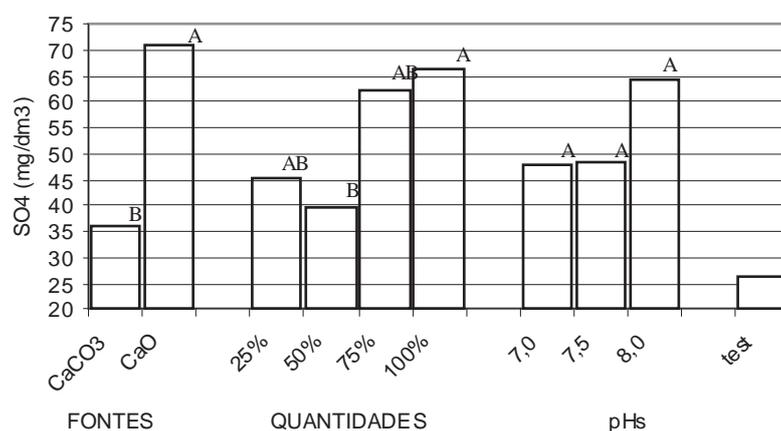
Em relação às quantidades aplicadas, verifica-se que, mesmo nas menores quantidades de gesso utilizadas (25%), o nível de cálcio no solo foi superior a 0,6 cmolc/dm<sup>3</sup>. Com o aumento da quantidade de gesso aplicado o nível de cálcio disponível elevou-se até atingir valores acima de 1,6 cmolc/dm<sup>3</sup> na dosagem de 100% da recomendação do corretivo.

Em relação aos diferentes pHs de

preparação do gesso não foram verificadas diferenças estatísticas entre os tratamentos, mas com todos os valores superiores a testemunha. Em relação ao nível de sulfato no solo (Gráfico 5), os resultados mostraram uma maior liberação deste composto no solo como o uso do gesso da reação do CaO, com valores gerais próximos a 70 mg/dm<sup>3</sup>, enquanto os resultados do gesso proveniente da reação do CaCO<sub>3</sub> ficaram em torno de 35mg/dm<sup>3</sup>. Estes resultados podem ser explicados pela concentração

de sulfato do gesso da reação do CaO que apresentou valores sete vezes superior ao nível de sulfato do gesso oriundo do CaCO<sub>3</sub>. Em relação as quantidades utilizadas, todas as aplicações apresentaram valores superiores a testemunha, mas os aumentos de maior significância foram observados a partir da aplicação de gesso na dose de 75% da recomendação do corretivo onde os valores foram acima de 60 mg/dm<sup>3</sup>. Em relação aos pHs dos gessos, os tratamentos foram significativamente iguais, mas com maior destaque para os gessos com pH 8,0 onde os valores foram próximos a 65 cmolc/dm<sup>3</sup>. Todos os tratamentos de pH do gesso apresentaram valores superiores a testemunha.

Gráfico 5. Efeito dos diferentes tipos de gessos no nível de sulfato dos solos



## Conclusões

Os resultados obtidos pela ação do gesso na alteração das características químicas dos solos mostraram-se bastante promissores, principalmente do gesso produzido da reação da solução de ácido sulfúrico reciclada da Antares Reciclagem com o carbonato de cálcio residual da Cenibra Celulose Nipo Brasileira S.A. O gesso produzido da reação com o óxido de cálcio apresentou-se menos efetivo. O gesso produzido da reação da solução de ácido sulfúrico reciclado com o carbonato de cálcio apresentou excelente ação corretiva, semelhante aos produtos existentes atualmente no mercado podendo substituí-los parcialmente sem comprometimento das reações químicas do solo.

## Referências bibliográficas

COLLINGS, G. H. Comercial fertilizants. 5ª ed. Mc Graw Hill Book Co. 1955.

MALAVOLTA, E.; KLIEMANN, H. J. Desordens nutricionais do Cerrado. Piracicaba, SP. Potafós, 1985. 136p.

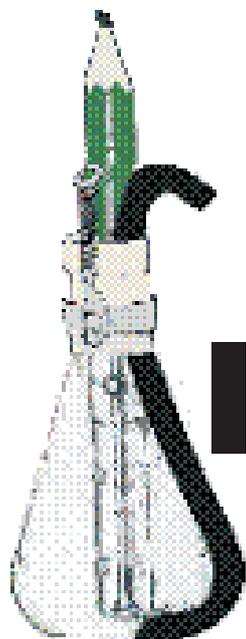
PAOLINELLI, M. T.; OLIVEIRA, P. M. de; SANTOS, P. R. R.; SÁ LEANDRO, V. de P.; MORAES, W. W. de. Aplicação direta do fosfogesso. In: Anais do I Seminário sobre o uso do fosfogesso na agricultura. P.197-207. Brasília. Embrapa-DDT, 1986.

RITCHEY, K. D.; SOUZA, D. M. G.; LOBATO, E.; CORREA, O. Calcium leaching to increase rooting depth in a Brazilian savannah Oxisol. Agronomy Journal. 72:40-44, 1980.

SOUZA, D. M. G. de; LOBATO, E.; REIN, T. A. Uso do gesso agrícola em solos de Cerrados. Planaltina: Embrapa CPAC. Circular Técnica 32. 1996. 20p.

WANG, H. L.; HEDLEY, M. J.; BOLAN, N. S.; HORNE, D. J. The influence of surface incorporated lime and gypsiferous by products on surface and sub surface soil soil acidity. 1. soil solution chemistry. Australian Journal of soil Research, Melbourne, 37:165-180, 1999.

**Hotel Praiamar Natal  
17 a 19 de julho de 2011**



# IMPEQUI

## 9º Simpósio Brasileiro de Educação Química

**Se voce é da área de Educação ou Ensino, não deixe de participar.  
Inscrições em condições especiais para Professores.**

**Inscrições e informações: [www.abq.org.br/simpequi](http://www.abq.org.br/simpequi)**

# Prático Processo para a Síntese da *l*-Efedrina e seus Sais

Bruno A. Cotrim<sup>1</sup>, Emerson Teixeira da Silva<sup>1</sup>, Otávio V. Carvalho<sup>2</sup>, Octavio A. C. Antunes<sup>1</sup>

1 - Instituto de Química - UFRJ

2 - Nortec Química

e-mail: emersonts@oi.com.br

*Em memória ao professor Octavio Augusto Ceva Antunes, falecido em Junho de 2009*

## Resumo

Este trabalho descreve um simples processo de duas etapas para a síntese da *l*-efedrina e seus sais, sulfato e cloridrato, em alta pureza e apreciável rendimento, a partir de (-)-*l*-fenil-acetil-carbinol (PAC) bruto oriundo de fermentação. Os métodos correntemente empregados para obter tais compostos são limitados, bem como a otimização de escala. O atual método é um escalonável processo para estes produtos, com possível aplicação industrial.

## Introdução

As drogas simpaticomiméticas de ação direta e indireta tem largo emprego terapêutico, incluindo o tratamento da hipotensão, do choque cardio-sistêmico, das arritmias cardíacas, asma, rinite e do congestionamento nasal<sup>1</sup>. Tais drogas são bastante numerosas, pertencentes a diversas classes químicas.

Muitas destas são estruturalmente relacionadas às catecolaminas endógenas, como a adrenalina, a noradrenalina e a dopamina, possuindo ação farmacológica agonista seletivas ou não para os receptores  $\alpha$  e  $\beta$  adrenérgicos<sup>1</sup>. Tais receptores são subdivididos em:  $\alpha_1$  e  $\alpha_2$ ;  $\beta_1$  e  $\beta_2$ <sup>1</sup>.

A efedrina é quimicamente análoga à adrenalina, não possuindo o padrão catecólico desta e nem a metila lateral. É um produto natural isolado a partir de várias espécies de plantas do gênero *ephedra*, que foram utilizados por séculos na medicina popular em várias culturas<sup>2,3</sup>.

Pura efedrina foi primeiramente isolada e cristalizada de uma erva da medicina chinesa,

chamada Ma Huang, em 1887, sendo sua atividade simpaticomimética não reconhecida até 1917<sup>3</sup>.

Possui propriedades adrenérgicas por induzir a liberação de noradrenalina nos neurônios simpáticos e agonizar receptores  $\alpha$  e  $\beta$ , sendo um leve estimulante do SNC. É provável que seu mecanismo de ação descongestionante do trato respiratório se passe pela diminuição da resistência ao fluxo aéreo ao diminuir o volume da mucosa<sup>1,2</sup>.

A efedrina possui dois carbonos assimétricos podendo existir, assim, em quatro estereoisômeros, sendo dois pares de diastereoisômeros (Figura 1).

A droga original efedrina é uma mistura dos enantiômeros *eritro* (1*R*,2*S*) e (1*S*,2*R*). O par de enantiômeros *treo* é a pseudo-efedrina<sup>5</sup>.

O isômero da efedrina com a configuração (1*R*,2*S*) tem efeito direto nos receptores  $\alpha$  e  $\beta$  ao lado de uma ação indireta e o enantiômero (1*S*,2*R*) tem uma ação predominantemente indireta<sup>6</sup>. Destes enantiômeros da efedrina, o primeiro é o mais interessante farmacologicamente e recebe a denominação de *l*-(-)-efedrina.

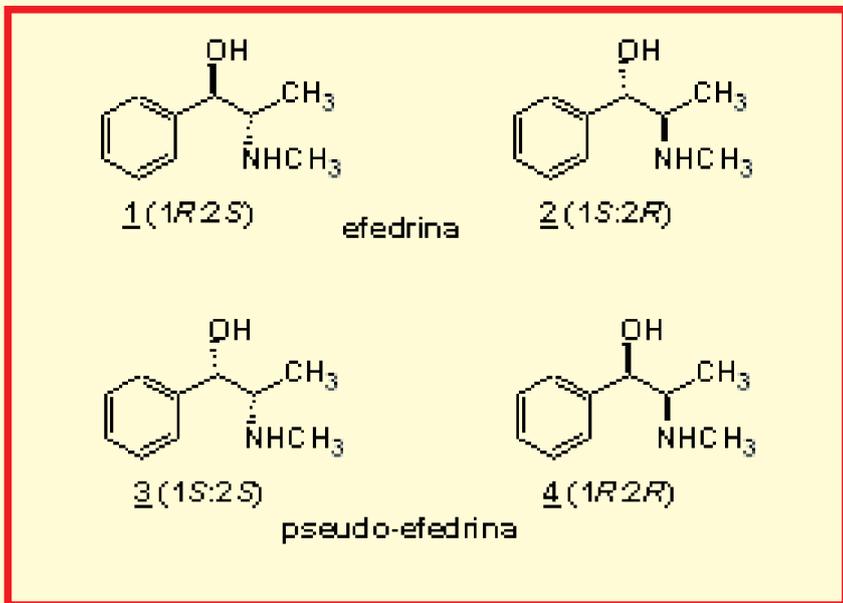


Figura 1: Isômeros da efedrina

Dos enantiômeros da pseudo-efedrina, o (1*S*,2*S*) é o utilizado terapeuticamente e denomina-se *d*-(+)-pseudo-efedrina. Esta tem menos efeitos colaterais a nível do SNC do que a efedrina, e por isto, sua utilização como descongestionante nasal é mais difundida<sup>6</sup>. Tanto a efedrina quanto a pseudo-efedrina são comercializadas em formas de sais, como cloridrato e sulfato, estando enantiomericamente puros. Várias formulações farmacêuticas existem com a presença destes, associados a outros fármacos ou não<sup>1,2,3</sup>. Encontram-se geralmente na forma líquida (xarope), mas também é disponível em solução parenteral ou em comprimidos<sup>2,6</sup>.

A obtenção da efedrina e pseudo-efedrina em alta escala por processos extrativos é desvantajoso, uma vez que a concentração destes em quaisquer fontes naturais não é significativa<sup>3,7</sup>.

Por via totalmente sintética, da mesma forma, é dispendiosa, uma vez que requer o uso de indutores quirais e/ou resoluções adequadas que demandam tempo e uso de certos agentes específicos<sup>8,9,10</sup>.

Todavia, a sua obtenção a partir de matéria-prima de origem microbiológica, a *l*-fenil-acetil-carbinol ((-)-PAC; Esquema 1), suscitou novas alternativas para sua produção em escala industrial<sup>11, 12, 13</sup>. Este foi um dos primeiros intermediários quirais obtidos por biotransformação microbiológica, ha 60 anos, aplicado industrialmente<sup>12</sup>. Esta reação envolve a biocondensação de benzaldeído com acetil-coenzima A (Esquema 1).

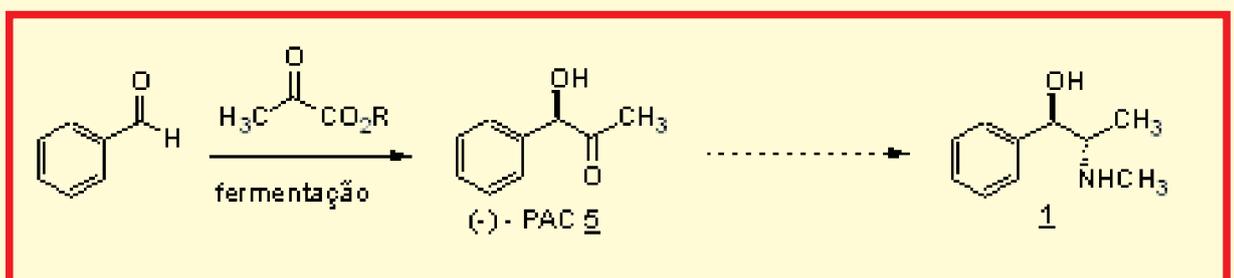
Tal produto natural apresenta-se na forma isomérica ideal, devido a configuração *R* da hidroxila vizinha ao anel fenila neste ser a mesma da *l*-efedrina. Contudo, a purificação do PAC bruto requer técnicas especiais que inevitavelmente encarecem seu uso, tanto a purificação cromatográfica quanto à química<sup>7,11,12</sup>.

Por outro lado, a utilização do PAC em seu estado bruto requer purificações minuciosas e trabalhosas do produto final<sup>13</sup>.

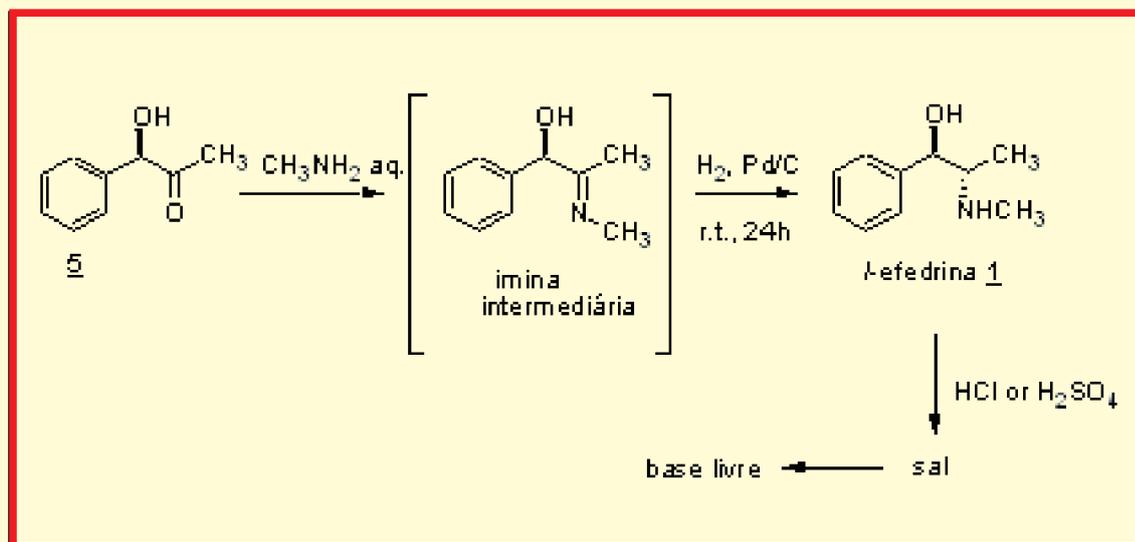
Em um recente trabalho, o uso do PAC bruto para a preparação da metanfetamina, resultou na obtenção deste com várias impurezas<sup>13</sup>.

O uso extensivo de solventes orgânicos nos processos de síntese é outro fator que deve ser considerado na obtenção da efedrina e seus sais<sup>11d</sup>.

Esquema 1:  
Obtenção  
do (-)-PAC



**Esquema 2:**  
**Processo para a**  
**Síntese da**  
***l*-efedrina 1**



A *d*-pseudo-efedrina, pode ser convenientemente obtida pela epimerização da hidroxila da *l*-efedrina, existindo vários métodos para tal<sup>14, 15, 16</sup>

Neste trabalho, objetivou-se a obtenção da base livre e os respectivos sais da *l*-efedrina a partir de uma solução comercial contendo o (-)PAC ao lado de outros produtos de fermentação biológica, em duas etapas, sem uso de solventes orgânico e sem etapas trabalhosas de purificação.

Tal intento resultaria em uma possível rota sintética comercial para este importante fármaco.

## Resultados e discussões

Os estudos focaram na utilização do (-)-fenil-acetil-carbinol (PAC) em uma mistura, comercialmente disponível, contendo ácido benzóico, benzaldeído, metil-fenil-etanodiol e tolueno. Tal apresentava percentual de 60% de PAC de acordo com análise de CG-MS (Esquema 2).

A solução acima, contendo o PAC, então, foi submetida à reação de aminação redutiva com metilamina aquosa (40%) ao lado de Pd/C 5%, a pressão em torno de 5 atm por 24 horas. Após isolamento, que consistiu na filtração em celite e evaporação prévia do solvente, adicionou-se ao meio HCl concentrado. Houve a precipitação de um produto branco no meio reacional. Tal sólido correspondeu ao cloridrato de *l*-efedrina puro, de

acordo com análise espectrais de RMN  $^1\text{H}$ , RMN  $^{13}\text{C}$  e HPLC quiral. A análise por HPLC quiral evidenciou > 99% de pureza química e > 99% de diastereosseletividade, tomando-se, como padrão, amostra pura e autêntica deste sal (Aldrich). Obteve-se um rendimento químico de 54% a partir da solução de PAC inicial. Para corroborar tais achados, o PAC foi submetido a aminação redutiva com a mesma amina anterior e utilizando, como agente de redução, borohidreto de sódio ( $\text{NaBH}_4$ ) que, sabidamente, forneceria como produto uma mistura diastereoisomérica de *l*-(-)-efedrina e *l*-(-)-pseudo-efedrina. De fato, isto ocorreu e pode-se perceber por HPLC quiral dois sinais distintos, dos quais o de maior proporção teve o mesmo tempo de retenção (4 min.) do padrão de cloridrato de *l*-efedrina autêntico, nas mesmas condições (75:25). Tal sinal se mostrou corresponder àquele do produto de reação de hidrogenação que, no caso, evidenciou >99 % de diastereosseletividade.

Na literatura, o PAC é purificado antes de ser convertido na efedrina e o produto final é de novo purificado<sup>12</sup>. A estereosseletividade do nosso procedimento, que usa Pd/C, é ainda maior que o previamente descrito, que empregou o catalisador mais oneroso Pt/C<sup>11f</sup>.

O cloridrato de *l*-efedrina puro obtido, foi convertido em sua base livre com Sol. de NaOH em diclorometano.

O sulfato de *l*-efedrina foi obtido, similarmente ao cloridrato, substituindo o HCl por H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. Todas as análises espectrais destes foram compatíveis.

A *l*-efedrina foi convertida eficientemente na *d*-pseudoefedrina, após devida epimerização, atestando procedimento da literatura<sup>16</sup>, em escala de centigramas.

## Conclusões

A obtenção dos sais de efedrina a partir do PAC mostrou-se ser eficiente, com elevada pureza e >99% diastereosseletiva, sem requerer purificações excessivas no produto de reação. O rendimento químico foi bom, em torno de 54%. Na escala empregada não foi necessário o uso de solvente no meio reacional. O processo em geral mostrou-se facilmente exeqüível, barato e escalonável a nível industrial.

## Materiais e Métodos

Os espectros de ressonância magnética nuclear de hidrogênio e carbono (RMN <sup>1</sup>H e <sup>13</sup>C) foram obtidos a 200 ou 300 MHz e 50 MHz, respectivamente, em aparelho Bruker DRX - 200, - 300 (IQ - UFRJ), utilizando como referência interna o tetrametilsilano (TMS) ou o hidrogênio residual do solvente deuterado. As áreas dos picos foram obtidas por integração eletrônica e suas multiplicidades descritas como: s - simpleto; d - doubleto; m - multipleto; e sl - sinal largo.

Os espectros na região do infravermelho (IV) foram obtidos por espectrofotômetro Nicolet-Magna 760 (Departamento de Química Inorgânica - IQ - UFRJ), utilizando pastilhas de brometo de potássio (KBr). Os valores para as absorções são referidos em números de ondas, utilizando como unidade o centímetro recíproco (cm<sup>-1</sup>). A determinação dos pontos de fusão foi realizada em aparelho Quimis 340/23, não corrigidos.

Nas cromatografias de camada fina (c.c.f.),

foram utilizadas cromatofolhas (8 x 1,5 cm) de alumínio de Kieselgel 60 F<sub>254</sub> com espessura de 0,25 mm (Merck). A visualização das substâncias em c.c.f. foi feita em lâmpada de UV (254-366 nm) ou por imersão em soluções reveladoras de funções químicas.

O equipamento de HPLC empregado era da marca Shimadzu LC-10AS, acoplado a uma coluna quiral Chiralbio column. Cloreto de *l*-efedrina comercial (Aldrich) foi usado como padrão cromatográfico (TR 4,15 min.).

A razão de eluição foi de 5 mL/min. (álcool isopropílico/EtOH 1:1) com detector de UV a 240 nm. Rotação ótica foi analisada em um polarímetro Perkin-Elmer 243B digital.

**Síntese do cloridrato de *l*-efedrina (1 HCl)** - A solução contendo o (-) PAC **6** (30 mL; 60%; Malladi Drugs & Pharmaceuticals Ltd) foi misturada com uma contendo metilamina em água (24 mL; 40%). Esta foi transferida para um reator de hidrogenação vítreo de 500 mL com 1,5 g de Pd/C 5%. A solução foi previamente agitada e, então, pressurizada a 3 atm com H<sub>2</sub> e esvaziado. Este processo foi repetido mais duas vezes, e novamente pressurizado a 5 atm. A reação ficou sob agitação a 1000 rpm por 24 horas, após o qual filtrou-se o meio reacional sobre celite, sendo o filtrado evaporado a 1/3 do volume inicial. A solução resultante foi resfriada em banho de gelo a 5 °C e tratada com HCl concentrado, gota a gota, até pH 2-3. O precipitado obtido foi filtrado e lavado com acetona gelada. Secou-se sob alto-vácuo (12,5 g; 54% baseado na massa de PAC inicial). p.f.: 214-216 °C; *d* = - 25 (c=5, H<sub>2</sub>O); T.R. : 4,13 min (álcool isopropílico/ etanol 1:1); RMN <sup>1</sup>H (200 MHz, D<sub>2</sub>O): 1,15 (d, 3H); 2,85 (s, 3H); 3,65 (m, 1H); 5,21 (d, 1H); 7,50 (m, 5H) RMN <sup>13</sup>C (50 MHz, D<sub>2</sub>O): 7,14; 28,18; 57,34; 68,82; 123,51; 125,84; 126,22; 135,87; I.V. (KBr) -cm<sup>-1</sup>: 3339 (N-H); 3005 (C-H); 1592, 1466, 1404 (C-N); 1209, 1168, 1059 (C-O); 757, 708 (C-H).

**Sulfato de l-efedrina** - Foi obtido da mesma maneira acima, utilizando-se ácido sulfúrico (14.0 g) em substituição ao HCl, com resfriamento e ajuste do pH a 3. Após o mesmo isolamento anterior, obteve-se o sal sulfato como um sólido branco (14.0 g, 60%) p.f. 240-243 °C (dec.);  $d_4^{20} = -30$  (c=1, H<sub>2</sub>O); RMN <sup>1</sup>H (200 MHz, CDCl<sub>3</sub>): 0,82 (d, 3H); 2,28 (s, 3H); 2,65 (m, 1H); 4,64 (d, 1H); 7,25 (m, 5H); I.V. (KBr) -cm<sup>-1</sup>: 3277 (N-H); 3010 (C-H); 1589, 1455, 1428 (C-N); 1206, 1037 (C-O); 762, 702 (C-H)

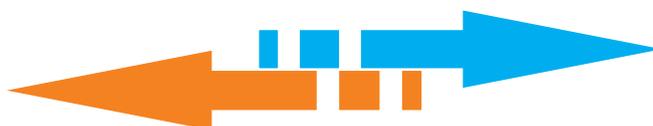
**l-efedrina base livre** - O cloridrato de l-efedrina (20 g) foi dissolvido em diclorometano (100 mL) e tratado com solução de NaOH a 10% (50 mL), sobre agitação a temperatura ambiente por 30 minutos. As fases foram separadas e a fase orgânica foi concentrada sobre pressão reduzida para fornecer a efedrina base livre como um óleo que posteriormente cristalizou (16 g, 98%). p.f.. 35-38 °C;  $d_4^{20} = -43$  (c=5; CHCl<sub>3</sub>); RMN <sup>1</sup>H (200 MHz, acetone): 1,17 (d, 3H); 2,83 (s, 3H); 3,65 (m, 1H); 5,18 (d, 1H); 7,48 (m, 5H); I.V. (KBr) -cm<sup>-1</sup>: 3319 (N-H); 3057 (C-H); 1601, 1439, (C-N); 1156, 1061 (C-O); 791, 703 (C-H)

## Referências

- 1- Marvin, A. K.; *Curr. Resp. Med. Rev.* **2008**, 4, 122;
- Fee, J. P. H.; *Pharmacology for Anaesthesiologists* **2005**, 147.
- 2- Rosini, M.; Bolognesi, M. L.; Giardina, D.; Minarini, A.; Tumiatti, V.; Melchiorre, C.; *Curr. Top. Med. Chem.* **2007**, 7, 147.
- 3- Abourashed, E. A.; El-Alfy, A. T.; Khan, I. A.; Walker, L.; *Phytotherapy Res.* **2003**, 17, 703.
- 4- Grue-Sørensen, G.; Spenser, I. D.; *J. Am. Chem. Soc.*, **1993**, 115, 2052.
- 5 - Grue-Sørensen, G.; Spenser, I. D.; *J. Am. Chem. Soc.*; **1998**, 110, 3714.
- 6- Greenway, F. L.; *Obesity Reviews*, **2001**, 2, 199;
- Sousa, J. J.; Sousa, A.; Moura, M. J.; Podczec, F.; Newton, J. M.; *Int. J. Pharmac.* **2002**, 233, 111.
- 7 - Li, L.; Chen, J.; *Zh. Yiyao Gong. Zazhi* **2003**, 34, 202.
- 8- Reddy, G. V.; Rao, G. V.; Sreevani, V.; Iyengar, D. S.; *Tetrahedron Lett.* **2000**, 41, 953; Testa, M. A.; Hajji, C.; Zaballos-Garcya, E.; Garcya-Segovia, A. B.; Sepúlveda-Arques, A.; *Tetrahedron: Asymmetry.* **2001**, 12, 1369.
- 9 - Manske, R. F.; Johnson, T. B.; *J. Am. Chem. Soc.*, **1929**, 51, 1906.
- 10- Manske, R. F.; Johnson, T. B.; *J. Am. Chem. Soc.*, **1929**, 51, 580.
- 11- (a) Neuberg, C.; Hirsch, J.; **1921**, 115, 282; (b) Hildebrandt, G.; Klavehn, W.; **US Patent** 1956950, 1 may 1934; *Chem. Abstr.* **1934**, 28, 34090; (c) Goetz, G.; Iwan, P.; Hauer, P.; Breuer, M.; Pohl, M.; *Biotechnol. Bioeng.*, **2001**, 74, 317; (d) Smallridge, A. J.; Trehella, M. A.; Wilkinson, K. A.; World Patent Application WO03/018531, 6 March 2003; *Chem. Abstr.* **2003**, 138, 205242; (e) Masaya, I.; *Org. Proc. Res. Dev.* **2007**, 11, 495; (f) Astrová, M.; Kurc, L.; Cerveny, L.; *Res. Chem. Intermed.*, **2007**, 33, 663.
- 12- Shukla, V. B.; Madyar, V. R.; Khadilkar, B. M.; Kulkami, P. R.; *J. Chem. Technol. Biotechnol.* **2007**, 77, 137.
- 13- Cox, M.; Klass, G.; Wei, C.; Koo, W. M.; *Forensic Science International* **2009**, 189, 60.
- 14- Welsh, L.; *J. Am. Chem. Soc.*, **1947**, 69, 128.
- 15- Welsh, L.; *J. Am. Chem. Soc.*, **1949**, 71, 3500.
- 16- Dowd, W.; Krauss, R. C.; Freiter, E. R.; US Patent 4,237,304 2 december 1980; *Chem. Abstr.*, **1980**, 94.
- 17- Freudenberg, K.; Schoeffel, E.; Braun, E.; *J. Am. Chem. Soc.* **1932**, 54, 234.



Associação Brasileira de Química



International Year of  
**CHEMISTRY**  
2011

## Eventos Nacionais

### **4º Simpósio Nacional de Biocombustíveis - BIOCUM**

Rio de Janeiro, 19 e 20 de maio de 2011

Info: [www.abq.org.br/cbq](http://www.abq.org.br/cbq)

Trabalhos até 27 de março de 2011.

### **9º Simpósio Brasileiro de Educação Química - SIMPEQUI**

Natal, 17 a 19 de julho de 2011

Info: [www.abq.org.br/simpequi](http://www.abq.org.br/simpequi)

Trabalhos até 22 de maio de 2011.

### **4º Encontro Nacional de Tecnologia Química - ENTEQUI**

Rio de Janeiro, 21 a 23 de agosto de 2011

Info: [www.abq.org.br/entequi](http://www.abq.org.br/entequi)

### **XVIII Simpósio Brasileiro de Eletroquímica e Eletroanalítica**

Bento Gonçalves, 28 de agosto a 1 de setembro de 2011

Info: e-mail: [sibee18@gmail.com](mailto:sibee18@gmail.com)

### **XXXVII Colloquium Spectroscopicum Internationale**

Rio de Janeiro, 28 de agosto a 2 de setembro de 2011

Info: e-mail: [csi37@xxxvii.org](mailto:csi37@xxxvii.org)

### **Análitica Latin America 2011 - Congresso e Feira Internacional**

São Paulo, 20 a 22 de setembro de 2011

Info: [www.analicanet.com.br](http://www.analicanet.com.br)

### **16 Congresso Brasileiro de Catálise**

Campos do Jordão, 2 a 6 de outubro de 2011

Info: e-mail: [wagner.carvalho@ufabc.edu.br](mailto:wagner.carvalho@ufabc.edu.br)

### **12º Congresso Internacional de Tintas - ABRAFATI**

São Paulo, 21 a 23 de novembro de 2011

Info: e-mail: [fernanda@abrafati.com.br](mailto:fernanda@abrafati.com.br)

## Eventos Internacionais

### **American Chemical Society (ACS) Spring 2011 National Meeting & Exposition**

Anaheim, USA, 27 a 31 de março de 2011

Info: [www.acs.org/meetings](http://www.acs.org/meetings)

### **EuCheMS Inorganic Chemistry Conference**

Manchester, Reino Unido, 11 a 14 de abril de 2011

Info: [www.rsc.org/ConferencesAndEvents](http://www.rsc.org/ConferencesAndEvents)

### **11th UNESCO/IUPAC Workshop and Conference on Functional Polymeric Materials and Composites**

Stellenbosch, África do Sul, 26 a 29 de abril de 2011

Info: [www.academic.sun.ac.za/unesco/conferences](http://www.academic.sun.ac.za/unesco/conferences)

### **IUPAC International Congress on Analytical Sciences 2011 (ICAS-2011)**

Kyoto, Japão, 22 a 26 de maio de 2011

Info: [www.icas2011.com](http://www.icas2011.com)

### **43<sup>rd</sup> IUPAC World Chemistry Congress of 2011**

### **46<sup>th</sup> IUPAC general Assembly**

San Juan, Porto Rico, 30 de julho a 7 de agosto de 2011

Info: e-mail: [ginfante@iupac2011.org](mailto:ginfante@iupac2011.org)

### **XXXVII Colloquium Spectroscopicum Internationale**

Rio de Janeiro, Brasil, 28 de agosto a 2 de Setembro 2011

Info: e-mail: [csi37@xxxvii.org](mailto:csi37@xxxvii.org)

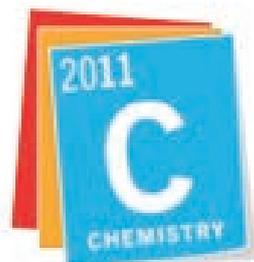
### **2º Congresso Analítica Latin America**

São Paulo, Brasil, 20 a 22 de setembro de 2011

Info: [analitica@nm-brasil.com.br](mailto:analitica@nm-brasil.com.br)



Congresso Brasileiro de Química



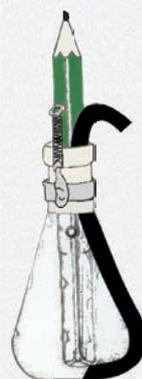
International Year of  
**CHEMISTRY**  
2011



ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA  
DE QUÍMICA



Encontro Nacional  
de Tecnologia Química



**SIMPEQUI**

Simpósio Brasileiro  
de Educação Química



Simpósio Nacional  
de Biocombustíveis

Informações:  
[www.abq.org.br](http://www.abq.org.br)



# SINDIQUIM/RS

## **SINDIQUIM APOIANDO O ANO INTERNACIONAL DA QUÍMICA**



SINDICATO DAS INDÚSTRIAS QUÍMICAS NO ESTADO DO RIO GRANDE DO SUL  
Avenida Assis Brasil, 8787 – Sistema FIERGS/CIERGS  
Fone: (51) 3347-8758 – Fax: (51) 3331-5200 – CEP 91140-001 – Porto Alegre – RS  
e-mail: [sindiquim-rs@sindiquim.org.br](mailto:sindiquim-rs@sindiquim.org.br) – site: [www.sindiquim.org.br](http://www.sindiquim.org.br)