



Solventes Sustentáveis Para Processos Químicos

Sustainable Solvents For Chemical Processes

Ricardo G. Penido,^a Renata C. Nunes,^b Eduardo N. dos Santos^{a,*}

This review article presents an introduction discussing critically the terms Green and Sustainable Chemistry, with the focus on solvents. Selected renewable organic solvents, namely, glycerol, γ -valerolactone, monoterpenes, 2-methyltetrahydrofuran, biobutanol, and bioethanol are briefly discussed regarding their sustainability. Aspects of the so-called “design solvents”, namely ionic liquids, deep eutectic solvents and supercritical solvents are also introduced and relevant industrial applications are presented.

Keywords: Solvent; green; sustainable; renewable; design solvent.

1. A Importância dos Solventes na Indústria

Solvente é uma substância que dissolve outras substâncias (solutos), formando uma solução homogênea. Em uma definição mais genérica, solventes são compostos químicos, normalmente no estado líquido à temperatura ambiente e pressão atmosférica, que são aptos a dissolver, suspender ou extrair outras substâncias sem alterá-las quimicamente. Embora haja solventes inorgânicos de ampla utilização como a água, grande parte dos solventes utilizados são constituídos de moléculas orgânicas como álcoois, cetonas, éteres, ésteres, aminas, hidrocarbonetos, halogenados, entre outros, que oferecem uma ampla variedade de propriedades físico-químicas e encontram um enorme leque de aplicações industriais. São utilizados em limpeza e desengraxe, em tintas e vernizes, adesivos, cosméticos, produtos de higiene pessoal, apenas para citar aplicações mais comuns.¹ Outras aplicações de grande relevância são sua utilização como meios para realizar reações químicas e extrair produtos químicos, que serão os focos deste trabalho.¹

A influência dos solventes em uma reação química transcende a propriedade de dissolver os reagentes e produtos. A solubilidade definirá qual o máximo de reagente pode ser processado, o que tem implicações na produtividade e, conseqüentemente, na economia de um processo. Além disso, suas características podem mudar a energia dos estados de transição envolvidos, auxiliando ou prejudicando a seletividade do processo.² Nas reações químicas, normalmente é esperado que tenham um comportamento inerte, mas em alguns casos podem participar diretamente das reações. Por exemplo, na catálise por metais de transição, podem atuar como ligantes ao centro catalítico.³

O impacto ambiental de solventes é significativo visto que em muitas aplicações como em pinturas, o solvente deve se evaporar e se espalha na atmosfera imediatamente após o uso do produto. Em processos químicos, solventes constituem tipicamente, 70-80% do meio reacional e têm um profundo impacto na sustentabilidade do processo. Embora do ponto de vista da Química Verde o ideal seria não utilizar solventes, isto é simplesmente impraticável na maioria dos processos. Assim, a busca por solventes que causem um menor impacto ambiental e menor risco para a saúde humana tem sido objeto de intensa pesquisa nas últimas décadas. Dentre a vasta gama de possibilidades, este trabalho discutirá alguns solventes renováveis de relevância para o Brasil e certos solventes que saem do escopo convencional dos solventes orgânicos e são considerados mais sustentáveis sob alguns aspectos. Nesta segunda classe, faremos uma breve introdução sobre os líquidos iônicos, os solventes eutéticos profundos e os fluidos supercríticos.

2. Química Verde, Química Sustentável ou Química Conveniente?

O termo “Química Verde”, muito em voga na atualidade, remete a processos químicos industriais de baixo impacto ambiental e que não oferecem riscos para a saúde humana.

^aUniversidade Federal de Minas Gerais, Instituto de Ciências Exatas, Departamento de Química, CEP 31270-901, Belo Horizonte—MG, Brasil.

^bInstituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia Fluminense, Campus Cabo Frio, CEP 28909-971, Cabo Frio—RJ, Brasil.

*E-mail: nicolau@ufmg.br

Recebido em: 5 de Março de 2022

Aceito em: 5 de Abril de 2022

Publicado online: 27 de Abril de 2022

Entretanto, é difícil imaginar uma prática industrial de impacto nulo neste setor. Assim, devemos pensar no termo como “Química Mais Verde”, ou seja, processos químicos de menor impacto ambiental ou mais seguros do que os atualmente praticados. Portanto, não há um padrão absoluto para aferir a Química Verde: é sempre uma comparação. Os doze princípios da Química Verde, enunciados por Anastas e colaboradores há mais de duas décadas,⁴ receberam uma revisão recente pelo mesmo autor, na qual os princípios são melhor detalhados usando como metáfora a árvore da química verde (Green ChemsTREE).⁵ Esses princípios podem servir como diretrizes para o desenvolvimento de novos processos intrinsecamente mais seguros e de menor impacto ambiental, ou seja, que sejam menos dependentes de tratamentos ou disposição de resíduos (menor produção de rejeitos) ou de medidas de segurança em caso de acidentes (processos intrinsecamente mais seguros). A própria legislação em vários países, sobretudo na Europa, vem sendo cada vez mais restritiva com o emprego de substâncias tóxicas ou perigosas, além de priorizar práticas com menor impacto ambiental.⁵

Outro termo bastante em voga é a “Química Sustentável”, que remete a uma análise mais ampla e, talvez, mais imediatamente aplicável à prática industrial corrente. A Química Sustentável busca desenvolver processos mais seguros e mais amigáveis ambientalmente, mas leva em consideração a competitividade econômica e as implicações sociais dessas práticas.⁶ Hovarth critica a mistura de conceitos econômicos e sociais na definição de sustentabilidade por julgar que isto abre margem a manipulações e, com essas definições mais genéricas, o termo “química sustentável” poderia ser facilmente intercambiado por “química conveniente”.⁷ Propõe, portanto, uma definição mais restritiva para a Química Sustentável, baseada em critérios intrínsecos às substâncias ou aos processos examinados: para um produto ou processo ser considerado sustentável, os insumos, incluindo os recursos energéticos empregados, devem ser consumidos à mesma taxa em que são renovados pela natureza e a geração de rejeitos não pode ser mais rápida que a capacidade de sua eliminação. Portanto, utilização de insumos renováveis é uma condição *sine qua non* para atender a esta definição. Neste sentido, a “Química Conveniente” abrange a “Química Sustentável” e a “Química Verde”. O processo pode ser verde se utilizar metodologias limpas, mas não ser sustentável se os recursos utilizados não forem renováveis à mesma taxa de sua utilização. Por outro lado, o processo poderia ser sustentável caso os recursos utilizados fossem renováveis, mas não obrigatoriamente envolveria uma química limpa. Obviamente, certos processos poderiam atender a ambas as premissas, sendo verdes e sustentáveis (Figura 1).

Segundo esta definição mais restritiva, a sustentabilidade estaria ainda relacionada com o uso do produto. Por exemplo, considerando-se que a produção de biomassa gira em torno de 10⁸ ton/ano e a produção de petróleo bruto

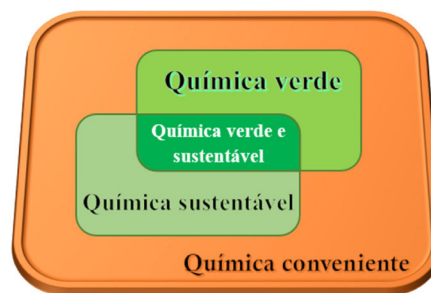


Figura 1. Química Verde, Sustentável e Conveniente (Adaptado de 7)

está na faixa de 10⁹ ton/ano,⁸ a substituição do petróleo por biomassa para fins de geração de energia e transporte não seria sustentável, ao passo que poderia ser sustentável o seu uso como insumo para a indústria química.

Há de se convir, entretanto, que um processo não competitivo economicamente não será sustentável, por menor que seja o impacto ambiental que ele produza. Processos de maior impacto ambiental já implantados tendem a ser mais competitivos economicamente que novos processos de menor impacto ambiental por já terem o investimento de capital amortizado. A grande oscilação no preço do petróleo é um fator que dificulta a implantação de novos processos baseados em recursos renováveis que competem com este insumo. A sazonalidade e dependência climática dos insumos renováveis são desafios adicionais. Assim, políticas compensatórias para processos de menor impacto ambiental, legislações que privilegiam ou obrigam a substituição de insumos não renováveis ou que restrinjam a utilização de insumos prejudiciais à saúde ou ao meio ambiente são necessárias para a transição a uma indústria química mais sustentável. Um instrumento indireto para fomentar processos mais limpos é o de privilegiar o financiamento público a pesquisas com o foco no aumento da sustentabilidade dos processos.

A dissociação completa de uma análise social na definição de sustentabilidade seria também impensável. Por exemplo, se o suprimento de insumos renováveis para a indústria química ou de combustíveis gerar insegurança alimentar em um país ou região pela competição pelos recursos de produção (terra, água, adubos), o processo não poderia ser considerado sustentável.

2.1. Análise do ciclo de vida: Uma métrica da sustentabilidade

Mesmo com definições mais restritivas, as métricas de sustentabilidade são complexas. Há uma metodologia analítica bem estabelecida, conhecida como Análise do Ciclo de Vida,⁹ mas cuja aplicação não é trivial. Considerando-se uma análise mais holística conhecida como “berço ao túmulo”, que engloba todo o ciclo de vida um material, desde a produção dos insumos utilizados até a destinação final do produto (degradação, disposição), o número de variáveis é imenso e a sustentabilidade, a rigor, depende inclusive do local de produção dos insumos e utilização dos produtos devido ao impacto do transporte.

Algumas das categorias consideradas são ecotoxicidade, aquecimento global, toxicidade para as pessoas e danos à camada de ozônio. No caso dos solventes, essa análise deve levar em consideração o tipo e a quantidade do solvente, a aplicação e o destino final.¹⁰ Em algumas situações a produção do solvente, purificação e transporte podem causar mais impactos do que seu próprio uso.

Há possibilidades de simplificação do escopo da análise, que pode ser “berço à porta”, ou seja, da produção dos insumos até a saída do produto da fábrica, ou mesmo de “porta a porta”, que mede o impacto adicionado pela transformação dos insumos em produtos apenas a partir da sua entrada até a saída da fábrica em forma de produto.

Em uma análise feita do “berço à porta” na produção de um determinado fármaco, observou-se que os solventes contribuíam para 75% do consumo de energia, 50% da emissão de gases causadores do efeito estufa e 70% das espécies que podem agredir a camada de ozônio.¹¹

3. Solventes Orgânicos Sustentáveis

A utilização de solventes orgânicos é incontornável para indústrias de diferentes ramos de atuação, contudo grande parte dos solventes utilizados apresentam riscos à vida e à saúde e geram impactos ambientais.¹² É um grande desafio evitar a sua utilização ou, até mesmo, substituir um dado solvente por outro mais sustentável, considerando que cada um apresenta propriedades específicas que podem se mostrar essenciais em uma determinada reação ou processo. Levando-se em conta esses fatores, a busca por solventes que se adequem aos princípios da Química Sustentável e que sejam compatíveis, ou seja, não alterem consideravelmente os parâmetros dos processos é uma área de elevado interesse para a pesquisa e desenvolvimento na atualidade. Tendo em vista o impacto dos solventes, a adoção de solventes mais sustentáveis pode levar a um considerável ganho na sustentabilidade global do processo.²

3.1. Critérios de avaliação de sustentabilidade do solvente

Há várias metodologias propostas para avaliar a sustentabilidade dos solventes. A metodologia proposta pela GSK (GlaxoSmithKline), uma multinacional farmacêutica, está entre as mais citadas e, por esta razão, será aqui detalhada.¹³ A metodologia leva em conta diferentes parâmetros para a classificação da

sustentabilidade de solventes constituídos de moléculas orgânicas pequenas, incluindo solventes convencionais e renováveis. São avaliados quatro quesitos: i) disposição dos resíduos, ii) impactos ao meio ambiente, iii) impactos na saúde humana e iv) segurança no uso. Seguindo uma metodologia específica, cada solvente recebe uma nota final de 1 e 10. Os que recebem notas iguais ou superiores a 7,5 são considerados recomendados para o uso e rotulados como “verdes”. Solventes com notas entre 3,5 e 7,4 são considerados aceitáveis com restrições e rotulados como “âmbar”. Solventes com notas inferiores a 3,5 são considerados problemáticos, não recomendados e rotulados como “vermelhos”. Além da nota consolidada, solventes com pontuações baixas (igual ou inferior a 2) em certos quesitos específicos são classificados como vermelhos, apesar de pontuações médias serem superiores a 3,5 e solventes com muitas lacunas de dados são classificados como âmbar.¹³ Nesta versão do guia estão incluídos vários solventes renováveis considerados como “solventes verdes” na literatura, mas que recebem a classificação âmbar neste guia pela falta de dados de avaliação. Um pictograma contendo 56 solventes e sua posição relativa na sustentabilidade é apresentado no artigo original e uma adaptação bastante simplificada é apresentada na Figura 2.

3.2. Uma Seleção de Solventes Renováveis

Nos dias atuais, a biomassa apresenta grande potencial para a produção de insumos químicos, reduzindo o uso de matéria-prima proveniente de recursos não renováveis pela substituição de produtos de origem fóssil por novos produtos de origem renovável, de preferência que apresente maior biodegradabilidade (que sejam rapidamente convertidos em produtos inofensivos ao meio ambiente por processos naturais) e menor toxicidade.¹⁴ Além disso, a partir da síntese de moléculas-plataforma obtidas da biomassa, é possível a produção de substâncias idênticas àquelas usualmente produzidas a partir do petróleo. Assim, seria possível a integração da produtos oriundos da biomassa sem a necessidade de adaptações no processo (produtos *drop-in*), o que aceleraria a incorporação de produtos renováveis às cadeias produtivas existentes.¹⁵ Os resíduos de processamento de biomassa podem ainda se tornar matérias-primas de outros processos ao invés de serem descartados ou queimados, aumentando-se o aproveitamento e reduzindo-se ainda mais a produção de resíduos, como no caso do etanol de segunda geração.

Recomendável	Intermediário	Não recomendável
Água	γ -Valerolactona	Benzeno
Etanol	<i>d</i> -Limoneno	THF
n-Butanol	2-MeTHF	Éter dietílico
Diacetato de glicerol		

Figura 2. Comparativo da sustentabilidade de solventes orgânicos comuns (adaptado de 13)

Os solventes analisados a seguir foram selecionados por poderem ser produzidos a partir de matérias-primas abundantes no Brasil. Entretanto, a escolha foi, de certa forma, arbitrária, visto que nem todos os solventes que atendem a essa premissa foram elencados.

3.2.1. Glicerol

O glicerol, co-produto da transesterificação de triacilgliceróis é uma alternativa como solvente renovável. Na literatura, foi feita uma extensa revisão abrangendo diversas reações utilizando o glicerol e seus derivados como solvente sustentável.¹⁶ Sua produção foi intensificada nos últimos anos devido ao grande desenvolvimento do biodiesel no Brasil, uma vez que é obrigatória a adição de biodiesel no diesel de petróleo.¹⁶ Usualmente, ele é aplicado em cosméticos e produtos alimentícios, podendo também ser utilizados para a produção de polímeros e até mesmo explosivos.^{16,17} O glicerol chamou atenção devido à similaridade de suas propriedades com as propriedades da água, possibilitando a dissolução tanto de compostos inorgânicos, como sais e catalisadores, quanto de compostos orgânicos, o que agrega vantagens ao seu uso como solvente. Em relação à água, há uma outra vantagem, o ponto de ebulição do glicerol é superior e permite que reações que requerem maior temperatura possam ser feitas sem ter de pressurizar o sistema.¹⁸

Possíveis desvantagens do glicerol como solvente são: i) sua reatividade, devido a presença dos três grupos hidroxila em sua estrutura química, possibilitando a coordenação dos átomos de oxigênio a centros metálicos de catalisadores ou aditivos e reagindo com outros substratos. Contudo esse problema pode ser contornado convertendo as funções álcoois do glicerol em outras funções orgânicas, como éteres, ésteres, acetatos e carbonatos e em outras classes de solventes, como líquidos iônicos e solventes eutéticos profundos;¹⁸ ii) O glicerol produzido pela transesterificação de triacilgliceróis possui contaminações devido ao processo, necessitando de uma etapa de purificação. A destilação à vácuo é um processo adequado para essa purificação, todavia requer grande quantidade de energia, resultando em um custo econômico e ambiental elevado, o que dificulta a classificação do glicerol como solvente sustentável, a menos que um processo com menos impacto e eficiência igual ou maior seja aplicado;¹² iii) Sua viscosidade pode tornar a reação ou processo inviável uma vez que a transferência de massa em um solvente viscoso é menos eficiente. O uso de co-solventes pode contornar este problema.

Diferentes artigos na literatura têm citado o glicerol como solvente ou co-solvente para reações orgânicas, sejam elas catalisadas ou não.¹⁹ Já foram realizadas em glicerol reações como adição de Michael, obtendo resultados superiores à reação utilizando líquido iônico e possibilitando o reuso do glicerol por até 5 reações consecutivas.²⁰ Na hidroarilação, a utilização do glicerol como solvente resultou em rendimentos bastante superiores às reações utilizando água, tolueno e solventes clorados.²¹ A reação

de metátese de fechamento de anel com catalisadores de rutênio em glicerol foi realizada três vezes com rendimento elevado e os produtos foram facilmente separados utilizando éter dietílico, contudo, parte da quantidade de catalisador é transferida para o éter durante a etapa de isolamento.²² O glicerol como solvente foi vantajoso também na reação de acoplamento Suzuki C-C entre halobenzenos e ácido borônico utilizando ultrassom e micro-ondas, apresentando rendimento de 94% utilizando Pd/C como catalisador.²³ Visto sua disponibilidade, suas propriedades e algumas de suas aplicações em reações, o glicerol se confirma como uma alternativa renovável e barata para utilização como solvente em alguns casos.

A partir do glicerol é possível se obter por metodologias sustentáveis o diacetato de glicerol, que figura entre os solventes mais sustentáveis no guia GSK.¹³

3.2.2. Terpenos

Os terpenos são outra opção de solventes extraídos diretamente da biomassa. Eles são metabólitos secundários de espécies vegetais e animais, sendo responsáveis por diversas funções, desde reprodução até repulsão de predadores.²⁴ Os terpenos são característicos pelo seu aroma, sendo utilizados na indústria de cosméticos e aditivos na indústria alimentícia. Alguns possuem propriedades farmacológicas e são utilizados em fármacos.

Os terpenos, em especial os monoterpênicos, já são considerados para produção de biocombustíveis e polímeros, uma vez que são produzidos em quantidades significativas e com baixo preço. A agricultura e a exploração florestal é responsável pela produção de grande parte dos terpenos comerciais disponíveis, em especial aqueles que podem ser utilizados como insumo biorrenovável para produção de outros derivados químicos.²⁵ A presença de insaturações na estrutura química dos terpenos permitem que eles sofram modificações sob determinadas condições reacionais. Na literatura, há diversos trabalhos envolvendo transformações químicas e bioquímicas destes gerando compostos com maior valor agregado.²⁶⁻²⁸

O óleo de terebintina é um produto rico em diferentes terpenos, sendo o α - pineno e o β -pineno os componentes principais, podendo conter limoneno e careno, dependendo da espécie da qual foi extraída e da região na qual foi realizado o cultivo. A produção anual do óleo de terebintina gira em torno de 330.000 ton/ano, sendo a maior parte proveniente da indústria de celulose.²⁹ Os pinenos contidos neste óleo são utilizados como solventes para extrações de compostos bioativos.³⁰ Partindo da destilação do óleo de terebintina, pode ser extraído o dipenteno, constituído essencialmente de *d*- e *l*-limoneno e seus isômeros.³¹ O *d*-limoneno é obtido também como co-produto da indústria de cítricos, com uma produção de aproximadamente 30.000 ton/ano.²⁵ As estruturas químicas dos monoterpênicos que compõem o óleo de terebintina e dipenteno estão representadas na Figura 3.

No contexto de reações químicas, o óleo de terebintina e o dipenteno possuem limitações quando utilizados como

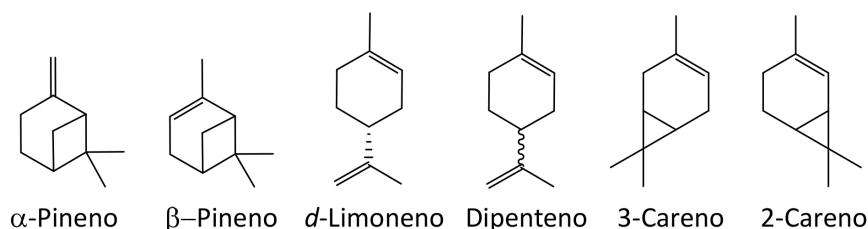


Figura 3. Monoterpenos presentes no óleo de terebintina e dipenteno

solvente, pois as insaturações presentes em sua estrutura podem reagir com componentes do meio. Por exemplo, caso sejam utilizados na metátese de olefinas ou hidroformilação, as ligações duplas do solvente podem ser transformadas em produtos indesejados. Na literatura, há inúmeros trabalhos envolvendo os pinenos e *p*-mentadienos nas reações citadas. Dessa forma, são necessárias modificações na estrutura química desses compostos, eliminando ou reduzindo sua reatividade para que eles sejam utilizados como solventes. Ainda assim, o limoneno e o α -pineno já foram utilizados como solventes para reações de polimerização por metátese de abertura de anel e polimerização por metalocenos, esterificação e amidação.³²⁻³⁴

3.2.3. γ -Valerolactona (GVL)

A γ -valerolactona (GVL) é um líquido incolor, inflamável, solúvel em água e estável à temperatura ambiente, mesmo na presença de água e oxigênio, e biodegradável que pode ser utilizado como combustível ou solvente biorrenovável, além de ser uma molécula plataforma para obtenção de outros compostos.³⁵ Industrialmente, em razão do seu cheiro adocicado, é utilizada como aditivo na indústria alimentícia e como ingrediente na perfumaria.³⁵ Além disso, se mostrou um potencial aditivo para combustíveis, auxiliando na redução de emissão de monóxido de carbono após a combustão.³⁶

Apesar de ser encontrada em algumas frutas, ela pode ser obtida sinteticamente. A matéria-prima lignocelulósica é uma opção para a obtenção desse produto. Primeiramente devem ser obtidos monossacarídeos por meio da

hidrólise enzimática. Na sequência são produzidos o hidroximetilfurfural (HMF) e o ácido levulínico (AL) como intermediários. O ácido então é cataliticamente hidrogenado produzindo o ácido 4-hidroxicarboxílico (4-HVA), o qual sofre uma esterificação intramolecular promovendo o fechamento do anel, sendo esse o caminho comumente utilizado para a produção da γ -valerolactona (GVL), rota apresentada na Figura 4.³⁶

A GVL tem se mostrado uma molécula versátil e promissora: ao passo que é estável para ser utilizada como solvente em muitas aplicações, é suficientemente reativa para a produção de outros compostos, como o buteno e ácido valérico.³⁷ Seu potencial uso como solvente verde tem sido alvo de diversos estudos na literatura, sendo citado como um solvente verde substituto para solventes comuns como a *N*-metilpirrolidona e a acetona. Apesar de ser inflamável, ainda é considerada segura por ter baixa pressão de vapor mesmo em temperaturas mais elevadas.³⁵ Uma propriedade interessante da GVL como solvente é que polímeros naturais, por exemplo a celulose, são solúveis na presença de ácidos.³⁸ Ainda assim, segundo o guia da GSK, a GVL é classificada como um solvente intermediário em nível de sustentabilidade, tendo como maior complicador seu alto ponto de ebulição de 207 °C,¹³ além de existirem poucos dados em relação à sua toxicidade e biodegradabilidade.³⁵

A GVL já foi utilizada como solvente para produção de moléculas-plataforma como ácido levulínico e o hidroximetilfurfural, as quais são precursoras na síntese da GVL, e até mesmo da própria GVL, apresentado na Figura 5.³⁹

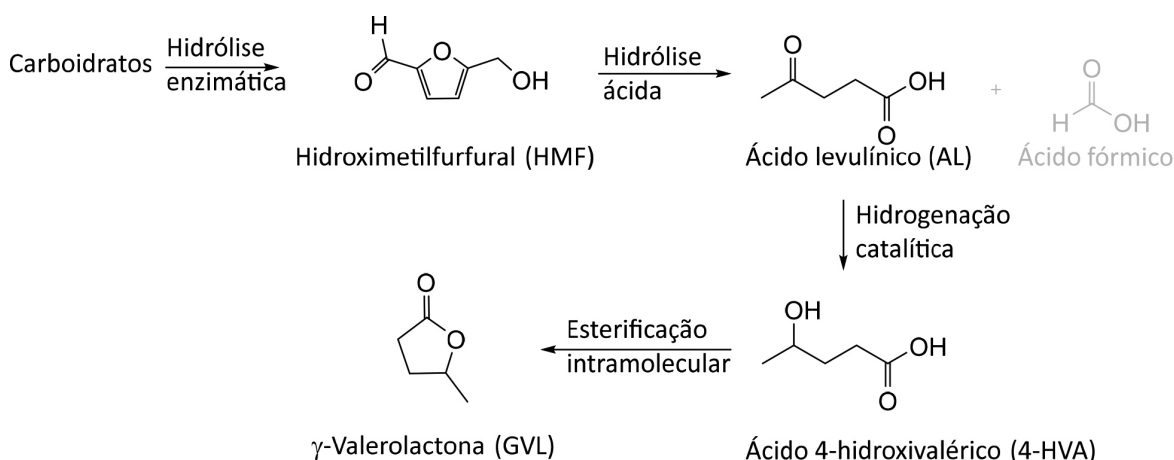


Figura 4. Rota de produção da γ -valerolactona a partir de carboidratos

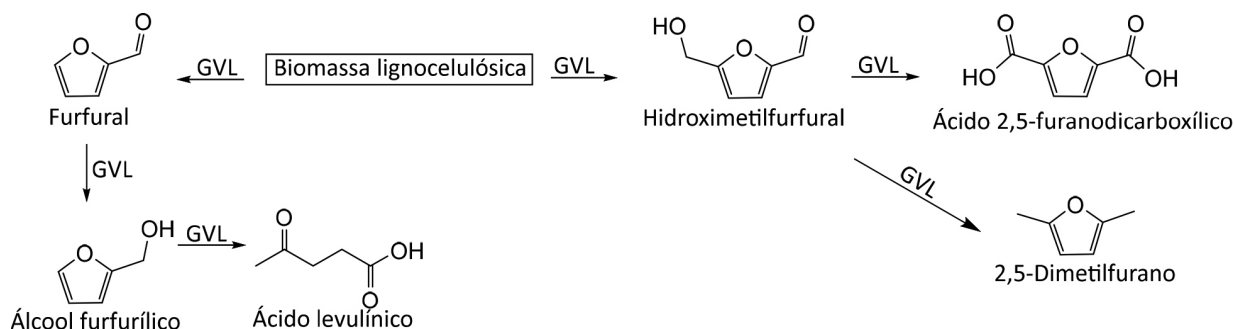


Figura 5. Produtos obtidos utilizando a γ -valerolactona como solvente

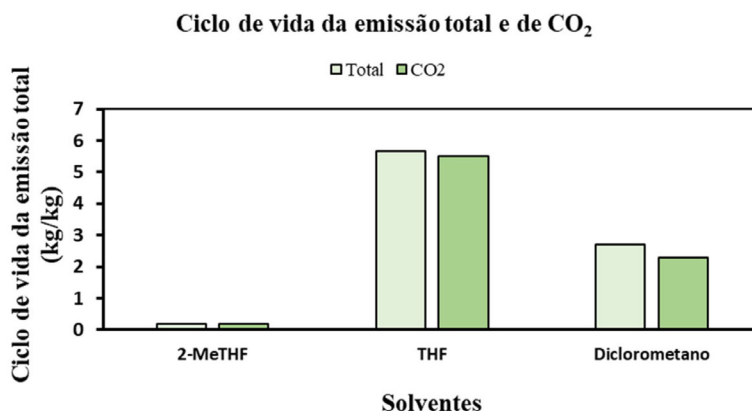


Figura 6. Ciclo de vida de emissão total e de CO₂ (Adaptado de 42)

Mesmo se mostrando um solvente promissor na síntese de diferentes classes de substâncias, seu uso na indústria ainda é limitado devido aos custos elevados para sua produção. É possível que nos próximos anos haja uma mudança nesse cenário, visto que recentemente a síntese do ácido levulinico foi aprimorada, podendo tornar esse processo menos oneroso.³⁵

3.2.4. 2-Metil-Tetrahidrofurano (2-MeTHF)

O 2-metil-tetrahidrofurano (2-MeTHF) é um líquido que apresenta baixa solubilidade em água, baixo ponto de ebulição e é estável à temperatura ambiente e pode ser obtido de fontes renováveis. Foi proposto inicialmente como um biocombustível, todavia tem sido usado como um solvente substituto ao tetrahidrofurano (THF) por apresentar menor volatilidade.¹² Ademais, apresenta menor toxicidade, permitindo sua utilização como solvente na produção de fármacos.⁴⁰

É um solvente considerado como intermediário pelo guia de sustentabilidade da GSK e problemático pela classificação da CHEM21, apresentando alta inflamabilidade e problemas relacionados ao tratamento de resíduos.^{13,41} Porém, quando comparado ao THF, diclorometano e *t*-butil-metil-éter, durante o seu ciclo de vida o 2-MeTHF gera emissão de CO₂ muito inferior aos demais (Figura 6).¹² A divergência nas propriedades e efeitos do 2-MeTHF dificulta a sua classificação como solvente sustentável.

Assim como a GVL, o 2-MeTHF pode ser obtido por meio da biomassa lignocelulósica, principalmente espigas

de milho e bagaços.⁴³ Por meio de hidrólise ácida da celulose e hemicelulose é gerado o furfural, que passa por reações de hidrogenação, gerando o 2-metil-furano e, por fim, o 2-MeTHF, cuja rota de produção está detalhada na Figura 7.

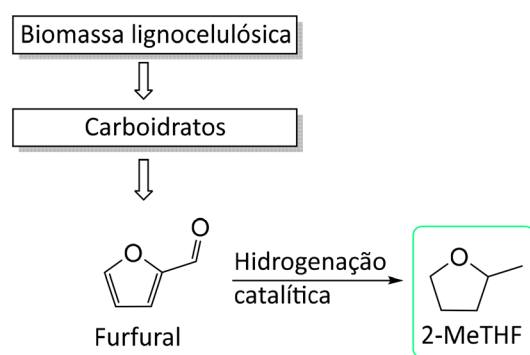


Figura 7. Rota de produção do 2-metil-tetrahidrofurano a partir da biomassa

Em condições básicas e ácidas comumente utilizadas em reações químicas, o 2-MeTHF demonstra ser estável, tendo o anel clivado apenas em altas concentrações de HCl ou ácidos de Lewis mais fortes. Ainda assim, o THF apresenta estabilidade muito menor nas mesmas condições, garantindo vantagens para o uso do 2-MeTHF. Na ausência de estabilizantes, o 2-MeTHF pode também formar peróxidos na presença de oxigênio.⁴³

Dados da literatura mostram a utilização do 2-MeTHF como solvente em reações de acoplamento Suzuki-Miyaura

utilizando catalisadores de paládio. A reação com o solvente biorrenovável se mostrou mais eficiente em termos de rendimento quando comparado com reações utilizando acetona, tolueno, THF e DMF, por exemplo.⁴⁴ Por ser um solvente pouco miscível em água, sua obtenção na forma anidra é facilitada, garantindo a alta estabilidade de complexos organometálicos solubilizados em 2-MeTHF e, por ser uma base de Lewis, auxilia na modulação desses complexos.^{45,46} A presença do grupo metil em sua estrutura aumenta sua estabilidade frente a bases fortes, como organolítios, quando comparado ao THF e é descrito seu uso como solvente em reações de Grignard e reações de proteção utilizando metil lítio em baixas temperaturas sem apresentar degradação do solvente.⁴⁶

3.2.5. Biobutanol

O n-butanol é um álcool normalmente produzido por meio de matéria-prima petroquímica e, em relação ao etanol, possui menor solubilidade em água, menor inflamabilidade e é menos corrosivo, o que o torna um solvente industrialmente atrativo.⁴⁷ É muito utilizado como solvente para tintas e vernizes e na produção de borracha.^{48,49}

O n-butanol (biobutanol) pode ser também produzido por via fermentativa de carboidratos em um processo conhecido como fermentação acetona-butanol-etanol (ABE), no qual são produzidos os três solventes derivados de açúcares e amido obtidos do milho, beterraba, cana, batata, etc.⁴⁹ Apesar de haver uma competição com a indústria alimentícia, este processo produz o n-butanol com boa eficiência.⁵⁰ Entretanto, as matérias-primas têm preço elevado e podem impactar em 60% do custo do processo total. Portanto, é desejável a utilização de uma biomassa

mais barata, por exemplo, a lignocelulósica.⁴⁸ A utilização da biomassa lignocelulósica remove a competição com a indústria de alimentos, além de ser mais abundante. Contudo, os açúcares necessários para a fermentação são mais difíceis de serem obtidos e alguns compostos presentes na matéria hidrolisada podem inibir biologicamente a síntese do biobutanol, sendo necessários tratamentos da matéria-prima e estudos das cepas utilizadas.⁵⁰

3.2.6. Bioetanol

O etanol é um solvente orgânico polar e inflamável muito comum no cotidiano, utilizado como combustível, esterilizante e presente em bebidas, como vinhos e cerveja. Quando é produzido por rotas biológicas, é comumente chamado de bioetanol, que atualmente é um dos maiores produtos derivados da indústria de biotecnologia, sendo um substituinte biorrenovável para combustíveis fósseis e também usado como aditivo em gasolina.^{51,52}

O bioetanol pode ser dividido, em um primeiro momento, em duas categorias: i) bioetanol de primeira geração (1G): produzido pela fermentação dos açúcares presentes, principalmente, no milho e na cana-de-açúcar, por meio de leveduras, sendo o etanol obtido utilizando a cana-de-açúcar o que possui menor custo de produção. ii) bioetanol de segunda geração (2G): produzido utilizando biomassa lignocelulósica, na qual a celulose e a lignina produzem açúcares fermentáveis após serem submetidas a processos enzimáticos.

De acordo com o balanço de energia relacionado à produção do bioetanol de primeira geração, percebe-se que a sua obtenção é muito mais vantajosa utilizando a cana-de-açúcar como matéria-prima e, conseqüentemente, o Brasil é

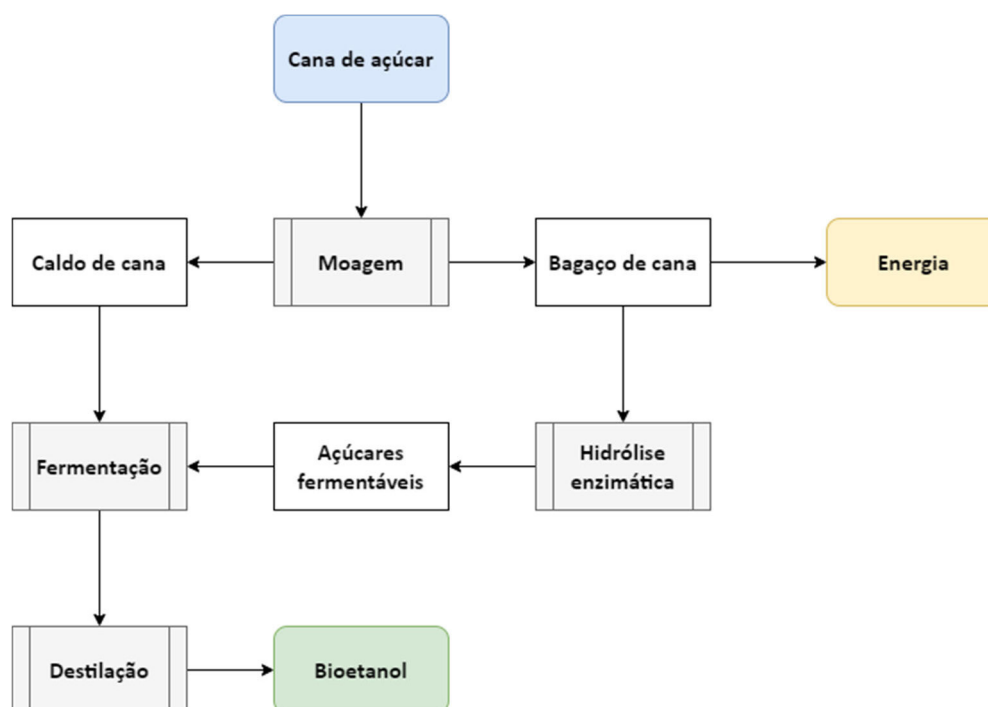


Figura 8. Fluxograma da produção do bioetanol

o país que mais se beneficia por ter uma produção de cana mais abundante (Tabela 1).

Tabela 1. Balanço de energia com a produção de etanol

Matérias-primas	Energia renovável/energia fóssil usada
Etanol de cana (Brasil)	8,9
Etanol de sorgo sacarino (África)	4,0
Etanol de beterraba (Alemanha)	2,0
Etanol de trigo (Europa)	2,0
Etanol de milho (EUA)	1,3
Etanol de mandioca	1,0

Fonte: referência 53

O desenvolvimento da tecnologia para produção do bioetanol de segunda geração tornou o processo ainda mais eficiente. No caso da cana, o caldo representa aproximadamente 30% do total; quando utilizado o bagaço e a palha, os ganhos relacionados ao processo aumentam em até 50%.⁵⁴ Deste ponto de vista, o bioetanol de segunda geração seria mais sustentável comparado à primeira geração, fazendo um melhor uso da massa total da matéria prima utilizada e gerando menos resíduos sólidos.⁵⁴ Entretanto, o bagaço e a palha podem ser utilizados como combustíveis para a produção de etanol de primeira geração e estudos detalhados devem ser feitos para saber o real saldo energético do etanol de segunda geração.

O bioetanol produzido possui uma concentração de aproximadamente 95% de etanol e 5% de água, sendo este o etanol hidratado, utilizado como combustível de automóveis.⁵⁶ A partir dele, pode ser produzido o etanol anidro, utilizado como aditivo de gasolina e muito utilizado como solvente ou co-solvente em extrações e reações. O etanol forma um azeótropo com a água, por esse motivo métodos de separação mais convencionais não são eficientes para remoção do percentual de água contido e, dessa forma são utilizadas outras técnicas para a produção do bioetanol anidro. A mais comum é a destilação azeotrópica, na

qual, em resumo, é adicionado um terceiro componente, usualmente o cicloexano, o qual forma um azeótropo com a água e permite a separação do álcool da mistura água-ciclohexano por destilação.⁵⁶

Segundo a avaliação de sustentabilidade proposta pelo guia da GSK, o etanol é um solvente considerado recomendável, sendo, inclusive, um dos melhores.¹³ Por ser um solvente orgânico polar, alguns compostos orgânicos são solúveis, assim como a água e alguns sais, possibilitando que uma variedade de reações sejam conduzidas nesse meio e, em algumas dessas reações, o etanol, além de solvente, atua como substrato, a título de exemplo as reações de etanolise e esterificações de ácidos carboxílicos.³

4. Solventes Inovadores

Nas últimas três décadas, ganharam importância certas classes de solventes até então pouco utilizadas, como os líquidos iônicos (LI), solventes eutéticos profundos (SEP) e fluidos supercríticos como o CO₂ supercrítico (scCO₂). Pela variedade de combinações que oferecem são por vezes tratados como solventes de *design* e por certas características de cada classe, têm sido tratados genericamente como solventes verdes. Sundmacher e colaboradores² analisaram a literatura disponível dessas classes de solvente sob aspectos de sustentabilidade (eficiência energética, potencial para aquecimento global, reciclabilidade, estabilidade, geração de resíduos, toxicidade, impacto ambiental holístico e custo). Apesar de reconhecerem a deficiência de dados sobre vários dos sistemas mencionados, fazem uma análise crítica sobre a sua sustentabilidade.² Aspectos básicos dessas classes de solventes e algumas aplicações de destaque serão apresentados a seguir.

4.1. Líquidos Iônicos

Líquidos iônicos (LI) são sais normalmente líquidos a temperaturas inferiores a 100 °C.^{2,57} Apresentam comumente

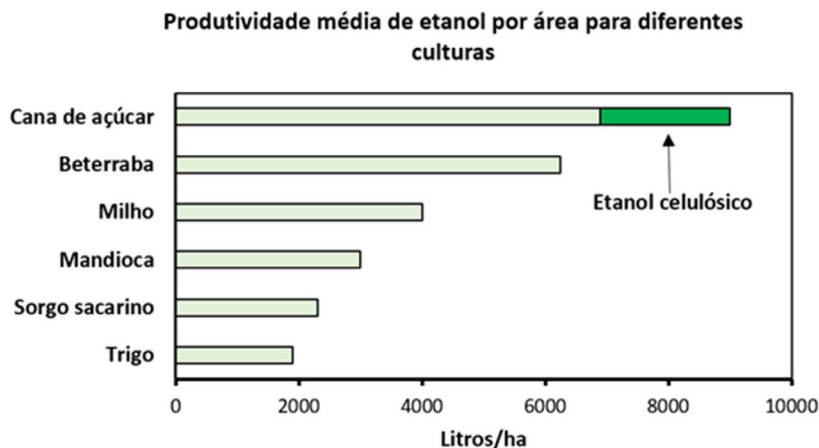


Figura 9. Rendimento da produção de etanol utilizando diferentes fontes de biomassa (Adaptado de 55)

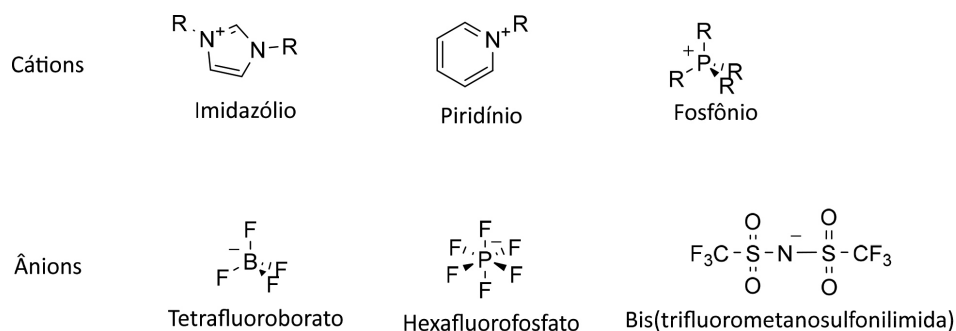


Figura 10. Cátions típicos de líquidos iônicos

boa estabilidade térmica e química, baixa pressão de vapor e baixa inflamabilidade, características desejáveis para solventes verdes. A baixa pressão de vapor contribui para a diminuição da contaminação por volatilidade, muito observada nos solventes orgânicos, entretanto esta característica não garante que todos os líquidos iônicos sejam seguros, pois alguns cátions e ânions podem ser tóxicos.⁵⁸ Os cátions típicos destes líquidos (Figura 10) são imidazólios, fosfônios, e piridínios, enquanto que os ânions típicos destes líquidos são haletos, tetrafluoroborato, hexafluorofosfato e bis(trifluorometanosulfonilimida).

A combinação de cátions e ânions oferece uma ampla gama de variação de propriedades para esses solventes e são considerados os primeiros solventes que podem ter suas propriedades planejadas. Enquanto há cerca de 600 solventes amplamente utilizados pela indústria, há mais de 1 milhão de possibilidades de líquidos iônicos, algumas centenas já disponibilizados comercialmente.⁵⁸

Vale destacar que os líquidos iônicos são capazes de dissolver polímeros como a celulose, cloreto de polivinila e poliestireno, que são insolúveis em solventes tradicionais,⁵⁹ o que faz com que sejam chamados de *super solvents*.⁶⁰ Uma aplicação muito promissora é a purificação da celulose, o polímero orgânico mais abundante da terra. Como a celulose é insolúvel em água e os líquidos iônicos mais comuns são solúveis em água, a celulose pode ser dissolvida e facilmente recuperada tratando-se a solução com solventes como água e etanol, remove-se o LI e recupera-se a celulose. Esse processo é tão atrativo que a BASF em parceria com a Universidade do Alabama detém uma patente para dissolver, regenerar e processar a celulose utilizando líquidos iônicos.⁶¹ De fato, empresas como a BASF, *Eastman Chemical Company*, IFP (*Institut Français du Pétrole*) e *Evonik* utilizam LI em processos industriais, seja em escala comercial ou piloto. A *Central Gas Company*, uma empresa japonesa, foi a primeira no mundo a utilizar os líquidos iônicos na reação de acoplamento de Sonogashira para produzir um intermediário farmacêutico.⁵⁸

A BASF destaca-se pela produção e pelo emprego de LI, possuindo um grande número de patentes na área. A tecnologia BASIL™ (*Biphasic Acid Scavenging utilising Ionic Liquids*) é uma das aplicações mais bem sucedidas com LI e foi anunciada publicamente em 2002.⁶² Esse processo que é praticado em escala multi-tonelada é

utilizado para a obtenção de alcóxifenilfosfinas, substâncias que são precursoras de fotoiniciadores utilizados em tintas de impressoras, fibras de vidro e revestimento de madeira. O mesmo veio a substituir o processo anterior, que utilizava trietilamina e o subproduto formado, o cloreto de trietilamônio, era de difícil separação, pois forma uma pasta densa insolúvel.⁵⁸ No processo desenvolvido pela BASF, o *N*-metilimidazol captura o ácido liberado formando o líquido iônico cloreto de *N*-imidazólio (ponto de fusão de 75 °C) *in situ* (Figura 11). Esse é considerado um líquido iônico inteligente, pois sua transformação na forma iônica ou reversão à forma neutra se dá apenas por meio de protonação ou desprotonação, respectivamente. O maior benefício deste processo é que a forma protonada é líquida e imiscível com solventes orgânicos, facilitando assim o processo de separação e permitindo a reciclagem do líquido iônico.⁶³ No final do processo, a fase superior é o produto puro, sem necessidade de etapas adicionais de purificação, e a fase inferior é o líquido iônico.⁶² Além das vantagens em termos de sustentabilidade, houve um grande ganho de produtividade, pois os reatores utilizados são menores, o rendimento passou de 50 para 98% e a produção temporal aumentou de 8 kg m³ h⁻¹ para 690.000 kg m³ h⁻¹.⁶¹

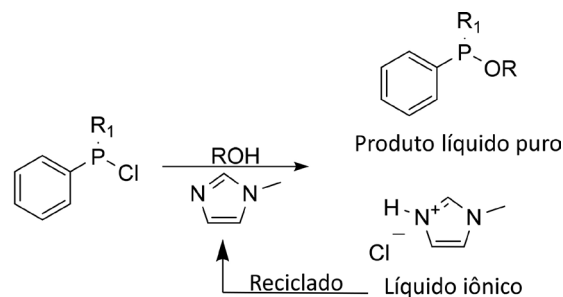


Figura 11. Processo BASIL

Em 2021, uma aplicação de larga escala foi anunciada pela *Chevron* e *Honeywell*: uma unidade de alquilação de nafta empregando líquidos iônicos.⁶⁰ A alquilação envolve a reação de isobutano com olefinas leves (buteno, propeno) para a obtenção de alcanos ramificados na faixa de gasolina (C7-C8). Convencionalmente, o processo é catalisado por um ácido (H₂SO₄ ou HF) em mais de 300 refinarias de petróleo no mundo com produção de dois milhões de barris de gasolina alquilada por dia.⁶⁰ Com a utilização de

um líquido iônico com propriedades fortemente ácidas, a quantidade necessária de catalisador é menor, devido à maior atividade, o rendimento e a qualidade do produto são significativamente superiores e os custos de operação são similares.⁶⁴

4.2. Solventes Eutéticos Profundos (SEP)

Solventes eutéticos profundos (SEP) são definidos como uma mistura de dois ou mais produtos químicos, cujo ponto de fusão é muito inferior ao dos componentes individuais.⁶⁵ Normalmente envolvem um composto iônico e um composto neutro que faça ligações de hidrogênio (exemplos: glicerol, fenol, ureia, etilenoglicol). Devido ao componente iônico, são considerados como uma nova classe de líquidos iônicos.⁶⁶ Por se tratar de uma combinação de dois componentes de diferentes características, também oferecem a possibilidade de amplas variações de propriedades como nos líquidos iônicos convencionais. SEP geralmente são pouco voláteis, apresentam boa estabilidade térmica e dissolvem a maior parte dos compostos orgânicos e inorgânicos.² Outra vantagem é que, como o preparo desses solventes se limita em misturar os componentes e, em alguns casos aquecer, sua produção é considerada eficiente do ponto de vista energético.² Adicionalmente, há muitos estudos mostrando que os SEP podem ser reciclados e reutilizados até seis vezes pela adição de água, filtração e posterior evaporação da água.^{67,68}

Muitos relatos afirmam que certos SEP são não-tóxicos, ambientalmente amigáveis e biodegradáveis.^{69,70} Entretanto, os dados disponíveis são apenas para alguns deles, indicando a necessidade de estudos adicionais com relação à toxicidade, pois há evidências que alguns SEP apresentam maior citotoxicidade do que a de seus componentes analisados individualmente.⁷¹ Por serem uma nova classe de solventes, os dados sobre estabilidade, custos e impactos holísticos para o meio ambiente são ainda escassos na literatura.²

Há vários SEP descritos na literatura, sendo que os mais comuns contêm substâncias que possam estabelecer ligação de hidrogênio entre eles. Um componente de destaque é o cloreto de colina, sólido à temperatura ambiente, mas que se liquefaz na presença de pequena quantidade de compostos como uréia, etilenoglicol, glicerol e outros, formando SEP.¹² Essas substâncias são de baixo custo e podem ser obtidas de fontes renováveis. A mistura entre o cloreto de colina e o glicerol traz a vantagem de formar uma mistura com viscosidade menor que a do glicerol, que é uma das limitações do seu uso como solvente.¹²

O cloreto de colina é utilizado como aditivo nutricional em cereais processados, alimentos para bebês⁷² e para várias espécies animais.⁷³ Isso significa que os efeitos toxicológicos e a ausência de danos mutagênicos foram bem investigados, sendo classificado como seguro pela agência americana *Food and Drug Administration* (FDA).^{72,74} A colina, nutriente essencial para humanos,

atua em funções biológicas vitais como precursor para a síntese da acetilcolina e fosfolípídeos.⁷⁴ Uma vantagem adicional desses sistemas que utilizam o cloreto de colina é o baixo custo.⁵⁸ Industrialmente, o cloreto de colina é obtido por meio da reação entre o óxido de etileno e cloreto de trimetilamônio (ou uma mistura de trimetilamina e cloreto de hidrogênio), como mostrado na Figura 12.

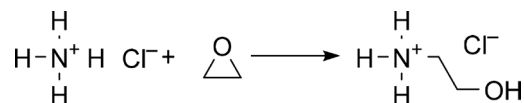


Figura 12. Esquema reacional para síntese do cloreto de colina

Além da colina, diversos cátions e ânions podem vir de fontes como carnes, ovos, óleos vegetais, amendoim, soja, entre outros. Geralmente são aminoácidos, ácidos carboxílicos e derivados da colina. A baixa toxicidade desses compostos desperta principalmente o interesse da indústria alimentícia.⁷⁴ Em adição, há diversos exemplos de aplicações para os SEP, tais como para deposição metálica, processamento de óxidos metálicos, dissolução de metais, extrações, sínteses e processos catalíticos.^{12,67}

Os SEP vêm sendo testados para utilização na indústria petrolífera para a remoção de impurezas como o dióxido de carbono de gás natural de baixa qualidade, visto que a presença do CO₂ diminui o potencial de aquecimento do mesmo. Os métodos empregados atualmente consistem na absorção física ou química deste gás. Os processos físicos são mais utilizados quando a pressão do gás é maior e utilizam solventes que despertam preocupações ambientais como o Selexol™ e o metanol.⁷⁵ Em um estudo comparativo, aspectos relacionados à pureza do metano, eficiência de energia e a exergia (capacidade de transformar a energia em trabalho) foram comparados para o solvente comercial Selexol™ e Relina™ (cloreto de colina com uréia) e Gliceline™ (cloreto de colina com glicerol) usados como adsorventes.⁷⁵ As plantas foram simuladas baseando-se na industrialmente utilizada para o Selexol™. Os resultados mostraram que a pureza do metano foi bastante similar para os três solventes, entretanto os SEP produziram um fluxo de CO₂ de maior pureza. Esses resultados indicam um potencial enorme para os SEP serem utilizados para a captura do dióxido de carbono, mesmo porque quando a planta estiver otimizada para as condições de utilização desses solventes os resultados tendem a ser superiores.

A empresa Scionix, fundada por Andrew P. Abbot, o primeiro pesquisador a descrever os SEP, atualmente roda em escala comercial (superior a uma tonelada por ano) um substituinte mais seguro ao ácido crômico, empregado em processos de cromagem. O cromo(VI) é muito tóxico, carcinogênico e em alguns países já enfrentam resistência legal para seu uso.⁷⁶ Além disso, a eletrodeposição é feita utilizando grandes volumes de soluções aquosas ácidas ou básicas.⁷⁶ No processo patenteado pela Scionix é utilizado um SEP formado pelo cloreto de colina e cloreto de cromo (III). Além do processo atender a vários princípios

da Química Verde, ainda há um aumento de eficiência de 15 para 90% na deposição do cromo. O grupo de pesquisa de Abbot descobriu que os metais podem ser eletroquimicamente dissolvidos utilizando-se uma pasta metálica e SEP. Essa propriedade permite que eles sejam utilizados na galvanoplastia, eletropolimento e como recobrimento para placas eletrolíticas.⁶⁴

Merece também destaque a possibilidade de utilizar os SEP para produzir plástico a partir de celulose, que devido à presença de fortes ligações de hidrogênio entre as cadeias, torna os processos de dissolução e plastificação complexo. Abbot e colaboradores descobriram que a adição de um sal quaternário de amônio leva à formação de um plástico flexível com propriedades similares aos plásticos derivados do petróleo. Além disso, foi demonstrado que esse plástico é reciclável e compostável.^{77,78}

4.3. Dióxido de Carbono Supercrítico como Solvente

Um fluido supercrítico é uma substância que se encontram acima do seu ponto crítico de temperatura e pressão. Nessas condições, a interface gás/líquido desaparece e o fluido apresenta-se em uma única fase, denominada de supercrítica.⁷⁹ Fluidos supercríticos apresentam algumas características dos gases e algumas dos líquidos, por exemplo, são compressíveis e com baixa viscosidade como um gás, mas podem dissolver certos compostos químicos como um líquido e têm difusão intermediária entre gases e líquidos.⁸⁰ A combinação entre a difusão e densidade intermediárias torna os fluidos supercríticos solventes muito melhores do que normalmente seria esperado.

Para que uma substância possa ser utilizada como fluido supercrítico é preciso que as condições de temperatura e pressão do ponto crítico sejam relativamente fáceis de serem atingidas. Como exemplos de substâncias com essas características, podem ser elencados o propano, o butano, o pentano, a água, o eteno, a amônia e o dióxido de carbono.⁸¹ Este último será melhor detalhado pois, além das vantagens descritas anteriormente, tem sido o que apresenta maiores vantagens do ponto de vista da sustentabilidade. Com respeito à segurança, o fato de ser não inflamável é positivo, entretanto, sendo mais pesado que o ar, pode se acumular em ambientes fechados levando ao risco de asfixia,⁸² perigo que pode ser facilmente contornado pelo monitoramento por detectores. Além disso, pode ser facilmente obtido de fontes renováveis e a recuperação dos solutos é muito simples.¹² Os produtos obtidos ao final de processos utilizando esse fluido supercrítico não contém solventes, visto que para a remoção do CO₂ supercrítico (scCO₂) ao final do processo, é necessária apenas a despressurização do sistema. Outra vantagem apresentada é que o gás pode ser recuperado e reciclado após nova pressurização, diminuindo os custos do processo com energia e aumentando a sustentabilidade.²

O CO₂ supercrítico (temperatura e pressão crítica desse gás é 31°C e 72,8 atm)¹² pode ser utilizado de diversas formas, como meio para reações, para precipitações, micronizações

e como fase móvel para cromatografia supercrítica. Suas propriedades podem ser ajustadas variando-se a temperatura, pressão e quantidade no sistema utilizado.

A extração de componentes químicos é o processo no qual os fluidos supercríticos ganharam maior destaque. A gama de substâncias que podem ser extraídas com scCO₂ é bastante ampla, incluindo lipídios, óleo, terpenos, terpenoides, carotenoides, fitoquímicos, glicosídeos e vitaminas,⁸³ muitas delas com alto valor agregado, sendo aplicado nas indústrias alimentícias, de aromas, cosméticos e bebidas.^{83,84} Uma das suas utilizações mais interessantes é como agente extrator na descafeinação do café.⁸⁵ Há plantas industriais em vários países do mundo como França, Canadá, Estados Unidos e a pioneira Alemanha. Vários solventes foram utilizados ao longo dos anos, como o diclorometano, resultando em inúmeras patentes, entretanto scCO₂ tem sido preferido em escalas comerciais.⁸⁶ Nesse processo, além do café descafeinado obtido a partir dos grãos de café, também é obtida a cafeína, um coproduto largamente utilizado nas indústrias de bebidas e farmacêutica, ou seja, não há formação de resíduos tóxicos e não são necessárias etapas adicionais de purificação.

A indústria têxtil também tem utilizado o CO₂ supercrítico como solvente para corantes no tingimento de tecidos. Comparada ao processo tradicional, essa inovação representa diversas vantagens como menor gasto de energia e maior rapidez, visto que não é necessário lavar o tecido após o tingimento, não há necessidade de tratamento de efluentes e o processo apresenta uma redução de custo de 50%, em relação ao tradicional.^{87,88} Ainda na indústria têxtil, pode também ser utilizado para lavagem a seco.⁸⁵

Outro exemplo interessante, alinhado com os princípios da Química Verde, é a sua utilização simultânea como solvente e grupo protetor para amina.⁵ Nas reações como a hidrogenação de nitrilas para formar aminas primárias observa-se como subproduto a amina secundária e amônia. A realização da reação em scCO₂ protege a amina primária pela formação temporária de ácido carbâmico como mostra a Figura 13.^{3,89,90}

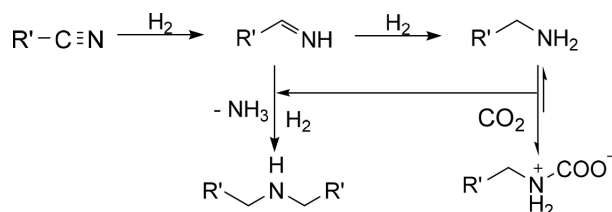


Figura 13. Efeito do scCO₂ como solvente e grupo protetor em hidrogenação de nitrilas

Esse efeito protetor de aminas levando à produção do intermediário carbâmico na presença de scCO₂ também foi observado em reações de metátese de fechamento de anel (RCM). Os catalisadores de Grubbs de 1ª geração são desativados na presença de grupos N-H, que, quando estão presentes, necessitam de solventes protonados ou grupos protetores para que a reação possa ser conduzida

com sucesso. Outra propriedade interessante desse fluido supercrítico, é que a variação da densidade pode alterar significativamente a seletividade da reação. Fürstner e colaboradores observaram que a competição entre a RCM e polimerização via metátese de dienos acíclicos (ADMET) é influenciada por essa variável, sendo que o aumento da densidade favorece a seletividade para os produtos de RCM.^{3,91}

Uma das desvantagens das novas tecnologias utilizando solventes supercríticos é a necessidade de altos investimentos para a montagem e manutenção das estruturas envolvendo alta pressão e a energia necessária para a pressurização do scCO₂. Entretanto, vários estudos¹² mostram que quando é analisado todo o ciclo de vida do produto, ou seja, do berço ao túmulo, este processo pode trazer inúmeras vantagens pois em muitos casos não são gerados resíduos tóxicos de solventes que precisariam ser destinados corretamente e/ou tratados. Também torna mais fácil a etapa de separação de produtos, que normalmente tem uma contribuição significativa para o custo do processo. Além disso, a pureza dos produtos obtidos por este processo tende a ser superior. Adicionalmente, devem ser consideradas ainda as vantagens devido a imposições regulatórias, já que em vários países do mundo os solventes orgânicos vêm sofrendo restrições de uso.⁸⁵

5. Conclusões

Solventes têm uma contribuição significativa para a sustentabilidade dos processos químicos. Pode-se perceber em discussões correntes, sobretudo entre não-especialistas, que não há uma divisão clara entre os termos química verde, química sustentável e química baseada em insumos renováveis. Na parte introdutória, esperou-se ter contribuído para a distinção entre os termos. Alguns solventes biorrenováveis de relevância para o Brasil foram discutidos, levando-se em conta seus prós e contras em termos de sustentabilidade. Finalmente, alguns solventes de “design”, normalmente tratados como sustentáveis, foram brevemente apresentados e exemplos de aplicações industriais relevantes foram citados.

Agradecimentos

O presente trabalho foi realizado com apoio da FAPEMIG (bolsa RGP), CNPq (Bolsa ENdS) e CAPES (Código de Financiamento 001- Portal Periódicos).

Referências Bibliográficas

1. Garbelotto, P.; *Solventes industriais* Blucher: São Paulo, 2007.
2. Hessel, V.; Tran, N. N.; Asrami, M. R.; Tran, Q. D.; Van Duc Long, N.; Escribà-Gelonch, M.; Tejada, J. O.; Linke, S.; Sundmacher, K.; Sustainability of green solvents – review and perspective. *Green Chemistry* **2022**, *24*, 410. [Crossref]
3. Dyson, P. J.; Jessop, P. G.; Solvent effects in catalysis: Rational improvements of catalysts: Via manipulation of solvent interactions. *Catalysis Science and Technology* **2016**, *6*, 3302. [Crossref]
4. Anastas, P. T.; Warner, J. C.; *Green Chemistry: Theory and Practice* Oxford University Press: Oxford, 1998.
5. Erythropel, H. C.; Zimmerman, J. B.; De Winter, T. M.; Petitjean, L.; Melnikov, F.; Lam, C. H.; Lounsbury, A. W.; Mellor, K. E.; Janković, N. Z.; Tu, Q.; Pincus, L. N.; Falinski, M. M.; Shi, W.; Coish, P.; Plata, D. L.; Anastas, P. T.; The Green ChemisTREE: 20 years after taking root with the 12 principles. *Green Chemistry* **2018**, *20*, 1929. [Crossref]
6. Marion, P.; Bernela, B.; Piccirilli, A.; Estrine, B.; Patouillard, N.; Guilbot, J.; Jérôme, F.; Sustainable chemistry: How to produce better and more from less? *Green Chemistry* **2017**, *19*, 4973. [Crossref]
7. Horváth, I. T.; Introduction: Sustainable Chemistry. *Chemical Reviews* **2018**, *118*, 369. [Crossref] [PubMed]
8. Vennestrøm, P. N. R.; Osmundsen, C. M.; Christensen, C. H.; Taarning, E.; Beyond petrochemicals: The renewable chemicals industry. *Angewandte Chemie - International Edition* **2011**, *50*, 10502. [Crossref]
9. Klöpffer, W.; Life-Cycle based methods for sustainable product development. *The International Journal of Life Cycle Assessment* **2003**, *8*, 157. [Crossref]
10. Jimenez-Gonzalez, C.; Life cycle considerations of solvents. *Current Opinion in Green and Sustainable Chemistry* **2019**, *18*, 66. [Crossref]
11. Jiménez-González, C.; Curzons, A. D.; Constable, D. J. C.; Cunningham, V. L.; Cradle-to-Gate Life Cycle Inventory and Assessment of Pharmaceutical Compounds. *International Journal of Life Cycle Assessment* **2004**, *9*, 114. [Crossref]
12. Clarke, C. J.; Tu, W. C.; Levers, O.; Bröhl, A.; Hallett, J. P.; Green and Sustainable Solvents in Chemical Processes. *Chemical Reviews* **2018**, *118*, 747. [Crossref] [PubMed]
13. Alder, C. M.; Hayler, J. D.; Henderson, R. K.; Redman, A. M.; Shukla, L.; Shuster, L. E.; Sneddon, H. F.; Updating and further expanding GSK's solvent sustainability guide. *Green Chemistry* **2016**, *18*, 3879. [Crossref]
14. Gu, Y.; Jérôme, F.; Bio-based solvents: an emerging generation of fluids for the design of eco-efficient processes in catalysis and organic chemistry. *Chemical Society Reviews* **2013**, *42*, 9550. [Crossref] [PubMed]
15. Clark, J. H.; Farmer, T. J.; Hunt, A. J.; Sherwood, J.; Opportunities for bio-based solvents created as petrochemical and fuel products transition towards renewable resources. *International Journal of Molecular Sciences* **2015**, *16*, 17101. [Crossref] [PubMed]
16. Lenardão, E. J.; Manke Barcellos, A.; Penteado, F.; Alves, D.; Perin, G.; Glycerol as a Solvent in Organic Synthesis. *Revista Virtual de Química* **2017**, *9*, 192. [Crossref]
17. Umpierre, A. P.; Machado, F.; Glycerchemistry and Glycerol Valorization. *Revista Virtual de Química* **2013**, *5*, 106. [Crossref]
18. Díaz-Álvarez, A. E.; Francos, J.; Lastra-Barreira, B.; Crochet, P.; Cadierno, V.; Glycerol and derived solvents: new sustainable

- reaction media for organic synthesis. *Chemical Communications* **2011**, *47*, 6208. [[Crossref](#)]
19. García, J. I.; García-Marín, H.; Pires, E.; Glycerol based solvents: synthesis, properties and applications. *Green Chemistry* **2014**, *16*, 1007. [[Crossref](#)]
 20. Ying, A.; Zhang, Q.; Li, H.; Shen, G.; Gong, W.; He, M.; An environmentally benign protocol: catalyst-free Michael addition of aromatic amines to α,β -unsaturated ketones in glycerol. *Research on Chemical Intermediates* **2013**, *39*, 517. [[Crossref](#)]
 21. Kumar, A.; Kumar, M.; Gupta, M. K.; Gupta, L. P.; A catalyst-free C–H hydroarylation of coumarin derived ortho-quinone methide (o-QM) with electron rich arenes in glycerol. *RSC Advances* **2012**, *2*, 8277. [[Crossref](#)]
 22. Bakhrou, N.; Lamaty, F.; Martinez, J.; Colacino, E.; Ring-closing metathesis in glycerol under microwave activation. *Tetrahedron Letters* **2010**, *51*, 3935. [[Crossref](#)]
 23. Cravotto, G.; Orio, L.; Gaudino, E. C.; Martina, K.; Tavor, D.; Wolfson, A.; Efficient Synthetic Protocols in Glycerol under Heterogeneous Catalysis. *ChemSusChem* **2011**, *4*, 1130. [[Crossref](#)] [[PubMed](#)]
 24. Sell, C. S.; *A Fragrant Introduction to Terpenoid Chemistry* Royal Society of Chemistry: Cambridge, 2003.
 25. Tibbetts, J. D.; Bull, S. D.; *p*-Menthadienes as Biorenewable Feedstocks for a Monoterpene-Based Biorefinery. *Advanced Sustainable Systems* **2021**, *5*, 2000292. [[Crossref](#)]
 26. de Oliveira, M. P.; Delolo, F. G.; Villarreal, J. A. A.; dos Santos, E. N.; Gusevskaya, E. V.; Hydroformylation and one-pot hydroformylation/epoxy ring cleavage of limonene oxide: A sustainable access to biomass-based multi-functional fragrances. *Applied Catalysis A: General* **2021**, *616*, 118082. [[Crossref](#)]
 27. de Camargo Faria, A.; Oliveira, K. C. B.; Monteiro, A. C.; dos Santos, E. N.; Gusevskaya, E. V.; New scents using eco-friendly solvents: Oxo synthesis of aldehydes from caryophyllane sesquiterpenes. *Catalysis Today* **2020**, *344*, 24. [[Crossref](#)]
 28. Faria, A. de C.; de Oliveira, M. P.; Monteiro, A. C.; Mota, R. L. V.; Oliveira, K. C. B.; Santos, E. N. dos; Gusevskaya, E. V.; Hydroformylation of recalcitrating biorenewable compounds containing trisubstituted double bonds. *Applied Catalysis A: General* **2020**, *591*, 117406. [[Crossref](#)]
 29. Schwab, W.; Fuchs, C.; Huang, F.; Transformation of terpenes into fine chemicals. *European Journal of Lipid Science and Technology* **2013**, *115*, 3. [[Crossref](#)]
 30. Boutekedjiret, C.; Vian, M. A.; Chemat, F.; Em 2014.
 31. Erasto, P.; Viljoen, A. M.; Limonene - A Review: Biosynthetic, Ecological and Pharmacological Relevance. **2008**, *3*, 1193. [[Crossref](#)]
 32. Clark, J. H.; Macquarrie, D. J.; Sherwood, J.; A quantitative comparison between conventional and bio-derived solvents from citrus waste in esterification and amidation kinetic studies. *Green Chemistry* **2012**, *14*, 90. [[Crossref](#)]
 33. Mathers, R. T.; Damodaran, K.; Renewable chain transfer agents for metallocene polymerizations: The effects of chiral monoterpenes on the polyolefin molecular weight and isotacticity. *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry* **2007**, *45*, 3150. [[Crossref](#)] [[PubMed](#)]
 34. Mathers, R. T.; McMahon, K. C.; Damodaran, K.; Retarides, C. J.; Kelley, D. J.; Ring-opening metathesis polymerizations in D-limonene: A renewable polymerization solvent and chain transfer agent for the synthesis of alkene macromonomers. *Macromolecules* **2006**, *39*, 8982. [[Crossref](#)]
 35. Kerkele, F.; Markiewicz, M.; Stolte, S.; Müller, E.; Kunz, W.; The green platform molecule gamma-valerolactone – ecotoxicity, biodegradability, solvent properties, and potential applications. *Green Chemistry* **2021**, *23*, 2962. [[Crossref](#)]
 36. Qi, L.; Mui, Y. F.; Lo, S. W.; Lui, M. Y.; Akiem, G. R.; Horváth, I. T.; Catalytic Conversion of Fructose, Glucose, and Sucrose to 5-(Hydroxymethyl)furfural and Levulinic and Formic Acids in γ -Valerolactone As a Green Solvent. *ACS Catalysis* **2014**, *4*, 1470. [[Crossref](#)]
 37. Alonso, D. M.; Wettstein, S. G.; Dumesic, J. A.; Gamma-valerolactone, a sustainable platform molecule derived from lignocellulosic biomass. *Green Chemistry* **2013**, *15*, 584. [[Crossref](#)]
 38. Alonso, D. M.; Gallo, J. M. R.; Mellmer, M. A.; Wettstein, S. G.; Dumesic, J. A.; Direct conversion of cellulose to levulinic acid and gamma-valerolactone using solid acid catalysts. *Catalysis Science and Technology* **2013**, *3*, 927. [[Crossref](#)]
 39. Qi, L.; Horváth, I. T.; Catalytic Conversion of Fructose to γ -Valerolactone in γ -Valerolactone. *ACS Catalysis* **2012**, *2*, 2247. [[Crossref](#)]
 40. Antonucci, V.; Coleman, J.; Ferry, J. B.; Johnson, N.; Mathe, M.; Scott, J. P.; Xu, J.; Toxicological assessment of 2-methyltetrahydrofuran and cyclopentyl methyl ether in support of their use in pharmaceutical chemical process development. *Organic Process Research and Development* **2011**, *15*, 939. [[Crossref](#)]
 41. Prat, D.; Wells, A.; Hayler, J.; Sneddon, H.; McElroy, C. R.; Abou-Shehata, S.; Dunn, P. J.; CHEM21 selection guide of classical- and less classical-solvents. *Green Chemistry* **2015**, *18*, 288. [[Crossref](#)]
 42. Slater, C. S.; Savelski, M. J.; Hitchcock, D.; Cavanagh, E. J.; Environmental analysis of the life cycle emissions of 2-methyl tetrahydrofuran solvent manufactured from renewable resources. *Journal of Environmental Science and Health, Part A* **2016**, *51*, 487. [[Crossref](#)] [[PubMed](#)]
 43. Aycock, D. F.; Solvent applications of 2-methyltetrahydrofuran in organometallic and biphasic reactions. *Organic Process Research and Development* **2007**, *11*, 156. [[Crossref](#)]
 44. Mondal, M.; Bora, U.; Eco-friendly Suzuki–Miyaura coupling of arylboronic acids to aromatic ketones catalyzed by the oxime-palladacycle in biosolvent 2-MeTHF. *New Journal of Chemistry* **2016**, *40*, 3119. [[Crossref](#)]
 45. Monticelli, S.; Castoldi, L.; Murgia, I.; Senatore, R.; Mazzeo, E.; Wackerlig, J.; Urban, E.; Langer, T.; Pace, V.; Recent advancements on the use of 2-methyltetrahydrofuran in organometallic chemistry. *Monatshfte für Chemie - Chemical Monthly* **2017**, *148*, 37. [[Crossref](#)]
 46. Pace, V.; Hoyos, P.; Castoldi, L.; Domínguez de María, P.; Alcántara, A. R.; 2-Methyltetrahydrofuran (2-MeTHF): A Biomass-Derived Solvent with Broad Application in Organic Chemistry. *ChemSusChem* **2012**, *5*, 1369. [[Crossref](#)] [[PubMed](#)]

47. Wang, J.; Yang, X.; Chen, C.-C.; Yang, S.-T.; Engineering clostridia for butanol production from biorenewable resources: from cells to process integration. *Current Opinion in Chemical Engineering* **2014**, *6*, 43. [[Crossref](#)]
48. Kumar, M.; Gayen, K.; Developments in biobutanol production: New insights. *Applied Energy* **2011**, *88*, 1999. [[Crossref](#)]
49. Green, E. M.; Fermentative production of butanol—the industrial perspective. *Current Opinion in Biotechnology* **2011**, *22*, 337. [[Crossref](#)] [[PubMed](#)]
50. Jang, Y.-S.; Malaviya, A.; Cho, C.; Lee, J.; Lee, S. Y.; Butanol production from renewable biomass by clostridia. *Bioresource Technology* **2012**, *123*, 653. [[Crossref](#)] [[PubMed](#)]
51. Gray, K. A.; Zhao, L.; Emptage, M.; Bioethanol. *Current Opinion in Chemical Biology* **2006**, *10*, 141. [[Crossref](#)] [[PubMed](#)]
52. Basso, T. O.; de Kok, S.; Dario, M.; do Espirito-Santo, J. C. A.; Müller, G.; Schlögl, P. S.; Silva, C. P.; Tonso, A.; Daran, J. M.; Gombert, A. K.; van Maris, A. J. A.; Pronk, J. T.; Stambuk, B. U.; Engineering topology and kinetics of sucrose metabolism in *Saccharomyces cerevisiae* for improved ethanol yield. *Metabolic Engineering* **2011**, *13*, 694. [[Crossref](#)] [[PubMed](#)]
53. Macedo, I. C.; Situação atual e perspectivas do etanol. *Estudos Avançados* **2007**, *21*, 157. [[Crossref](#)]
54. Brassolatti, T. Z. F.; Hespanhol, P. A.; Costa, M. A. B.; Brassolatti, M.; Etanol de Primeira e Segunda Geração. *Revista Interdisciplinar de Tecnologias e Educação [RInTE] – CNPq ARC* **2015**, 2447.
55. BNDES; Bioetanol de cana-de-açúcar: energia para o desenvolvimento sustentável. **2008**, 316.
56. Kiss, A. A.; Suszwalak, D. J. P. C.; Enhanced bioethanol dehydration by extractive and azeotropic distillation in dividing-wall columns. *Separation and Purification Technology* **2012**, *86*, 70. [[Crossref](#)]
57. Ohno, H.; *Electrochemical Aspects of Ionic Liquids* 2005.
58. Plechkova, N. V.; Seddon, K. R.; Applications of ionic liquids in the chemical industry. *Chemical Society Reviews* **2008**, *37*, 123. [[Crossref](#)]
59. Hulsbosch, J.; De Vos, D. E.; Binnemans, K.; Ameloot, R.; Biobased Ionic Liquids: Solvents for a Green Processing Industry? *ACS Sustainable Chemistry and Engineering* **2016**, *4*, 2917. [[Crossref](#)]
60. Shiflett, M. B.; *Commercial Applications of Ionic Liquids* Springer, 2020.
61. Gutowski, K. E.; Industrial uses and applications of ionic liquids. *Physical Sciences Reviews* **2018**, *3*, 1. [[Crossref](#)]
62. Maase, M.; Massonne, K.; Biphasic acid scavenging utilizing ionic liquids: The first commercial process with ionic liquids. *ACS Symposium Series* **2005**, *902*, 126. [[Crossref](#)]
63. Freemantle, M.; BASF's Smart Ionic Liquid. *Chemical & Engineering News* **2003**, *81*, 9. [[Crossref](#)]
64. Greer, A. J.; Jacquemin, J.; Hardacre, C.; *Industrial Applications of Ionic Liquids* 2020.
65. Abbott, A. P.; Capper, G.; Davies, D. L.; Rasheed, R. K.; Tambyrajah, V.; Novel solvent properties of choline chloride/urea mixtures. Electronic supplementary information (ESI) available: spectroscopic data. *Chemical Communications* **2003**, 70. [[Crossref](#)] [[Link](#)]
66. Abbott, A. P.; Capper, G.; Davies, D. L.; Rasheed, R. K.; Tambyrajah, V.; Novel solvent properties of choline chloride/urea mixtures. *Chemical Communications* **2003**, 70. [[Crossref](#)] [[PubMed](#)]
67. Di Gioia, M. L.; Nardi, M.; Costanzo, P.; De Nino, A.; Maiuolo, L.; Oliverio, M.; Procopio, A.; Biorenewable deep eutectic solvent for selective and scalable conversion of furfural into cyclopentenone derivatives. *Molecules* **2018**, *23*. [[Crossref](#)] [[PubMed](#)]
68. Cui, Y.; Li, C.; Bao, M.; Deep eutectic solvents (DESs) as powerful and recyclable catalysts and solvents for the synthesis of 3,4-dihydropyrimidin-2(1H)-ones/thiones. *Green Processing and Synthesis* **2019**, *8*, 568. [[Crossref](#)]
69. Abbott, A. P.; Boothby, D.; Capper, G.; Davies, D. L.; Rasheed, R. K.; Deep Eutectic Solvents formed between choline chloride and carboxylic acids: Versatile alternatives to ionic liquids. *Journal of the American Chemical Society* **2004**, *126*, 9142. [[Crossref](#)]
70. Jhong, H. R.; Wong, D. S. H.; Wan, C. C.; Wang, Y. Y.; Wei, T. C.; A novel deep eutectic solvent-based ionic liquid used as electrolyte for dye-sensitized solar cells. *Electrochemistry Communications* **2009**, *11*, 209. [[Crossref](#)]
71. Hayyan, M.; Hashim, M. A.; Hayyan, A.; Al-Saadi, M. A.; AlNashef, I. M.; Mirghani, M. E. S.; Saheed, O. K.; Are deep eutectic solvents benign or toxic? *Chemosphere* **2013**, *90*, 2193. [[Crossref](#)] [[PubMed](#)]
72. Opinion, S.; Scientific Opinion on safety and efficacy of choline chloride as a feed additive for all animal species. *EFSA Journal* **2011**, *9*, 1. [[Crossref](#)]
73. Igwe, I.; Okonkwo, C.; Uzoukwu, U.; Onyenegecha, C.; The Effect of Choline Chloride on the Performance of Broiler Chickens. *Annual Research & Review in Biology* **2015**, *8*, 1. [[Crossref](#)]
74. Toledo Hijo, A. A. C.; Maximo, G. J.; Costa, M. C.; Batista, E. A. C.; Meirelles, A. J. A.; Applications of Ionic Liquids in the Food and Bioproducts Industries. *ACS Sustainable Chemistry and Engineering* **2016**, *4*, 5347. [[Crossref](#)]
75. Haghbakhsh, R.; Raeissi, S.; Deep eutectic solvents for CO₂ capture from natural gas by energy and exergy analyses. *Journal of Environmental Chemical Engineering* **2019**, *7*, 103411. [[Crossref](#)]
76. Smith, E. L.; Abbott, A. P.; Ryder, K. S.; Deep Eutectic Solvents (DESs) and Their Applications. *Chemical Reviews* **2014**, *114*, 11060. [[Crossref](#)] [[PubMed](#)]
77. Abbott, A. P.; Ballantyne, A. D.; Conde, J. P.; Ryder, K. S.; Wise, W. R.; Salt modified starch: Sustainable, recyclable plastics. *Green Chemistry* **2012**, *14*, 1302. [[Crossref](#)]
78. Abbott, A. P.; Palazuela Conde, J.; Davis, S. J.; Wise, W. R.; Starch as a replacement for urea-formaldehyde in medium density fibreboard. *Green Chemistry* **2012**, *14*, 3067. [[Crossref](#)]
79. Carrilho, E.; Tavares, M. C. H.; Lanças, F. M.; Fluidos supercríticos em química analítica. I. Cromatografia com fluido supercrítico: conceitos termodinâmicos. *Química Nova* **2001**, *24*, 509. [[Crossref](#)]
80. Maul, A. A.; Wasicky, R.; Bacchi, E. M.; Extração por fluido supercrítico. *Revista Brasileira de Farmacognosia* **1996**, *5*, 185. [[Crossref](#)]

81. Knox, D. E.; Solubilities in supercritical fluids. *Pure and Applied Chemistry* **2005**, *77*, 513. [[Crossref](#)]
82. HSE; Assessment of the major hazard potential of carbon dioxide (CO₂). *Health and Safety Executive* **2011**, 1. [[Link](#)]
83. Reverchon, E.; De Marco, I.; Supercritical fluid extraction and fractionation of natural matter. *Journal of Supercritical Fluids* **2006**, *38*, 146. [[Crossref](#)]
84. Herrero, M.; Mendiola, J. A.; Cifuentes, A.; Ibáñez, E.; Supercritical fluid extraction: Recent advances and applications. *Journal of Chromatography A* **2010**, *1217*, 2495. [[Crossref](#)] [[PubMed](#)]
85. Perrut, M.; Supercritical fluid applications: Industrial developments and economic issues. *Industrial and Engineering Chemistry Research* **2000**, *39*, 4531. [[Crossref](#)]
86. Peker, H.; Srinivasan, M. P.; Smith, J. M.; McCoy, B. J.; Caffeine extraction rates from coffee beans with supercritical carbon dioxide. *AIChE Journal* **1992**, *38*, 761. [[Crossref](#)]
87. Zheng, H.; Zhang, J.; Zheng, L.; Optimization of an ecofriendly dyeing process in an industrialized supercritical carbon dioxide unit for acrylic fibers. *Textile Research Journal* **2017**, *87*, 1818. [[Crossref](#)]
88. Zheng, H.; Zhang, J.; Yan, J.; Zheng, L.; An industrial scale multiple supercritical carbon dioxide apparatus and its eco-friendly dyeing production. *Journal of CO₂ Utilization* **2016**, *16*, 272. [[Crossref](#)]
89. Chatterjee, M.; Kawanami, H.; Sato, M.; Ishizaka, T.; Yokoyama, T.; Suzuki, T.; Hydrogenation of nitrile in supercritical carbon dioxide: A tunable approach to amine selectivity. *Green Chemistry* **2010**, *12*, 87. [[Crossref](#)]
90. Dijkstra, Z. J.; Doornbos, A. R.; Weyten, H.; Ernsting, J. M.; Elsevier, C. J.; Keurentjes, J. T. F.; Formation of carbamic acid in organic solvents and in supercritical carbon dioxide. *Journal of Supercritical Fluids* **2007**, *41*, 109. [[Crossref](#)]
91. Fürstner, A.; Koch, D.; Langemann, K.; Leitner, W.; Six, C.; Olefin Metathesis in Compressed Carbon Dioxide. *Angewandte Chemie International Edition in English* **1997**, *36*, 2466. [[Crossref](#)]