



UNIVERSIDADE DA BEIRA INTERIOR

Ciências

QUÍMICA VERDE

Actividades Laboratoriais no Ensino da Química

Maria de Fátima Peixoto Batista

Dissertação para obtenção do Grau de Mestre em

Ensino de Física e Química no 3.º Ciclo do Ensino Básico e no Ensino Secundário

(2º ciclo de estudos)

Orientador: Prof. Doutora Amélia Rute de Lima Dias dos Santos

Covilhã, Outubro de 2010

Trabalho apresentado no âmbito da unidade curricular de **ESTÁGIO NAS ÁREAS DE FÍSICA E QUÍMICA.**

O conteúdo do presente trabalho é da exclusiva responsabilidade da autora.

AGRADECIMENTOS:

Gostaria de expressar os meus sinceros agradecimentos a todos os que, de uma forma ou de outra, me ajudaram e apoiaram na realização deste trabalho.

Agradeço à Professora Doutora Amélia Rute de Lima Dias dos Santos pela sua exemplar orientação, pela paciência, por todo o apoio prestado, pela sua disponibilidade incontestável, compreensão e estímulo prestados desde o primeiro momento. Também por todas as importantes sugestões, correcções e comentários que melhoraram sempre este trabalho.

Resta-me agradecer a quem tornou tudo isto possível, ao meu marido, ao meu filho e aos meus pais, para eles a minha imensa gratidão.

RESUMO:

Muitos dos estudantes de hoje estão profundamente interessados na sustentabilidade do seu mundo. Com a crescente preocupação pública sobre o aquecimento global e gases de efeito de estufa, os alunos querem compreender como é que as acções humanas afectam a saúde do nosso planeta. Os estudantes mostram-se profundamente preocupados com a poluição, praticam reciclagem, e mais, querem garantir um planeta saudável para as gerações futuras. Como estudantes de química, eles têm uma oportunidade única para começar de base nesta matéria apaixonante que é a expansão da Química Verde (QV).

QV fornece uma abordagem centrada no princípio da prevenção de poluição no início dos processos, alterando assim os processos fundamentais, e enfatiza o uso de princípios químicos e metodologias para a redução na fonte. É um jogo dinâmico de interesses científicos, económicos e sociais que leva a um futuro onde a química é vista como fundamental para proteger o meio ambiente. No entanto, o sucesso da QV depende directamente da formação e dedicação de uma nova geração de químicos, os alunos de hoje.

A QV serve como um tema para facilitar uma experiência integradora e interdisciplinar de aprendizagem, onde os estudantes usam o seu pensamento crítico e as suas capacidades de comunicação para resolver problemas complexos que a Indústria Química enfrenta.

Os 12 princípios da QV podem ser acoplados com estratégias específicas para aperfeiçoar e complementar o actual currículo do Ensino da Química em Portugal. A QV não se destina a substituir as disciplinas leccionadas ou a ser ensinada como uma secção completamente separada. Em vez disso, as disciplinas existentes devem ser ensinadas de uma forma nova, incorporando conceitos-chave nos seus currículos de forma a obtermos uma Química inerentemente Verde. Não só é necessário infundir a QV no currículo das disciplinas de Química, como também é necessário abordar e ensinar os princípios básicos da QV e da sustentabilidade para alunos que se irão formar noutras áreas, tais como negócios, ciências políticas e filosofia. Embora os cientistas e os químicos possam praticar QV, os líderes empresariais vão “guiar” as empresas no caminho da sustentabilidade e os líderes políticos vão dar o tom para a política do governo sobre estas questões.

Assim sendo, este trabalho tem como objectivo analisar o que de QV se tem falado e feito e posteriormente sugerir algumas formas de implementação, no 3.º Ciclo do Ensino Básico ou no Ensino Secundário, nomeadamente actividades laboratoriais e exercícios teórico-práticos.

ABSTRACT:

Many of today's students are deeply interested in the sustainability of their world. With growing public concern about global warming and greenhouse gases, students want to understand how human actions affect the health of our planet. Students are deeply concerned about pollution, recycling practices, and more, want to ensure a healthy planet for future generations. Being students of chemistry, they have a unique opportunity to start on this exciting field: expansion of Green Chemistry (GC).

GC provides a focused approach on the principle of pollution prevention at the very beginning of the process, thereby altering the fundamental processes, and emphasizes the use of chemical principles and methodologies for source chemicals reduction. It is a dynamic interplay of scientific, economic and social problems that lead to a future where the chemistry is seen as fundamental to protecting the environment. However, success on GC depends directly on the training and dedication of a new generation of chemists, students of today.

GC serves as a theme to facilitate an interdisciplinary and integrated experience of learning where students use their critical thinking and their communication skills to solve complex problems, facing the Chemical Industry.

The GC 12 principles can be coupled with specific strategies to enhance and complement the current curriculum of Chemistry Teaching in Portugal. GC is not intended to replace the subjects taught or being taught as a completely separate section. Instead, existing disciplines should be taught in a new way, incorporating key concepts into their curricula in order to obtain an inherently Green Chemistry. Not only is it necessary to infuse the GC in the curriculum in Chemistry, it is also necessary to approach and teach the basic principles of GC and sustainability to students who will graduate in other areas such as business, political science and philosophy. Although scientists and chemists can practice GC, business leaders will "guide" the path of sustainability in business, and political leaders will set the tone for government policy on these issues.

Therefore, this study aims to analyze the GC changing concepts and then suggest some ways of implementation in schools, including laboratory activities and theoretical and practical exercises.

LISTA DE ABREVIATURAS

- ACS – Sociedade Americana de Química (American Chemical Society)
- AE – Economia Atómica Percentual
- AU – Utilização Atómica
- EUA – Estados Unidos da América
- EV – Estrela Verde
- FQA – Física e Química A
- GC – Green Chemistry
- GCI – Green Chemistry Institute
- INCA – Consórcio Universitário Química para o Ambiente
- IUPAC – União Internacional de Química Pura e Aplicada (International Union of Pure and Applied Chemistry)
- JCEd – Journal of Chemical Education
- NG – Nitroglicerina
- PGCC – The Presidential GreenChemistry Challenge
- QUIVES – Química Verde e Sustentável
- QV – Química Verde
- RSC – Royal Society of Chemistry
- US EPA – Environmental Protection Agency

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – A complexidade da verdura em QV retirado de [9].	9
Figura 2 – Objectivos das métricas de massa da QV. As métricas avaliam ou a incorporação dos átomos aportados pelos reagentes no produto ou a minimização da produção de resíduos, retirado de [9].	10
Figura 3 – Medidas precoces de QV no fabrico e uso de NG retirada de [13].	17
Figura 4 – Ilustração do processo de extracção com CO ₂ líquido retirada de [21]. A – Construção de uma armadilha com um fio de cobre enrolado em bobinas e uma alça; B – Colocação de papel de filtro ou uma tela metálica entre as bobinas de arame; C – Colocar a armadilha dentro de um tubo de centrífuga; D – Dentro do tubo colocar cascas de laranja; E - Acabar de encher o tubo com gelo seco moído e tapar com uma tampa; F – Colocar o tubo de centrífuga devidamente preparado numa proveta com água morna, a liquefacção e a extracção ocorrem em 3 minutos.	24
Figura 5 – Comparação dos dois procedimentos experimentais (o convencional e o verde) utilizados para medir propriedades coligativas retirado de [23].	28

ANEXO 2

Figura A2 - 1 - Ilustração do processo de extracção com CO ₂ líquido retirada de [21].	52
---	----

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Pontos de penalização para o cálculo da EcoScale traduzida de [10].	12
Tabela 2 – Critérios para a classificação das substâncias para a construção das EV (p_1 = pontuação) retirada de [11].	14
Tabela 3 – Componentes e pontuação para construção das EV (p_2 = pontuação) retirada de [11].	15
Tabela 4 – Quantidades de reagentes utilizados nas várias versões da Actividade Laboratorial "Garrafa Azul"	27

ANEXO 1

Tabela A1 - 1 - Taxa de utilização atómica para cada uma das reacções.....	39
Tabela A1 - 2 - Avaliação da quantidade/qualidade de matérias-primas, produtos e subprodutos em cada reacção	40
Tabela A1 - 3 - Condições experimentais e rendimentos obtidos nas rotas testadas para as sínteses de acetanilida e p-nitroacetanilida.....	46
Tabela A1 - 4 – Riscos para a saúde, ambiente e de acidente de todas as substâncias envolvidas	49
Tabela A1 - 5 – Pontuações para construir as EV para as actividades laboratoriais	49
Tabela A1 - 6 – EV para as actividades laboratoriais.....	50

Índice

1. Introdução.....	1
1.1. Química Verde: o que é?.....	1
1.2. A Origem do termo Química Verde.....	2
2. Princípios e Métricas da Química Verde.....	5
2.1. Os Primeiros Doze Princípios.....	5
2.2. Os Segundos Doze Princípios da Química Verde.....	7
2.3. Métricas da Química Verde.....	8
2.3.1. As Métricas de Massa.....	9
<i>Métricas de incorporação de átomos dos reagentes no produto</i>	10
<i>Métricas de minimização da produção de resíduos</i>	10
2.3.2. As Métricas Ambientais.....	11
2.3.3. “EcoScale” – Métrica Semiquantitativa.....	11
2.3.4. “Estrela Verde” – Uma Métrica Gráfica.....	13
3. Exemplos Precoces de Química Verde/OS Precusores da Química Verde.....	17
4. Implementação da Química Verde no Ensino.....	21
4.1. A Importância da Inserção da Química Verde no Currículo.....	21
4.2. Actividades Laboratoriais.....	22
4.2.1. Extracção de Limoneno a partir da casca de citrinos, usando CO ₂ líquido como solvente verde.....	24
4.2.2. Síntese do Ácido Adípico.....	25
4.2.3. Esverdeando a Garrafa Azul.....	26
4.2.4. Determinação da Massa Molar (M) através da depressão crioscópica.....	27
4.2.5. Síntese do Sulfato de Tetraaminacobre(II) mono-hidratado.....	29
4.3. Micro Escala.....	29
4.4. Exercícios Teórico - Práticos.....	32
5. Conclusão.....	33
6. Bibliografia.....	34
ANEXO 1 - Exercícios Teórico – Práticos.....	37
ANEXO 2 - Protocolos das Actividades Laboratoriais.....	51
1. Extracção de Limoneno a partir da casca de citrinos, usando CO ₂ líquido como solvente verde.....	52
2. Síntese do Ácido Adípico.....	54
3. Garrafa Azul.....	56
4. Determinação da Massa Molar (M) através da depressão crioscópica.....	58
5. Síntese do Sulfato Tetraaminacobre(II) mono-hidratado.....	59

1. Introdução

1.1. Química Verde: o que é?

“Química Verde (QV) pode ser definida como o desenho, desenvolvimento e implementação de produtos e processos químicos para reduzir ou eliminar o uso ou geração de substâncias nocivas à saúde humana e ao ambiente. Esta ideia, ética e politicamente poderosa, representa a suposição de que processos químicos que geram problemas ambientais possam ser substituídos por alternativas menos poluentes ou não poluentes. “Green Chemistry”, o termo mais utilizado actualmente, foi adoptado pela União Internacional de Química Pura e Aplicada (International Union of Pure and Applied Chemistry /IUPAC) e associa o desenvolvimento da Química com o objectivo cada vez mais procurado pelo homem moderno: o desenvolvimento auto-sustentável” [1].

A QV tem a preocupação do desenvolvimento de tecnologias e processos incapazes de causar poluição. Idealmente, a aplicação dos princípios da QV conduz à regulamentação e ao controlo evitando assim uma remediação *a posteriori*. Além dos benefícios ambientais, tal pensamento apresenta também um impacto económico graças à diminuição de gastos com o armazenamento e tratamento de resíduos, a descontaminação, o pagamento de indemnizações e gastos relacionados com as consequências da poluição [2].

“QV refere-se à prática da Química, nomeadamente da Química Industrial, com objectivos de obter, *a priori*, protecção intencional do ambiente e da saúde da biosfera, incluindo os humanos, por exemplo: (i) fabricar e lançar no mercado para utilização, apenas substâncias que não sejam nocivas para a saúde humana e dos restantes seres vivos, e que não deteriorem o ambiente; (ii) usar processos de fabrico de substâncias que não dispersem poluentes nem produzam resíduos tóxicos; (iii) usar preferencialmente como matérias-primas substâncias provenientes de recursos naturais renováveis; (iv) usar preferivelmente energias renováveis, etc.” [3].

Machado (2004) defende que “a QV é uma nova visão da química, em que se abana a maturidade atingida por este ramo de conhecimento científico ao longo do século XX e se persegue o seu rejuvenescimento com vista a: (i) eliminar os efeitos nocivos para o ambiente e a saúde ecológica e humana de preparação e utilização dos numerosos produtos fabricados pela Indústria Química; e (ii) permitir a recuperação da aceitação da química pela sociedade. Para isso, põe-se em causa as práticas estabelecidas que implicam danos para o ambiente, introduzem-se novas métricas de avaliação da Química Sintética com respeito à benignidade ambiental, enfim, procura-se delinear e concretizar um novo estilo de fazer a Química

Industrial que a torne tão compatível quanto possível com o ambiente e a biosfera, mais precisamente, com a saúde e o bem estar dos humanos e a persistência sustentada da civilização no futuro” [3].

“QV, é um tipo de prevenção de poluição causada por actividades na área de química, que visa desenvolver metodologias e/ou processos que usem e gerem a menor quantidade de materiais tóxicos e/ou inflamáveis” [4].

1.2. A Origem do termo Química Verde

O termo QV começou a ser usado nos princípios dos anos noventa nos Estados Unidos da América (EUA), na sequência da promulgação da primeira legislação ambiental de prevenção proactiva da poluição (o “Pollution Prevention Act”, 1990), que prescrevia novas atitudes de prevenção na fonte – não produzir substâncias tóxicas para não ter que remediar problemas de poluição. Este termo terá sido introduzido por Químicos da Environmental Protection Agency (US EPA) no âmbito de uma pesquisa por forma a implementar a referida legislação, através do lançamento do programa “Rotas Sintéticas Alternativas para Prevenção de Poluição”, uma linha de financiamento para projectos de pesquisa que incluíssem a prevenção de poluição nos mecanismos das suas sínteses.

Em 1992 numa reunião no Rio de Janeiro (ECO-92), onde estiveram presentes 179 chefes de Estado, foi elaborado um documento chamado Agenda 21, onde todos se comprometiam a zelar e a contribuir pelo desenvolvimento sustentável. Em dado momento deste documento propõe-se a promoção de uma produção limpa juntamente com a responsabilidade empresarial.

Em 1993, em Itália, foi estabelecido o Consórcio Universitário Química para o Ambiente (INCA), com o objectivo de reunir grupos académicos envolvidos com química e ambiente cuja área de actuação é a prevenção de poluição através da pesquisa em reacções, produtos e processos mais limpos. Anualmente o INCA promove Escola Internacional de Verão em Química Verde.

Em 1995 o Governo dos EUA instituiu o programa “The Presidential GreenChemistry Challenge” (PGCC), com o objectivo de premiar inovações tecnológicas que possam ser implementadas em diferentes sectores da produção industrial para a redução de resíduos na fonte. Prémios similares foram instituídos em vários países como Inglaterra, Itália, Austrália e Alemanha.

Em 1997 foi criado o “Green Chemistry Institute” (GCI), que desde Janeiro de 2001, actua em parceria com a Sociedade Americana de Química (“American Chemical Society, ACS”) e tem como principal objectivo estabelecer a QV como uma prioridade ao nível da investigação nacional conjugando interesses políticos, empresariais e científicos em novas iniciativas. Ainda em 1997, Setembro, a IUPAC organizou a sua 1ª conferência internacional em “Green Chemistry”, em Veneza; em Julho de 2001 aprovou a criação do Sub-Comité Interdivisional de Green Chemistry e em Setembro do mesmo ano foi realizado o workshop sobre Educação em Química Verde da IUPAC.

Em 2001, realizou-se também na Universidade do Colorado (EUA) a Conferência CHEMRAWN XIV organizada pela IUPAC, ACS e GCI, “A Busca de Produtos e Processos Benignos ao Ambiente” que contou com mais de 140 trabalhos relacionados com o tema, cujo objectivo foi formular um caminho para o desenvolvimento sustentável onde a prevenção da poluição é usada para criar um equilíbrio entre o desenvolvimento económico e a protecção ambiental.

A Cimeira Mundial para o Desenvolvimento Sustentável de Joanesburgo, realizada em 2002, inclui nos seus objectivos a minimização dos impactos negativos dos produtos químicos na saúde humana e ambiental.

Em 2003, na Primeira Conferência sobre Química Verde e Sustentável, da qual resultou a “Declaração de Tóquio”, foi proposta a mudança da designação QV para Química Verde e Sustentável (QUIVES) reforçando a importância da Química no “esforço vital para encontrar soluções reais para melhorar e proteger quer a saúde humana quer a Terra que todos compartilhamos, pois proporciona as ferramentas necessárias para estabelecer um novo paradigma de prática da química” [5].

Em 2004, teve lugar na Alemanha um Workshop “Sustainable Chemistry – Integrated Management of Chemicals, Products and Processes” cujo principal objectivo era discutir as relações da Química Industrial com a Sustentabilidade não só em termos científicos e técnicos mas também económico-sociais.

O termo QV inicialmente encontrou uma certa resistência à inclusão na literatura científica e pedagógica, talvez devido à conotação política que a palavra tinha em muitos países. Desta forma, o termo QV surgiu pela primeira vez em revistas científicas em 1993 na revista Science; em revistas com objectivos pedagógicos, em 1995, no Journal of Chemical Education (JCEd) e depois só a partir de 1999 quando a “Royal Society of Chemistry”(RSC) iniciou a publicação da revista “Green Chemistry” o termo começou a ser usado de uma

forma mais natural. Em 2000 e 2001 a IUPAC publicou números especiais da revista “Pure and Applied Chemistry” dedicados à Química Verde.

“Em resumo, a paternidade do termo QV é elusiva, e pesquisas bibliográficas efectuadas mostram que o termo só se tornou vulgar no terceiro milénio, quando já tinha ganho aceitação a ideia de que os problemas do ambiente tinham de ser resolvidos num âmbito alargado que englobava também os problemas societários e económicos – o do Desenvolvimento Sustentável” [6].

2. Princípios e Métricas da Química Verde

2.1. Os Primeiros Doze Princípios

Segundo os autores que publicam sobre QV, há doze tópicos que formam os princípios da prática química guiada pela preocupação com a qualidade de vida e com o meio ambiente e que traduzem a filosofia da QV:

- 1) Prevenção;
- 2) Economia atómica;
- 3) Sínteses menos perigosas;
- 4) Planificação a nível molecular de produtos mais seguros;
- 5) Solventes e outras substâncias auxiliares mais seguros;
- 6) Planificação para conseguir eficiência energética;
- 7) Uso de matérias-primas renováveis;
- 8) Redução das derivatizações;
- 9) Catalisadores;
- 10) Planificação para a degradação;
- 11) Análise para a prevenção da poluição em tempo real;
- 12) Química inerentemente mais segura quanto à prevenção de acidentes.

Veremos agora em detalhe alguns pontos considerados mais importantes e promissores pelos autores Silva, Lacerda & Junior (2005) e Lenardão, Freitag, Dabdoub, Batista & Silveira (2003) [1, 4]:

“A redução na fonte é sem dúvida a maneira mais eficiente de minimizar o impacto ambiental de uma actividade industrial. Não é uma tarefa fácil, mas gasta-se actualmente muito dinheiro no tratamento de resíduos sólidos e líquidos, especialmente devido à legislação rigorosa que exige baixos níveis de emissão em actividades da indústria. A partir do momento em que se investe em tecnologias mais limpas de produção, não há necessidade de investimentos pesados no tratamento de resíduos, que nem sempre resolve satisfatoriamente o problema” [1].

O conceito de economia atómica foi introduzido por Trost em 1991, e é um parâmetro para medir a eficiência das reacções de síntese química, que se calcula dividindo a massa molecular do produto desejado pela massa obtida da soma de todas as substâncias produzidas na(s) equação(ões) estequiométrica(s) envolvida(s) no processo. Segundo ele, a reacção ideal seria aquela onde toda a massa dos reagentes estaria contida no produto, isto é, sem a ocorrência de reagentes excedentários e sem a formação de produtos colaterais. Este conceito

é economicamente importante para a indústria, já que este sector é o maior gerador de resíduos que contaminam o meio ambiente.

Os princípios 3 e 4 podem ser considerados complementares, uma vez que envolvem a toxicidade dos reagentes e dos produtos envolvidos num processo.

“Uma área importante da QV está na investigação do meio reaccional. Um dos principais problemas da indústria química está relacionado com a utilização de solventes orgânicos (voláteis ou não) nos processos, já que, dependendo do solvente utilizado, a sua manufactura, transporte, armazenamento, manuseio e eliminação representam aspectos que exigem cuidado e capital. Está no âmbito da QV estudar estratégias para minimizar estes problemas” [4]. Assim, tem vindo a ser feito um grande esforço “no sentido de substituir solventes orgânicos convencionais por solventes verdes, como fluidos super críticos, líquidos iónicos à temperatura ambiente, hidrocarbonetos perfluorados e água. Alternativamente, as reacções também podem ser efectuadas na ausência de solvente, o que também é bastante desejável quando se procura a redução de resíduos” [1].

“O princípio 6 considera a energia necessária para a realização de determinada reacção. Uma reacção ideal, em termos de eficiência de energia, deve ocorrer à temperatura e pressão ambientes. No entanto, muitos procedimentos requerem aquecimento prolongado ou arrefecimento e outros requerem pressões diferentes da ambiente. Em geral, o suprimento de energia para estas necessidades vem da queima de combustível fóssil, não renovável. Deste modo, um dos desafios para os químicos é o desenvolvimento de novas reacções que possam ser efectuadas de maneira a minimizar o consumo de energia” [1].

O sétimo princípio alerta-nos para a necessidade de utilização de fontes renováveis de matéria-prima. Materiais derivados de plantas e outras fontes biológicas renováveis ou reciclados devem ser utilizados, sempre que possível.

“Idealmente, uma síntese deve levar à molécula desejada a partir de materiais de partida de baixo custo, facilmente obtidos, de fonte renovável, numa única etapa, simples e ambientalmente aceitável, que se processe rapidamente. Por fim, o produto precisa de ser separado da mistura da reacção com 100% de pureza” [1]. Deve-se, quando possível, desenhar uma metodologia de forma a evitar etapas desnecessárias, como a derivatização excessiva, etapas de protecção e desprotecção que diminuem a eficiência da síntese.

“O princípio 9 mostra que quaisquer reacções catalíticas são excelentes do ponto de vista de “menos substâncias” envolvidas para se realizar uma reacção. O desenvolvimento nos últimos anos de catalisadores altamente selectivos e efectivos em transformações complexas e difíceis de serem previstas, aproximou-nos um pouco mais da chamada “síntese ideal”. Na

literatura, actualmente, há muitos exemplos descrevendo as vantagens em substituir metodologias clássicas de obtenção de matérias-primas para indústria química por técnicas catalíticas. Em geral, as reacções que utilizam catalisadores heterogéneos são mais limpas, mais selectivas e, como há possibilidade de reciclar e reutilizar o catalisador há, invariavelmente, vantagens económicas” [1].

2.2. Os Segundos Doze Princípios da Química Verde

Na literatura científica da QV têm sido apresentados exemplos de reacções e compostos como sendo resultado de QV porque envolvem melhorias quanto a certos aspectos da química usada (ambientais, de segurança, etc.), mas que numa análise mais profunda se verifica que o não são pois ignoraram outros, mantendo-os ou piorando-os.

A aplicação num dado aspecto de um composto ou reacção de um ou alguns dos princípios da QV, não significa necessariamente que o composto ou a sua síntese seja globalmente mais sustentável, pois pode implicar que outros princípios tenham sido inconscientemente violados, sem que o investigador se aperceba, uma vez que apenas considerou uma componente limitada da QV. Assim, esta deve ser praticada de modo holístico conjugando simultaneamente todos os princípios da QV, etapas do ciclo de vida do composto e/ou reacção e todas as suas implicações tendo sempre em vista a busca do Verde global [7].

Desta forma, surgiram os Segundos Doze Princípios da QV, formulados por Winterton (2001) [8], e que são dirigidos especialmente aos profissionais da Química Académica que procuram novos processos de síntese molecular. Estes princípios, que suplementam os Doze Princípios “clássicos”, numerados a partir de treze, podem contribuir para a adopção de uma mentalidade mais pragmática quanto à concretização de QV e, especialmente, facilitar as tarefas posteriores de desenvolvimento do processo de fabrico Verde, tornando-o mais expedito e eficaz.

- 13) Identificar e quantificar os coprodutos (subprodutos eventuais e resíduos);
- 14) Obter conversões, selectividade, produtividades, etc.;
- 15) Estabelecer balanços materiais completos para o processo;
- 16) Determinar as perdas de catalisadores e solventes nos efluentes;
- 17) Investigar a termoquímica básica do processo;
- 18) Considerar limitações de transferência de calor e de massa;
- 19) Visualizar as reacções sob a perspectiva dos engenheiros químicos;

- 20) Considerar a globalidade do processo industrial ao seleccionar a química de base;
- 21) Ajudar a desenvolver e aplicar medidas de sustentabilidade do processo;
- 22) Quantificar e minimizar o uso de “utilidades”;
- 23) Identificar situações de incompatibilidade entre a segurança do processo e a minimização de resíduos;
- 24) Monitorizar, registar e minimizar os resíduos produzidos na realização laboratorial da síntese.

Segundo Machado (2008) [7], “os Segundos Doze Princípios pressionam os químicos laboratoriais para que privilegiem, em particular: (i) o estudo da química básica necessária para obter vias de síntese mais verdes; e (ii) a colecta de dados adicionais que permitam avaliar comparativamente as características verdes das novas vias de síntese investigadas e estabelecidas mediante cálculo de métricas de massa e ambientais”.

No entanto, a aplicação destes princípios, por si só, não garante o desenvolvimento à escala industrial de processos químicos limpos.

2.3. Métricas da Química Verde

A avaliação das características verdes da química é muito complexa, para o que contribuem diversas causas (Figura 1), o que a torna difícil. Primeiro, porque o conceito aplica-se aos compostos, à sua utilização, aos processos para o seu fabrico industrial, etc., e enfim, tem um alcance vasto e diversificado. Segundo, porque abarca diferentes facetas de benignidade ambiental, quer dos compostos quer dos processos de fabrico. Em ambos os casos, as características verdes determinam-se por um conjunto de parâmetros variados que permitam a Sustentabilidade, isto é, que impliquem que o composto ou processo (i) seja intrinsecamente benigno – não tenha efeitos nocivos para os humanos, a biosfera e o ambiente; (ii) aproveite bem os átomos dos reagentes e não dê origem a muitos resíduos, particularmente se tóxicos e perigosos; (iii) envolva/possa ser preparado por reacções suaves e que não consumam muita energia; (iv) use reagentes obtidos a partir de matérias-primas renováveis, etc. Em terceiro lugar, porque a própria Química Industrial é um sistema complexo, que envolve muitos e diversificados produtos químicos e processos de fabrico [9].

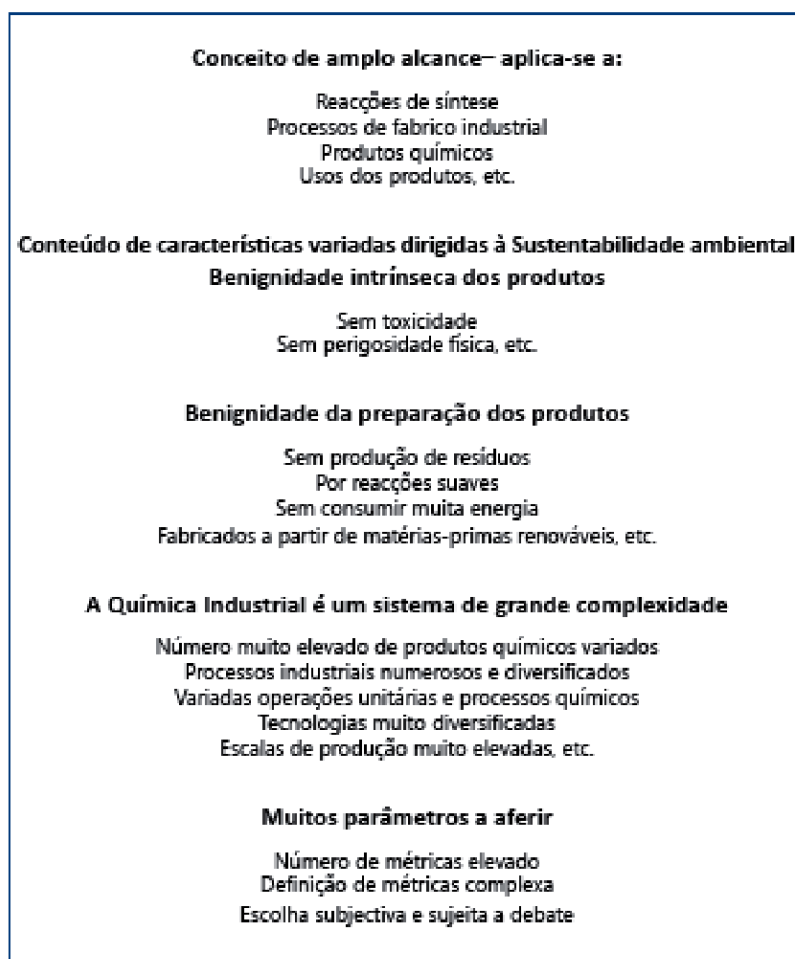


Figura 1 – A complexidade da verdura em QV retirado de [9].

Desta forma, para se avaliar se os produtos químicos, reacções e processos industriais de fabrico, modos de utilização, etc., possuem características verdes tem de se usar uma variedade de métricas, ou seja, parâmetros a avaliar. Estas podem agrupar-se em dois tipos: (i) as métricas de massa - métricas destinadas a aferir a QV intrínseca das reacções em termos do cumprimento dos dois primeiros dos seus Doze Princípios; e (ii) as métricas ambientais - métricas de avaliação da benignidade ambiental das reacções e compostos, que resultam dos restantes princípios, de natureza operacional [9].

2.3.1. As Métricas de Massa

Na metrificação de massa da QV, o que está em jogo é um conceito básico mais global, introduzido em 2000 – a produtividade atómica – grandeza que traduz a incorporação dos átomos dos reagentes no produto sem desperdícios em resíduos.

Dada a complexidade das reacções de síntese, a produtividade atómica é uma grandeza difícil de expressar, mas foram sendo introduzidas na QV métricas que têm como objectivo otimizar reacções e processos de síntese de modo a maximizar essa produtividade e

consideram separadamente o que sucede aos átomos nas reacções químicas quando passam dos reagentes para o produto final ou para resíduos, (Figura 2).

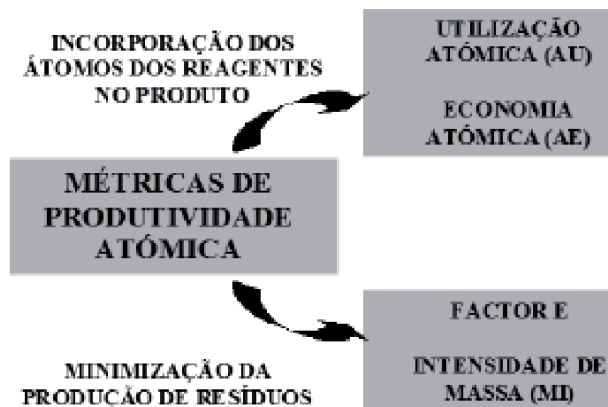


Figura 2 – Objectivos das métricas de massa da QV. As métricas avaliam ou a incorporação dos átomos aportados pelos reagentes no produto ou a minimização da produção de resíduos, retirado de [9].

Métricas de incorporação de átomos dos reagentes no produto

A utilização atómica (AU) é a razão entre a massa do produto desejado e a soma das massas de todas as substâncias produzidas na reacção, expressa vulgarmente em percentagem. O cálculo desta métrica exige o conhecimento das massas de todos os coprodutos formados, que quase nunca estão disponíveis, pelo que o seu alcance prático é limitado.

No entanto, pela lei da conservação da massa, pode-se calcular uma grandeza semelhante, mas definida com base nos reagentes – a chamada economia atómica percentual (AE). Esta é a razão entre a massa de átomos de reagentes que são incorporados no produto desejado e a massa total de átomos nos reagentes, expressa em percentagem. Quando se procura avaliar deste modo a incorporação dos átomos dos reagentes no produto, o termo reagente refere-se apenas aos reagentes estequiométricos – exclui reagentes auxiliares, catalisadores, solventes, etc.

No caso ideal do produto incorporar todos os átomos dos reagentes (produto formado sem coprodutos, com rendimento de 100%), estas métricas atingiriam o valor ideal de 100%, na prática, são sempre inferiores.

Métricas de minimização da produção de resíduos

O Factor E é definido como a razão de massas entre a totalidade da massa dos resíduos produzidos e a massa de produto desejado. O valor ideal do Factor E é zero, que ocorreria se não houvesse produção de quaisquer resíduos; nas situações reais, o Factor E é

frequentemente um número superior à unidade – muitas vezes tem um valor bastante elevado: produzem-se muitos mais resíduos do que produto!

Admitindo que os reagentes são usados em quantidades estequiométricas e os rendimentos são de 100%, pode-se calcular um valor teórico do Factor E pela estequiometria das reacções a partir das massas moleculares das substâncias que intervêm na reacção usando a equação química. Na prática, o valor real do Factor E é sempre superior ao teórico, mas o seu cálculo a partir da definição é frequentemente difícil porque é impossível identificar completamente os coprodutos e resíduos, estabelecer as suas relações estequiométricas com os reagentes, medir as suas quantidades, etc.

Face às dificuldades apresentadas, e como normalmente se tem informação mais completa sobre os reagentes e outros materiais usados no processo, bem como sobre o produto obtido, em vez do Factor E podem-se usar outras grandezas alternativas a este. A mais vulgar é a intensidade de massa, definida como a razão entre a massa total de materiais usados num processo e a massa de produto obtido. Trata-se de uma grandeza adimensional, tal como o Factor E, mas é expressa vulgarmente em Kg/Kg.

Na situação ideal de não se produzirem coprodutos nem serem necessários reagentes auxiliares, e admitindo rendimento de 100%, todos os materiais reagentes seriam incorporados no produto desejado, e a intensidade de massa teria um valor ideal igual a um.

2.3.2. As Métricas Ambientais

As métricas ambientais têm como objectivo avaliar os impactos ambientais dos produtos químicos e dos processos de produção, para diminuir os efeitos da Indústria Química sobre o ambiente e visam obter a Verdura Ambiental. Devem usar-se, tanto quanto possível, os dados reais do processo de produção, mas se não for possível, terá de fazer-se as aproximações que forem necessárias.

2.3.3. “EcoScale” – Métrica Semiquantitativa

A EcoScale é uma métrica semiquantitativa, um algoritmo unificado para avaliação das condições de reacção química em escala de laboratório, que ajuda a escolher o processo químico aceitável. Um requisito básico na concepção da EcoScale é a transparência e a facilidade de utilização. Ao mesmo tempo é preciso cobrir toda a gama de condições e técnicas de química. Assim, para combinar todos estes objectivos, usa-se a seguinte abordagem: primeiro, a ferramenta usa uma escala de 0 a 100, com 0 a representar uma reacção totalmente falhada (0%rendimento) e 100 a representar a reacção ideal, que é definida

da seguinte forma: composto A (substrato) reage com (ou na presença de) composto(s) barato(s) B para dar o composto desejado C com 100% de rendimento, à temperatura ambiente, com um risco mínimo para o operador e um impacto mínimo para o meio ambiente; segundo, são analisados seis parâmetros gerais que influenciam a qualidade das condições da reacção. Dentro de cada um destes parâmetros, são atribuídos pontos de penalização individual de vários pesos relativos, tendo em conta todas as situações possíveis aquando da execução de uma actividade laboratorial de química. Os pontos de penalização são cumulativos para todos os componentes da preparação. Para simplificar o design da EcoScale, não se faz diferenciação entre solventes, reagentes, auxiliares ou co-reagentes e catalisadores (tabela1).

Tabela 1 – Pontos de penalização para o cálculo da EcoScale traduzida de [10].

Parâmetro	Pontos de penalização
1. Rendimento	$(100 - \%rendimento)/2$
2. Preço dos componentes reaccionais (para obter 10 mmol de produto final)	
Económico	0
Caro	3
Muito caro	5
3. Segurança ^a	
N (perigoso para o ambiente)	5
T (tóxico)	5
F (altamente inflamável)	5
E (explosivo)	10
F+ (extremamente inflamável)	10
T+ (extremamente tóxico)	10
4. Preparação	
Material e equipamento comum	0
Instrumentos para a adição controlada de produtos químicos ^b	1
Técnica de activação não convencional ^c	2
Equipamento de pressão, >1 atm ^d	3
Qualquer material de vidro especial adicional	1
Gás atmosférico (inerte)	1
Caixa de luvas	3
5. Temperatura/Tempo	
Temperatura ambiente, < 1h	0
Temperatura ambiente, < 24h	1
Aquecimento, < 1h	2
Aquecimento, > 1h	3
Arrefecimento a 0°C	4
Arrefecimento, < 0°C	5
6. <i>Workup</i> e purificação	
Nenhum	0
Arrefecimento à temperatura ambiente	0
Adição de solvente	0
Filtração simples	0
Eliminação do solvente com p.e. < 150°C	0
Cristalização e filtração	1
Eliminação do solvente com p.e. > 150°C	2
Extracção em fase sólida	2
Destilação	3
Sublimação	3
Extracção líquido-líquido ^e	3
Cromatografia clássica	10

a) Baseado nos símbolos de perigo. b) funil, bomba de seringa, regulador de pressão de gás, etc. c) irradiação de microondas, ultra-som ou activação fotoquímica, etc. d) CO₂ supercrítico, equipamento de hidrogenação a alta pressão, etc. e) se aplicável, o processo inclui secagem do solvente com dessecante e filtração de dessecante.

Uma reacção ideal tem valor de EcoScale 100. A pontuação EcoScale de uma preparação particular de um produto num estado de elevada pureza (>98%) é calculado através da subtracção ao valor máximo de 100 de quaisquer pontos de penalização aplicáveis [10].

$$\text{EcoScale} = 100 - \text{soma das penalizações individuais}$$

2.3.4. “Estrela Verde” – Uma Métrica Gráfica

A Estrela Verde (EV) é uma métrica holística que engloba todos os princípios da QV aplicáveis a cada situação laboratorial em estudo “proporcionando uma avaliação de espectro largo” [11]. Poderá constituir uma avaliação prévia da veracidade de uma experiência a partir do respectivo protocolo. A detecção dos aspectos responsáveis pela falta de veracidade permite uma avaliação semi-quantitativa, facilitando uma optimização dos processos. É de construção simples, embora nem sempre seja possível obter as informações requeridas, nomeadamente no que se refere à degradabilidade das substâncias envolvidas.

“É constituída por uma estrela de tantas pontas quantos os princípios da QV em jogo no problema em análise, e em que o comprimento de cada ponta é tanto maior quanto melhor for o cumprimento do respectivo princípio, de modo que a área da estrela é tanto maior quanto mais verde for o processo químico em estudo” [12].

Para construir a EV referente a uma actividade laboratorial, começa por se inventariar todas as substâncias intervenientes: reagentes, produtos e co-produtos obtidos, catalisadores, solventes, agentes de purificação, secantes e resíduos formados. Com base nos símbolos indicativos das frases de risco/segurança constantes dos rótulos das embalagens dos compostos, recolhe-se informação sobre os riscos para a saúde e para o ambiente, inflamabilidade, reactividade e degradabilidade para cada uma destas substâncias, bem como se constituem ou são obtidas de matérias-primas renováveis. Assim a cada substância atribui-se uma pontuação de 1 (benignidade máxima) a 3, seguindo os critérios que foram definidos tendo em vista o objectivo e a exequibilidade de utilização, bem como atendendo à sua degradabilidade e renovabilidade, como consta da tabela 2.

Tabela 2 – Critérios para a classificação das substâncias para a construção das EV (p_1 = pontuação) retirada de [11].

a) Riscos para a saúde humana e o ambiente das substâncias envolvidas		
Riscos	Símbolos de risco	P_1
Saúde	C - corrosivo T - tóxico T+ - muito tóxico	3
	Xn - prejudicial Xi - irritante	2
	Nenhuma indicação	1
Ambiente	N - perigoso para o ambiente	3
	Nenhuma indicação	1
b) Riscos de acidente das substâncias envolvidas		
Riscos	Símbolos de risco	
Saúde	C - corrosivo T - tóxico T+ - muito tóxico	3
	Xi - irritante Xn - prejudicial	2
	Nenhuma indicação	1
Inflamabilidade	F - muito inflamável F+ - extremamente inflamável	3
	Nenhuma indicação	1
Reactividade	E - explosivo	3
	O - agente oxidante	3
	Nenhuma indicação	1
c) Degradabilidade e renovabilidade das substâncias envolvidas		
Características	Critérios	
Degradabilidade	Não degradáveis ou que não possam ser tratados para se obter a sua degradação em produtos de degradação inócuos	3
	Possam ser tratadas para obter degradação com produtos de degradação inócuos	2
	Degradáveis com produtos de degradação inócuos	1
Renovabilidade	Não renováveis	3
	Renováveis	1

A EV é construída atribuindo a pontuação 1,2 ou 3 (máximo de verde) a cada um dos 12 princípios da QV de acordo com os critérios definidos na tabela 3.

Tabela 3 – Componentes e pontuação para construção das EV (p_2 = pontuação) retirada de [11].

Princípio da QV	Critérios	P_2
P1 – Prevenção	Todos os resíduos são inócuos ($p_1=1$, tabela 1a)	3
	Resíduos que envolvam um risco moderado para a saúde e ambiente ($p_1=2$, tabela 1a, pelo menos para uma substância, sem substâncias com $p_1=3$)	2
	Formação de pelo menos um resíduo que envolva um risco elevado para a saúde e ambiente ($p_1=3$, tabela 1a)	1
P2- Economia atômica	Reações sem reagentes em excesso (<10%) e sem formação de coprodutos	3
	Reações sem reagentes em excesso (<10%) e com formação de coprodutos	2
	Reações com reagentes em excesso (>10%) e sem formação de coprodutos	2
	Reações com reagentes em excesso (>10%) e com formação de coprodutos	1
P3 – Sínteses menos perigosas	Todas as substâncias envolvidas são inócuas ($p_1=1$, tabela 1a)	3
	As substâncias envolvidas apresentam um risco moderado para a saúde e ambiente ($p_1=2$, tabela 1a, pelo menos para uma substância, sem substâncias com $p_1=3$)	2
	Pelo menos uma das substâncias envolvidas apresenta um risco elevado para a saúde e ambiente ($p_1=3$, tabela 1a)	1
P5 – Solventes e outras substâncias auxiliares mais seguras	Os solventes e as substâncias auxiliares não existem ou são inócuos ($p_1=1$, tabela 1a)	3
	Os solventes e as substâncias auxiliares usadas envolvem um risco moderado para a saúde e ambiente ($p_1=2$, tabela 1a, pelo menos para uma substância, sem substâncias com $p_1=3$)	2
	Pelo menos um dos solventes ou uma das substâncias auxiliares usadas envolve um risco elevado para a saúde e ambiente ($p_1=3$, tabela 1a)	1
P6 – Planificação para conseguir eficácia energética	Temperatura e pressão ambientais	3
	Pressão ambiental e temperatura entre 0°C e 100°C que implique arrefecimento ou aquecimento	2
	Pressão diferente da ambiental e/ou temperatura muito afastada da ambiental	1
P7 – Uso de matérias primas renováveis	Todos os reagentes/matérias-primas/recursos envolvidos são renováveis ($p_1=1$, tabela 1c)	3
	Pelo menos um dos reagentes/matérias-primas/recursos envolvidos é renovável, não se considera a água ($p_1=1$, tabela 1c)	2
	Nenhum dos reagentes/matérias-primas/recursos envolvidos é renovável, não se considera a água ($p_1=3$, tabela 1c)	1
P8 – Redução de derivatizações	Não se usam derivatizações	3
	Usa-se apenas uma derivatização ou operação semelhante	2
	Usam-se várias derivatizações ou operações semelhantes	1
P9 – Catalisadores	Não se usam catalisadores ou os catalisadores são inócuos ($p_1=1$, tabela 1a)	3
	Utilizam-se catalisadores que envolvem um risco moderado para a saúde e ambiente ($p_1=2$, tabela 1a)	2
	Utilizam catalisadores que envolvem um risco elevado para a saúde e ambiente ($p_1=3$, tabela 1a)	1
P10 – Planificação para a degradação	Todas as substâncias envolvidas são degradáveis com os produtos de degradação inócuos ($p_1=1$, tabela 1c)	3
	Todas as substâncias envolvidas que não são degradáveis podem ser tratados para obter a sua degradação com os produtos de degradação inócuos ($p_1=2$, tabela 1c)	2
	Pelo menos uma das substâncias envolvidas não é degradável nem pode ser tratado para obter a sua degradação com produtos de degradação inócuos ($p_1=3$, tabela 1c)	1
P12 – Química inerentemente mais segura quanto à prevenção de acidentes	As substâncias envolvidas apresentam um baixo risco de acidente químico ($p_1=1$, tabela 1b)	3
	As substâncias envolvidas apresentam um risco moderado de acidente químico ($p_1=2$, tabela 1b, pelo menos para uma substância, sem substâncias com $p_1=3$)	2
	As substâncias envolvidas apresentam um risco elevado de acidente químico ($p_1=3$, tabela 1b)	1

No caso de não haver informações suficientes ou estas não serem consistentes para algum dos aspectos ou princípios, atribui-se-lhes o valor mais penalizador, considerando a situação mais desfavorável ou de maior risco.

3. Exemplos Precoces de Química Verde/Os Precursores da Química Verde

As invenções de Alfred Nobel (1833-1896) e outras que daí advieram sobre o desenvolvimento, fabrico industrial e aplicações tecnológicas da nitroglicerina (NG), definem um caminho de descoberta da QV, pois embora não delineado, o caminho percorrido por Alfred Nobel tinha como finalidade a segurança na implementação e uso da química, que é nos dias de hoje o principal objectivo da QV. Vejamos como... (Figura 3)

Medida	Princípio da QV*
A. SOBRERO 1 ► 1846: Sobrero sintetiza a NG mas abandona a sua investigação por ser demasiado perigosa <i>Evitar o fabrico e utilização de substâncias perigosas</i>	1. Prevenção proactiva
A. NOBEL 2 ► 1863-....: Nobel licencia o fabrico de NG a empresas de construção civil e mineiras <i>Preparar as substâncias perigosas no local de utilização</i>	12. Prevenção de acidentes
3 ► 1864-....: Proibições de fabrico da NG “empurram” as fábricas para locais remotos <i>Praticar a química de modo a provocar exposição mínima dos humanos a compostos perigosos</i>	12. Prevenção de acidentes
4 ► 1867: Nobel inventa a Dnamite (dispersão da NG em diatomite) <i>Procurar condições de utilização das substâncias perigosas que minimizem os riscos</i>	12. Prevenção de acidentes
5 ► 1875: Nobel inventa a Nitrogelatina (mistura directa de colódio em NG sem solvente) <i>Evitar o uso de solventes desnecessários</i>	5. Evitar o uso de reagentes auxiliares
6 ► 1887: Nobel inventa a Balestite (“pólvora sem fumo”) Usar substâncias inócuas para a saúde humana em todo o seu ciclo de vida	1. Prevenção proactiva
7 ► Fins do Sec. XIX-....: Fabrico em tanques com operador sentado em banco de um só pé <i>Monitorizar as reacções químicas continuamente para otimizar a sua realização quanto a segurança</i>	11. Análise para a prevenção
8 ► Idem (multidimensionalidade do objectivo) <i>Preparar compostos sem obter colateralmente resíduos (aumentar a economia atómica)</i>	2. Economia atómica
DESENVOLVIMENTOS POSTERIORES E OUTROS 9 ► 1950-....: Fabrico industrial de NG em pequenos reactores de fluxo <i>Intensificar o processo químico industrial (praticar o design de processos químicos inerentemente seguros)</i>	12. Prevenção de acidentes
10 ► 1867-....: Uso de NG como fármaco <i>Explorar cabalmente as possibilidades de utilização das substâncias conhecidas</i>	?
11 ► A molécula de NG justapõe átomos de oxigénio e de elementos combustíveis (C e H) <i>Praticar o design molecular para obter as funções desejadas</i>	4. Planificação a nível molecular

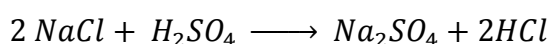
Figura 3 – Medidas precoces de QV no fabrico e uso de NG retirada de [13].

Como se vê pela análise da tabela, muitas foram as medidas tomadas que correspondem aos actuais princípios da QV, pelo que A. Nobel pode ser considerado um dos precursores da QV que praticou simultaneamente QV de laboratório e Engenharia Química Verde, na medida em que procurou obter produtos seguros a partir de formulações adequadas e prevenir acidentes no fabrico e manipulação do produto.

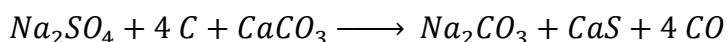
Outro exemplo está relacionado com o processo de fabrico do Carbonato de Sódio (Na_2CO_3). A mudança do processo Leblanc, muito poluente, para o processo Solvay, mais inócuo para o ambiente, sem emissão de poluentes em quantidades significativas e sem produção de resíduos tão inconvenientes, mostra que algumas atitudes consideradas hoje inovadoras no âmbito da QV começaram a manifestar-se um século antes do seu aparecimento.

O processo Leblanc, considerado um pilar da Indústria Química Europeia do séc. XIX, é um processo tecnologicamente complicado de fabrico de carbonato de sódio a partir do sal cloreto de sódio, que tem por base o seguinte mecanismo:

(1) *Sal + Ácido sulfúrico* \longrightarrow *"Bolo de sal" + Ácido clorídrico*



(2) *"Bolo de sal" + Carvão + Calcite* \longrightarrow *"Cinza negra"*



(3) *Extracção da cinza negra com água* \longrightarrow

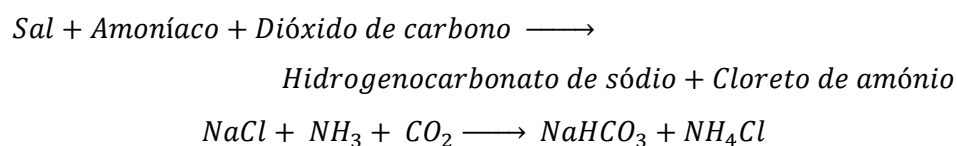
Carbonato de sódio + Resíduo alcalino

Com o passar do tempo a escala de produção do composto aumentou significativamente e com ela aumentaram também os danos no ambiente em redor das instalações fabris. Por um lado, os fumos de ácido clorídrico que se libertavam na 1ª etapa eram muito destrutivos tanto para edifícios, objectos de metal e tecidos como para a vegetação nos arredores da fábrica. Por outro lado, a deposição no ambiente da “cinza negra” residual, produzida após extracção de carbonato de sódio (3ª etapa) constituía também um problema: este material formado por sulfureto de cálcio e excesso de carvão que não reagiu, co-produzido em grande quantidade e sem utilidade, era deixado à volta das fábricas em grandes montes. Quando chovia, a chuva ácida proveniente do ácido clorídrico no ar, reagia com o sulfureto de cálcio e libertava ácido sulfídrico provocando um cheiro terrível. Além disso, com o tempo acabava por ocorrer também oxidação do sulfureto a dióxido de enxofre que se libertava para o ar e contribuía para a poluição atmosférica e respectivos danos.

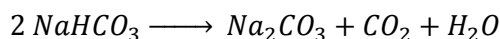
Deste modo, os resíduos tiveram de ser removidos para o mar ou para minas abandonadas, mas o transporte acarretava custos adicionais. Independentemente do destino dos resíduos sólidos, a incorporação neles do enxofre usado no ácido sulfúrico significava a sua perda. Foram estas perdas que mais tarde levaram ao desenvolvimento de processos para aproveitamento dos resíduos.

O processo Solvay é tecnologicamente menos complicado, mais económico e mais verde e tem por base o seguinte mecanismo:

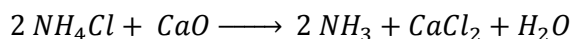
- (1) *Borbulhamento de dióxido de carbono numa solução de sal saturada com amoníaco: separação de hidrogenocarbonato de sódio*



- (2) *Aquecimento do hidrogenocarbonato de sódio*



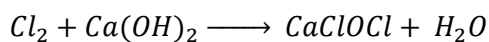
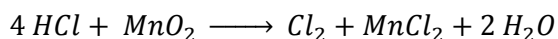
- (3) *Recuperação do amoníaco*



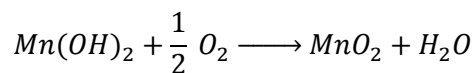
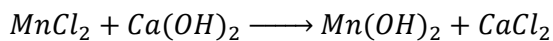
Este processo é mais verde dado que o amoníaco é recuperado não havendo emissão de poluentes em quantidades significativas nem produção de resíduos tão inconvenientes. Há que referir que a deposição de cloreto de cálcio residual, hoje em dia, de acordo com os padrões ambientais, tem levado à investigação e à procura de novos processos.

Aproveitamento dos resíduos do Processo Leblanc:

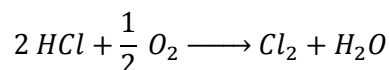
- (1) *Aproveitamento do HCl – Fabrico de "pó de branqueação" (CaClOCl)*



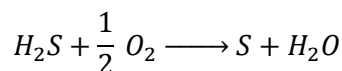
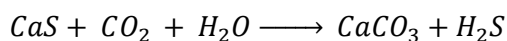
Com recuperação do Mn



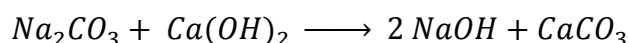
Alternativamente (fase gasosa, catalisador: CuCl₂)



- (2) *Recuperação do Enxofre (processo de Clauss – Chance)*



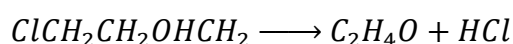
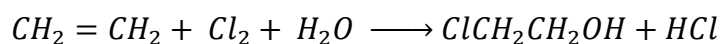
O ácido clorídrico é usado na produção de cloro que posteriormente é transformado em pó de branqueação; o enxofre do sulfureto de cálcio pode ser recuperado, após libertação de ácido sulfídrico obtida por borbulhamento de dióxido de carbono e reutilizado no fabrico de ácido sulfúrico usado na 1ª etapa do processo inicial. Dada a procura emergente de hidróxido de sódio, a 2ª reacção passou a realizar-se de outro modo, na presença de hidróxido de cálcio a fim de produzir o referido produto.



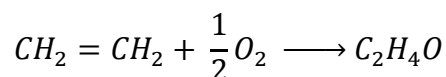
Resumindo, os praticantes deste processo montaram um sistema eco-industrial que lhes permitiu aproveitar resíduos e ampliar a gama de produtos fabricados.

Ainda outro exemplo precoce de QV é o que diz respeito ao fabrico do epoxietano ou óxido de etileno (C_2H_4O), que começou por ser produzido pela reacção de 2-cloroetanol com uma base (processo da clorohidrina), e posteriormente até aos dias de hoje, através da oxidação directa do etileno, que não requer reagentes problemáticos como o cloro, apresenta uma maior economia atómica e é tecnologicamente mais simples e mais verde.

Processo da clorohidrina:



Processo da oxidação directa:



O óxido de etileno é produzido quando etileno e oxigénio reagem sobre a acção de um catalisador de prata a 200-300°C [14].

4. Implementação da Química Verde no Ensino

4.1. A Importância da Inserção da Química Verde no Currículo

Futuros Químicos e Engenheiros Químicos devem estar munidos das ferramentas necessárias para apoiar e promover a sustentabilidade global. A incorporação dos 12 princípios da QV nos manuais escolares é essencial para proporcionar uma base sólida de abordagens “verdes” que são válidas tanto na teoria como na prática. Os 12 princípios podem ser acoplados com estratégias específicas para aperfeiçoar e complementar o actual currículo de química. Servem ainda para lembrar que a Química é também uma prática social e quais os impactos ambientais.

Os benefícios resultantes da incorporação dos conceitos de QV são significativos e aplicáveis a todos os níveis de ensino. Fornecem uma conexão entre a matéria ensinada em sala de aula e o dia-a-dia dos alunos para além da poluição, destruição do ozono e do aquecimento global. Alguns exemplos incluem a viabilidade e as limitações da reciclagem, aspectos da sustentabilidade do processo de produção de produtos de consumo, eficiência energética e os impactos ecológicos. Com a inclusão plena dos conceitos de QV, alunos de todas as disciplinas não apenas os das ciências químicas, terão a capacidade de levar e relacionar conceitos químicos para o mundo real e para as suas vidas profissionais. Os alunos vão entrar no mundo profissional com conhecimento das deficiências dos actuais processos industriais, juntamente com motivação para o desenvolvimento de soluções e tecnologias, construindo uma base que leva a uma sociedade e a um mundo sustentável.

Um crescente número de instituições já incluem conceitos de QV nos seus currículos e algumas até oferecem graduações em QV. Os programas curriculares destas instituições deveriam ser adoptados por outras e vistos como inspiração, ajudando a superar alguns dos persistentes contra-argumentos para a implementação da QV na sala de aula. Tais argumentos são do género “este não é o modo de trabalho do mundo real”, “conteúdos tradicionais são mais importantes do que conceitos de QV”, “não há tempo suficiente para leccionar os conteúdos tradicionais e incluir os novos” e simples relutância à mudança [15]. Incluir estes conceitos num currículo já extenso certamente não é tarefa fácil, mas a QV não se destina a substituir as disciplinas leccionadas ou a ser ensinada como uma secção completamente separada. Em vez disso, as disciplinas existentes devem é ser ensinadas de uma forma nova, incorporando conceitos-chave nos seus currículos de forma a obtermos uma Química inerentemente Verde, por exemplo através da resolução de exercícios teórico-práticos. Neste

trabalho são propostos alguns exercícios teórico-práticos baseados em trabalhos publicados recentemente [11, 16 - 18] (Anexo 1).

Não só é necessário infundir a QV no currículo das disciplinas de Química, como também é necessário abordar e ensinar os princípios básicos da QV e da sustentabilidade para alunos que se irão formar noutras áreas, tais como negócios, ciências políticas e filosofia. Embora os cientistas e os químicos possam praticar QV, os líderes empresariais vão “guiar” as empresas no caminho da sustentabilidade e os líderes políticos vão dar o tom para a política do governo sobre estas questões [19].

“A inclusão da QV no ensino pode ajudar a desenvolver nos alunos um novo olhar mais optimista sobre a possibilidade de fazer evoluir a Química no sentido do desenvolvimento sustentável, sem comprometer a integridade do conhecimento químico” [12].

4.2. Actividades Laboratoriais

A realização de actividades laboratoriais proporciona uma oportunidade de analisar diversos aspectos da QV em espaço de aula, vejamos alguns exemplos.

Muitos dos textos actuais já contemplam os aspectos ambientais das reacções experimentais e procedimentos a utilizar para minimizar a exposição ao tóxico e geração de resíduos perigosos. Pode-se explorar este facto através de uma pré-discussão, que vai além do simples aviso de segurança, para incluir informações sobre questões do meio ambiente que envolvem a preparação do material a ser utilizado na actividade. Normalmente enfatiza-se os perigos dos reagentes, produtos e solventes associados à actividade a realizar. No entanto, esta discussão centra-se na segurança pessoal dos alunos. Isso pode ser expandido para incluir uma avaliação dos riscos desses materiais e do impacto ambiental.

Os alunos são sempre instruídos sobre a eliminação de resíduos no laboratório dispondo solventes, secantes, derivados em recipientes devidamente rotulados. Estas instruções podem ser expandidas para incluir as informações sobre o destino desses materiais uma vez deixados pelos alunos no laboratório. Discussões sobre os requisitos necessários para o transporte, a eliminação, prazos, tratamento de resíduos perigosos e outros temas relacionados tornam os problemas de contaminação ambiental mais reais para os alunos.

Mais importante é a conversão de resíduos de produtos da reacção em formas menos perigosas ou não perigosas. Alguns textos incluem instruções para neutralizar os ácidos e bases e fornecem procedimentos de reacções simples que podem ser realizadas na conclusão

de uma reacção para tornar os reagentes não utilizados subprodutos da reacção inócuos, eliminando a necessidade de técnicas especiais de destruição.

Os requisitos de energia para aquecimento e arrefecimento de reacções podem levar a uma discussão de técnicas que minimizem o uso de energia. Os alunos, em grupos, podem experimentar com tempos de refluxo menores ou com menores temperaturas reaccionais.

As fontes dos reagentes das reacções também podem ser discutidas. Normalmente os produtos químicos usados nas actividades de Química Orgânica são provenientes de matérias-primas derivadas do petróleo. A importância destes produtos nas sínteses orgânicas pode ser enfatizada num debate sobre a utilização responsável deste recurso não renovável [19].

Para a identificação de actividades experimentais “verdes” podem-se usar alguns critérios, tais como, cada experiência deve ilustrar conceitos de QV (reciclagem, redução de solventes e dos riscos, etc.), ensinar técnicas e reacções químicas modernas, complementar a teoria e proporcionar a discussão de questões ambientais em sala de aula, ser realizada pelos alunos durante a aula e com as limitações materiais típicas dos laboratórios, ser adaptável a qualquer método: macro escala ou micro escala, usar solventes ecológicos e reagentes baratos e reduzir os resíduos e os perigos no laboratório [20].

Neste contexto, é de referir um trabalho interessante desenvolvido por Costa, Ribeiro & Machado (2009) [11], onde é feita uma análise à luz da QV das actividades laboratoriais de química propostas no programa do Ministério da Educação do 10ºano de escolaridade de Física e Química A (FQA), usando como instrumento de análise a EV. Conclui-se que a maior parte destas actividades, por possuírem uma vertente baixa, não são adequadas para implementar a QV, nomeadamente no que diz respeito à segurança, apresentam mesmo alguns aspectos negativos quanto a riscos dos reagentes usados. Deste modo, os autores sugerem algumas alterações para melhorar a benignidade e a segurança de cada uma das actividades, pois segundo estes, as deficiências detectadas devem merecer especial atenção. A utilização de experiências quimicamente verdes é sinónimo de segurança intrínseca, logo menos restrições à sua realização em laboratórios escolares menos equipados, o que proporciona aos alunos um acesso mais alargado e com menores custos a estas actividades de forma a motivá-los a seguir estas áreas no futuro.

De seguida apresentam-se algumas actividades laboratoriais que contemplam pequenas alterações de forma a torná-las “verdes” e que podem substituir as implementadas actualmente.

4.2.1. Extracção de Limoneno a partir da casca de citrinos, usando CO_2 líquido como solvente verde

O dióxido de carbono como solvente verde, é uma alternativa útil porque fornece vantagens ambientais e de segurança, não é inflamável, é relativamente atóxico, facilmente disponível e ambientalmente benigno. Embora seja um gás de efeito de estufa, quando usado como solvente é capturado e usado, não gerado, não resultando prejuízo para o ambiente.

A actividade laboratorial que se descreve a seguir (Figura 4) traz o processo de extracção com CO_2 líquido para o ensino numa forma eficaz, acessível e barata. Oferece uma oportunidade para os alunos aprenderem técnicas de extracção, observarem mudanças de fase e analisarem os benefícios da utilização de métodos químicos verdes. Este procedimento de extracção com CO_2 substitui os normalmente utilizados na obtenção de produtos naturais, destilação a vapor e extracção por solvente. São já vários os procedimentos com CO_2 líquido e supercrítico desenvolvidos anteriormente, mas estes métodos mostram a mudança de fase por um breve período de tempo e não durante a extracção, limitam a visualização das transições de fase ou exigem equipamento de extracção dispendioso.

Deste modo, nesta actividade laboratorial procura fazer-se a extracção de produtos naturais com dióxido de carbono de uma forma muito acessível para que possa ser realizada facilmente em qualquer laboratório escolar, e alongar o período das mudanças de fase, mantendo um elevado grau de segurança (Anexo 2).

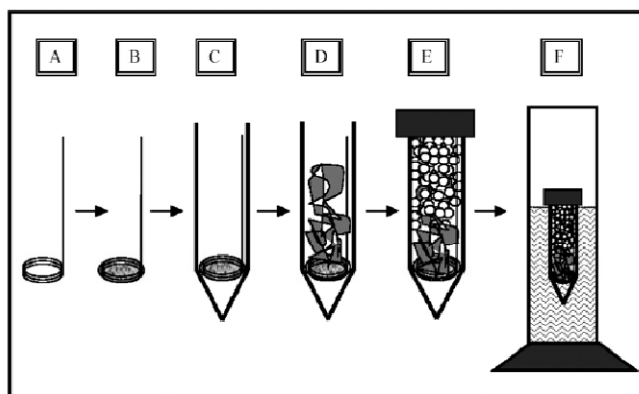


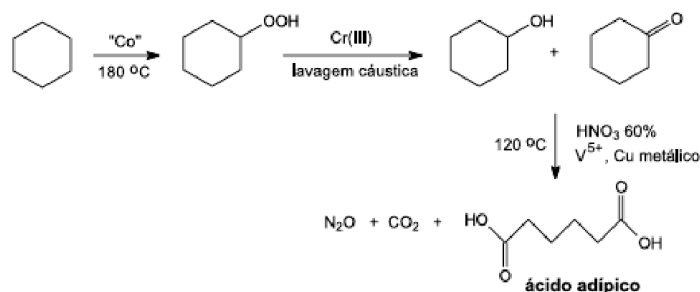
Figura 4 – Ilustração do processo de extracção com CO_2 líquido retirada de [21]. A – Construção de uma armadilha com um fio de cobre enrolado em bobinas e uma alça; B – Colocação de papel de filtro ou uma tela metálica entre as bobinas de arame; C – Colocar a armadilha dentro de um tubo de centrífuga; D – Dentro do tubo colocar cascas de laranja; E - Acabar de encher o tubo com gelo seco moído e tapar com uma tampa; F – Colocar o tubo de centrífuga devidamente preparado numa proveta com água morna, a liquefacção e a extracção ocorrem em 3 minutos.

Esta actividade permite a abordagem/discussão de alguns princípios da QV. Inicialmente foca-se a prevenção de resíduos e o uso de solventes seguros. Os alunos são incentivados a considerar os efeitos da escolha do solvente e do método de extracção no produto e processo de extracção: usar o CO_2 como solvente não apresenta nenhum risco para

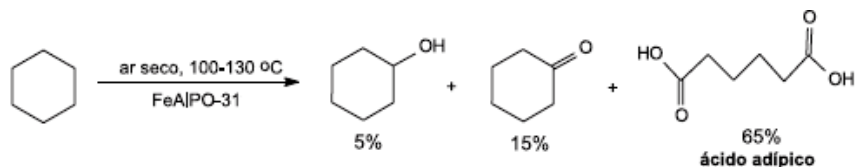
a saúde humana ou para o meio ambiente e a extracção é tão eficaz como a extracção normalmente utilizada com outros solventes. O produto desta extracção apresenta elevado grau de pureza devido à ausência de resíduos de solvente. Os alunos também estão expostos a um processo de QV que foi amplamente incorporado na prática industrial. Este ponto de vista da QV como um conjunto de princípios activos e aplicáveis melhora a percepção dos alunos e traz benefícios na preparação dos que se tornarem químicos tanto a nível industrial como a nível académico. Comparações relativamente à recuperação e pureza do produto, à geração de resíduos e aos riscos para alunos e para o ambiente, indicam que este procedimento é o mais “verde” a nível de extracção de produtos naturais [21].

4.2.2. Síntese do Ácido Adípico

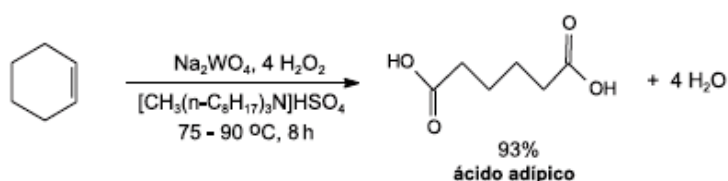
O ácido adípico ou hexanodióico é usado na fabricação do nylon-6,6, poliuretano, lubrificantes e plastificantes. A síntese tradicional deste, baseia-se na oxidação do ciclohexanol e do ciclohexano utilizando ácido nítrico como agente oxidante numa das suas etapas e é responsável pelo lançamento na atmosfera de 5 a 8% de todo o óxido de azoto, considerado um dos principais contribuintes para o efeito de estufa, aquecimento global e destruição da camada do ozono.



A síntese de Thomas utiliza a catálise heterogênea e o ar como agente oxidante.

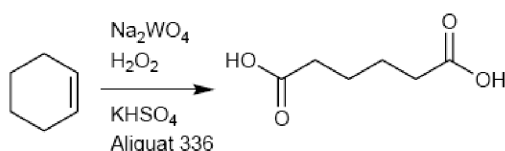


A síntese de Noyori dá-se em condições de catálise de transferência de fase (CTF) e usa a água oxigenada como agente oxidante.



Esta última foi alterada e adaptada para ser implementada em espaço sala de aula com o título síntese do ácido adípico pela oxidação do ciclohexeno em condições ambientalmente benignas (Anexo 2). Assim, as alterações implementadas tiveram como objectivo desenvolver um procedimento verde para a oxidação de hidrocarbonetos conseguindo eliminar o uso de ácido nítrico, tornar o processo de produção mais eficiente e economicamente mais atraente, eliminar a utilização de solventes e a produção de resíduos tóxicos. Apenas a origem não renovável das matérias-primas utilizadas faz com que o processo não seja na íntegra verde, pois os ganhos ambientais foram enormes, tanto do ponto de vista energético como do ponto de vista da eficiência atómica (factor E).

Este processo alternativo da síntese do ácido adípico usa tungstato de sódio como catalisador da oxidação do ciclohexeno com água oxigenada em água.



Uma das mensagens verdes que podem ser ensinadas a partir desta actividade prende-se com a vantagem de usar um catalisador reciclável, porque como o tungstato de sódio e os reagentes da fase de transferência não são consumidos na reacção, é possível reciclar a mistura aquosa reaccional que os contém para usar em reacções posteriores, sendo apenas necessário adicionar novas olefinas e oxidante para a reciclagem da solução de catalisador para repetir a reacção.

As alterações efectuadas foram a redução do tempo de reacção de 10 para 2h, de forma a actividade poder ser completada durante uma aula laboratorial e a redução da escala para uma mais adequada a um laboratório escolar [1, 20].

4.2.3. Esverdeando a Garrafa Azul

Esta actividade tem servido tanto como demonstração visual impressionante como ferramenta académica para o estudo das taxas e mecanismos.

A demonstração clássica envolve o carácter cíclico redox do azul-de-metileno (MB^+) utilizando glicose como redutor final e oxigénio gasoso como oxidante final numa solução básica forte, como apresentada na Tabela 4.

Depois da agitação e dissolução inicial, a solução é azul; como a solução está intacta, a glicose reduz MB^+ à sua forma leuco MBH_2^+ produzindo uma solução incolor. A amostra é agitada de forma a misturar ar na solução resultando na oxidação de MBH_2^+ pelo oxigénio a

MB^+ , azul. A sequência pode ser repetida algumas vezes, embora a oxidação dos açúcares origine uma solução amarela. Para 600mL de solução estão envolvidos 36g de sólidos e a concentração da solução básica é 0,48M.

Atendendo a que a actividade é realizada pelos alunos várias vezes, podem ser apontadas duas preocupações: a sua natureza extremamente cáustica e o grande consumo de massa total. Ambas são preocupações de interesse crescente na QV que promove processos menos prejudiciais, que consumam menos e produzam menos resíduos. Sugere-se (Anexo 2) uma formulação alternativa que usa 1/10 da massa total de sólidos e é realizada a pH 3 assim como uma formulação que usa reagentes comercialmente disponíveis e utensílios de cozinha (Tabela 4). Embora tecnicamente não seja perfeita, pois há que ter em conta que estes reagentes podem ter uma variação muito maior na qualidade e os dispositivos de medição de cozinha são muito imprecisos, a solução é relativamente segura, é muito menos ácida do que as bebidas carbonatadas comuns, possibilitando a manipulação directa dos alunos, especialmente os mais novos [22].

Tabela 4 – Quantidades de reagentes utilizados nas várias versões da Actividade Laboratorial "Garrafa Azul" adaptada de [22].

Garrafa Azul		
Versão Clássica	Versão Verde	Versão Verde com material de uso comum
20g glicose 16g KOH 1mg azul-de-metileno 600mL H ₂ O	2,4g ácido ascórbico 75mg NaHCO ₃ 3mg azul-de-metileno 1g NaCl 36mg CuSO ₄ . 5H ₂ O 600mL H ₂ O	1/2 colher de chá de vitamina C em pó 2,5 copos de água 1-2 comprimidos / gotas de azul-de-metileno 1/4 colher de chá de sal 1/8 colher de chá de solução aquosa (1,6% de cobre proveniente de CuSO ₄ . 5H ₂ O)

4.2.4. Determinação da Massa Molar (M) através da depressão crioscópica

As propriedades coligativas dependem do número e não da identidade das moléculas que estão a ser medidas, pelo que não há nenhuma razão para que tais experiências não possam ser feitas com rigor verde.

Geralmente usa-se o p-diclorobenzeno como solvente porque tem uma elevada constante crioscópica (K_f), ponto de fusão (T_f) conveniente, facilidade de limpeza e baixo custo. Solventes aromáticos facilmente dissolvem compostos aromáticos, por isso a escolha

inicial recair sobre a utilização de compostos aromáticos como substância não identificada tais como: naftaleno, bifenil, benzil, p-nitrotolueno e benzofenona. Apesar das vantagens práticas e educacionais em usar substâncias aromáticas, estas constituem riscos significativos tanto a nível ambiental como de segurança, nomeadamente carcinogenicidade, fumos nocivos, bioacumulação de compostos aromáticos halogenados e ecotoxicidade de nitroaromáticos.

De uma lista de compostos analisados, os ácidos gordos são os que satisfazem, simultaneamente, as condições K_f elevada, T_f conveniente, custos razoáveis e restrições verdes como toxicidade e bioacumulação. Deste modo, utilizando estes compostos, dois grandes objectivos da QV podem ser alcançados. Um deles será um laboratório pedagógico sem geração concomitante de resíduos - o fluxo de resíduos não é tóxico, o que simplifica a utilização destes como matéria-prima para produção de outros materiais (sabão, biodiesel ou cera). O segundo será o uso de fontes renováveis em vez de matérias-primas esgotáveis tais como o petróleo ou derivados - a síntese destes ácidos faz-se através da hidrogenação de biomassa (palma, óleo de algodão, óleos e outras matérias-primas agrícolas) (Figura 5).

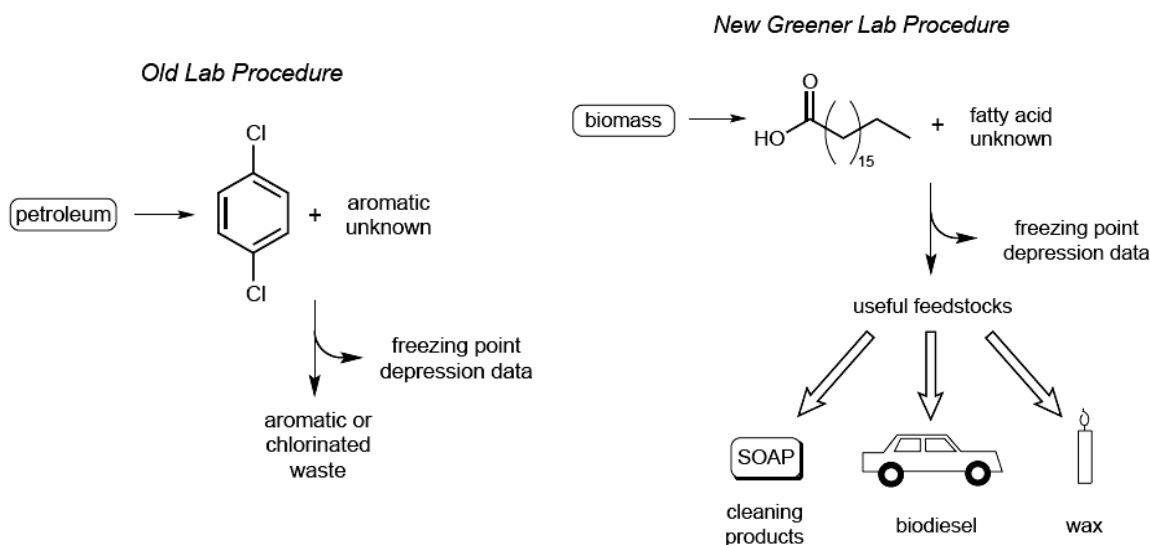


Figura 5 – Comparação dos dois procedimentos experimentais (o convencional e o verde) utilizados para medir propriedades coligativas retirado de [23].

Nesta actividade experimental (Anexo 2), os alunos determinam o ponto de fusão de 3 amostras de ácidos gordos, observam a depressão do ponto de fusão do ácido puro e usam a informação para determinar a massa molar da amostra não identificada.

Para cada ensaio, constrói-se a curva de arrefecimento. Os dados são inseridos em duas séries distintas. A primeira é onde as mudanças de temperatura são de mais de $0,5^\circ\text{C}$ por 30s e a segunda série é onde as mudanças de temperatura são de menos de $0,5^\circ\text{C}$ por 30s. A

temperatura na qual as linhas se cruzam é aproximadamente o ponto de fusão da mistura. Os pontos de fusão são determinados, em média, e utilizados nos cálculos baseados na equação:

$$\Delta T_f = m \times K_f$$

onde ΔT_f é a variação da temperatura de fusão, m a molalidade da amostra não identificada e K_f a constante crioscópica para o ácido esteárico, 4,5K^gC/mole. A massa molar da amostra não identificada é então determinada [23].

4.2.5. Síntese do Sulfato de Tetraaminacobre(II) mono-hidratado

A reacção de síntese do sulfato de tetraaminacobre(II) mono-hidratado faz parte do programa de FQA do 11^o ano e no protocolo aí referenciado é usado um grande excesso de amoníaco. Assim, para aumentar a vertente optimiza-se o processo experimental procurando condições próximas das estequiométricas, o que permite reduzir os resíduos e melhorar a economia atómica (Anexo 2). A actividade pode também ser realizada a micro escala, o que faz com que haja redução quer da quantidade de reagentes utilizados quer da quantidade de resíduos produzidos, logo também redução do custo de tratamento e/ou deposição dos mesmos [12].

4.3. Micro Escala

A Química de Micro Escala é ambientalmente segura e pelo facto de utilizar miniaturas de material de vidro e quantidades reduzidas de produtos químicos é uma forma de prevenir a poluição. A micro escala pode ser implementada sem comprometer os padrões de ensino ou o rigor analítico e as suas técnicas são passíveis de aplicações industriais. A adopção de métodos laboratoriais de micro escala nas instituições de ensino permite incorporar os conceitos de QV na pedagogia educacional. A aplicação da QV / Química de Micro Escala a actividades laboratoriais implica uma modificação dos reagentes, solventes, metodologia experimental e/ou produtos que permitam a obtenção de resultados com o mínimo de perigo para a saúde humana ou para o meio ambiente.

Um Químico formado desta forma tem um impacto significativo na resolução de problemas relacionados com o meio ambiente.

Analisemos agora algumas técnicas de micro escala onde estão implícitos aspectos fundamentais da QV:

- Uso de matérias-primas alternativas em laboratórios escolares

A redução dos riscos no laboratório pode ser alcançada por técnicas de micro escala porque as quantidades de produtos químicos utilizados nas experiências laboratoriais são significativamente reduzidas. Isso diminui o custo de financiamento do laboratório, que por sua vez, permite uma maior variedade de reagentes alternativos a ser utilizados.

Por exemplo, em Química Orgânica (QO) o anião dicromato ($Cr_2O_7^{2-}$) em ácido sulfúrico concentrado é frequentemente usado para oxidar álcoois. Isso é problemático em laboratórios escolares porque este reagente é cancerígeno. Utilizando a micro escala, a oxidação de ciclohexanol pode ser feita usando água como agente oxidante.

A obtenção de condições reaccionais mais brandas e a redução da exposição ambiental resultante da substituição da matéria-prima utilizada juntamente com a aplicação do conceito de economia atómica servem de base à implementação da QV no laboratório.

- Natureza dos reagentes ou a natureza das transformações

A micro escala como pedagogia laboratorial permite o uso de reagentes alterados, novos caminhos reaccionais e solventes alternativos produzindo produtos menos perigosos.

A actividade laboratorial conhecida por “O Ciclo do Cobre” ilustra o efeito de alterar a natureza do reagente numa reacção química. Nesta actividade, o metal cobre (menos de 100mg) é dissolvido em 10mL de ácido nítrico diluído num Erlenmeyer coberto com um copo invertido. O uso do ácido nítrico diluído exige aquecimento suave para a reacção prosseguir, dando ao aluno possibilidade de controlar precisamente a taxa da reacção e eliminar praticamente a produção de fumos de dióxido de azoto. O gás dissolve-se no meio aquoso em vez de se escapar para a atmosfera. O cobre(II) transformado em seguida em diversos outros produtos a partir do metal é recuperado com rendimento significativo. No processo a quantidade de águas residuais pode ser reduzida através da substituição da filtração padrão pelo uso da centrifugação ou de uma pipeta de Pasteur.

A preparação do iodeto de zinco envolve o uso de solventes alternativos. Neste caso o objectivo é a determinação da estequiometria do composto. Assim, ao contrário da maioria dos iodetos que são preparados em solventes orgânicos para que possam cristalizar, o iodeto de zinco é preparado em água pela reacção de 100mg de iodo com 200-250mg de zinco. A estequiometria determina-se por pesagem do metal zinco que sobrou, para determinar a quantidade de zinco que realmente reagiu. A solução é reciclada para recuperar o iodo.

- Natureza das condições de reacção

A micro escala permite escolher reacções que exijam condições reaccionais menos extremas: reacções mais rápidas, pressão ambiente em vez de altas pressões e temperaturas reduzidas. Estas condições são suportadas pelo uso extensivo de catálises.

Experiências em micro escala podem ser realizadas em cerca de 50% do tempo de realização das reacções à escala normal, como foi mostrado para a reacção de Grignard, a síntese de trifenilmetanal, realizada por dois grupos de alunos em duas escalas diferentes.

- Natureza do produto final

Desde que o objectivo educacional seja o conhecimento da química de uma reacção em particular em oposição a qualquer composto particular, podem-se sintetizar produtos alternativos mais seguros usando técnicas de micro escala.

- Prevenção da poluição

As vantagens da utilização da micro escala como forma de prevenção da poluição através da redução de resíduos químicos na fonte são bem conhecidas. A construção e a utilização de uma micro bureta para titulação em micro escala e um micro picnómetro para a determinação da densidade constituem bons exemplos disso mesmo.

Ao utilizar micro buretas de 2mL em vez de buretas de 50mL podem ser efectuadas titulações em micro escala com 4% dos produtos químicos. A precisão da micro bureta é a mesma da bureta e a utilização de menores quantidades de volume permite realizar várias execuções no mesmo espaço de tempo, o que se traduz numa maior precisão experimental. Além disso as micro buretas são feitas a partir de pipetas graduadas que são relativamente baratas [24].

Resumindo e concluindo, “a utilização da micro escala é aconselhada nos laboratórios de ensino com base numa perspectiva de prevenção da poluição, uma vez que reduz significativamente a quantidade de reagentes usados e de resíduos produzidos; além disso, há redução dos custos experimentais, redução do tempo de exposição aos materiais potencialmente tóxicos e menores tempos de reacção. Por outro lado, a micro escala permite a utilização de uma maior variedade de substâncias químicas já que, sendo a escala diminuída, podem usar-se materiais dispendiosos ou reagentes/produtos mais problemáticos quanto a efeitos nocivos, que não seriam seguros em macro escala” [12].

4.4. Exercícios Teórico - Práticos

Os conceitos de QV podem e devem ser incorporados na pedagogia educacional: a par dos conceitos de química, o conhecimento de processos que apresentam o mínimo perigo para a saúde humana ou para o ambiente, devem fazer parte do currículo. Estes conceitos podem ser introduzidos através da resolução de exercícios teórico-práticos (Anexo 1).

Com o Exercício 1 pretende-se identificar qual o melhor mecanismo da reacção de preparação de hidróxido de alumínio, em termos de minimizar a quantidade de matéria-prima.

No Exercício 2 vão avaliar-se os mecanismos propostos para a preparação de nitrato de cobre (II), em termos quantitativos de matérias-primas e reagentes utilizados e ainda quais os subprodutos formados e em que quantidades.

O Exercício 3 tem como objectivo calcular e indicar a melhor relação estequiométrica para maximizar a utilização da matéria-prima na preparação do sal tiosulfato de sódio pentahidratado.

Através do cálculo da economia atómica de várias reacções químicas (substituição, adição, síntese), o Exercício 4 introduz o conceito de economia de átomos, usado para medir a eficiência de uma reacção e a sua aceitabilidade ambiental, quando em conjunto com o rendimento da reacção.

O Exercício 5 recorre ao factor E para identificar a síntese mais ou menos aceitável, do ponto de vista ambiental.

No Exercício 6, faz-se uma avaliação da verdures de algumas actividades laboratoriais, usando como instrumento de análise a Estrela Verde, através do estudo dos respectivos protocolos.

5. Conclusão

Não há dúvida de que a área emergente da QV identificou princípios, abordagens e metodologias científicas que têm demonstrado os aspectos mais positivos da Química. Apesar de, até agora, os sucessos da QV parecerem quantitativamente muito grandes em termos de benefícios para a saúde humana e o ambiente, eles são apenas a ponta do iceberg, comparado com o seu potencial. Para tirar partido de todo esse potencial é necessária uma maior consciencialização, a adopção e desenvolvimento de práticas de QV.

Um factor que está a acelerar a incorporação da prevenção da poluição nos processos de fabricação industrial é o desenvolvimento de materiais curriculares da QV. A Indústria Química está a descobrir que quando os seus químicos estão bem informados sobre os conceitos de prevenção de poluição eles são capazes de identificar, desenvolver e implementar técnicas que reduzem a poluição e os custos. Assim sendo, a missão dos professores de Química ainda está muito longe do fim... Há que introduzir os conceitos de QV desde cedo, particularmente no sistema de ensino em Portugal, não só teoricamente falando mas analisando as actividades laboratoriais antes da sua realização, modificando-as ou substituindo-as por alternativas mais verdes.

A grande dificuldade para os professores é a falta de livros didácticos abrangentes com propostas de actividades laboratoriais e exercícios teórico-práticos, sugestões metodológicas, e principalmente, os conceitos teóricos de base desta área emergente.

Assim, este trabalho pretende ser também um recurso de orientação dos docentes no sentido de implementação da QV em sala de aula com exercícios teórico-práticos resolvidos e actividades laboratoriais criteriosamente explicadas.

6. Bibliografia

Bibliografia Referenciada

- [1] Lenardão, E. J., Freitag, R. A., Dabdoub, M. J., Batista, A. C., & Silveira, C. d. (2003). "Green Chemistry" - Os 12 Princípios da Química Verde e a sua Inserção nas Actividades de Ensino e Pesquisa. *Química Nova*, 26, No.1, pp. 123-129.
- [2] Prado, A. G. (2003). Química Verde, os Desafios da Química no Novo Milénio. *Química Nova*, 26, No.5, pp. 738-744.
- [3] Machado, A. A. (2004). Química e Desenvolvimento sustentável QV, QUIVES, QUISIS. *Boletim da Sociedade Portuguesa de Química*, 95, pp. 59-67.
- [4] Silva, F. M., Lacerda, P. S., & Junior, J. J. (2005). Desenvolvimento Sustentável e Química Verde. *Química Nova*, 28, No.1, pp. 103-110.
- [5] Declaração de Tóquio sobre Química Verde e Sustentável. (2003). *Conferência sobre Química Verde e Sustentável*. Tóquio.
- [6] Machado, A. A. (Jan/Mar de 2008). Da Génese do Termo Química Verde às Colorações Discrepantes da Química e da Biotecnologia. *Boletim da Sociedade Portuguesa de Química*, 108, pp. 43-46.
- [7] Machado, A. A. (Jul/Set de 2008). Das Dificuldades da Química Verde aos Segundos Doze Princípios. *Boletim da Sociedade Portuguesa de Química*, 110, pp. 33-40.
- [8] Winterton, N. (December 2001). Twelve More Green Chemistry Principles. *Green Chemistry*, 3, pp. G73-75.
- [9] Machado, A. A. (Out/Dez de 2007). Métricas da Química Verde - A Produtividade Atómica. *Boletim da Sociedade Portuguesa de Química*, 107, pp. 47-55.
- [10] Van Aken, K., Streckowski, L., & Patiny, L. (2006). EcoScale, a semi-quantitative tool to select an organic preparation based on economical and ecological parameters. *Beilstein Journal of Organic Chemistry*, 2, No.3.
- [11] Costa, D. A., Ribeiro, M. G., & Machado, A. A. (Out/Dez de 2009). Análise da Verdura das Actividades Laboratoriais do 10.º Ano do Ensino Secundário. *Boletim da Sociedade Portuguesa de Química*, 115, pp. 41-49.
- [12] Ribeiro, M. G., Costa, D. A., & Machado, A. (2010). Uma Métrica Gráfica para Avaliação Holística da Verdura de Reacções Laboratoriais-"Estrela Verde". *Química Nova*, 33, No.3, pp. 759-764.
- [13] Machado, A. A. (Out/Dez de 2006). Alfred Nobel - O "primeiro químico verde"? *Boletim da Sociedade Portuguesa de Química*, 103, pp. 45-55.
- [14] Machado, A. A. (Abr/Jun de 2009). Fabrico Industrial do Carbonato de Sódio no Século XIX: Exemplos Precoces de Química Verde e Ecologia Industrial. *Boletim da Sociedade Portuguesa de Química*, 113, pp. 25-29.

- [15] Braun, B., Charney, R., Clarens, A., Farrugia, J., Kitchens, C., Lisowski, C., et al. (August 2006). Completing Our Education: Green Chemistry in the Curriculum. *Journal of Chemical Education*, 83, No.8, pp. 1126-1129.
- [16] Song, Y., Wang, Y., & Geng, Z. (May 2004). Some Exercises Reflecting Green Chemistry Concepts. *Journal of Chemical Education*, 81, No.5, pp. 691-692.
- [17] Cann, M. C., Dickneider, T., Foley, T., Marx, D., Narsavage-Heald, D., & Wasilewski, J. (s.d.). *ATOM ECONOMY: A Measure of the Efficiency of a Reaction*. Obtido em Julho de 2009, de Greening Across The Chemistry Curriculum: <http://academic.scranton.edu/faculty/CANNM1/organicmodule.html>
- [18] Merat, L. M., & Gil, R. A. (2003). Inserção do Conceito de Economia Atômica no Programa de uma Disciplina de Química Orgânica Experimental. *Química Nova*, 26, No.5, pp. 779-781.
- [19] Cann, M. C., & Dickneider, T. A. (July 2004). Infusing the Chemistry Curriculum with Green Chemistry Using Real-World Examples, Web Modules, and Atom Economy in Organic Chemistry Courses. *Journal of Chemical Education*, 81, No.7, pp. 977-980.
- [20] Reed, S. M., & Hutchison, J. E. (December 2000). Green Chemistry in the Organic Teaching Laboratory: An Environmentally Benign Synthesis of Adipic Acid. *Journal of Chemical Education*, 77, No.12, pp. 1627-1629.
- [21] McKenzie, L. C., Thompson, J. E., Sullivan, R., & Hutchison, J. E. (2004). Green chemical processing in the teaching laboratory: a convenient liquid CO₂ extraction of natural products. *Green Chemistry*, 6, pp. 355-358.
- [22] Wellman, W. E., & Noble, M. E. (May 2003). Greening the Blue Bottle. *Journal of Chemical Education*, 80, No.5, pp. 537-540.
- [23] McCarthy, S. M., & Gordon-Wylie, S. W. (January 2005). A Greener Approach for Measuring Colligative Properties. *Journal of Chemical Education*, 82, No.1, pp. 116-119.
- [24] Singh, M. M., Szafran, Z., & Pike, R. M. (December 1999). Microscale Chemistry and Green Chemistry: Complementary Pedagogies. *Journal of Chemical Education*, 76, No.12, pp. 1684-1686.

Bibliografia Não Referenciada

- Collins, T. J. (November 1995). Introducing Green Chemistry in Teaching and Research. *Journal of Chemical Education*, 72, No.11, pp. 965-966.
- Constable, D. J., Curzons, A. D., & Cunningham, V. L. (2002). Metrics to "green" chemistry - which are the best? *Green Chemistry*, 4, pp. 521-527.
- Costa, D. A., Ribeiro, M. G., & Machado, A. A. (Abr/Jun de 2008). Uma Revisão da Bibliografia sobre o Ensino da Química Verde. *Boletim da Sociedade Portuguesa de Química*, 109, pp. 47-51.
- Dupont, J. (2000). Economia de Átomos, Engenharia Molecular e Catálise Organometálica Bifásica: Conceitos Moleculares para Tecnologias Limpas. *Química Nova*, 23(6), pp. 825-831.

Hjeresen, D. L., Schutt, D. L., & Boese, J. M. (December 2000). Green Chemistry and Education. *Journal of Chemical Education* , 77, No.12, pp. 1543-1547.

Leitner, W. (2004). Focus on education in Green Chemistry. *Green Chemistry* , 6, p. 351.

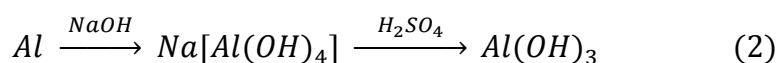
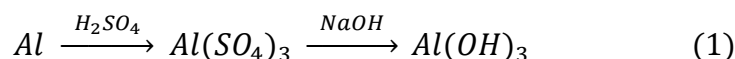
Marteel-Parrish, A. E. (February 2007). Toward the Greening of Our Minds: A New Special Topics Course. *Journal of Chemical Education* , 84, No.2, pp. 245-247.

Pickering, M., & LaPrade, J. E. (June 1986). Macro versus Microlab: A Controlled Study of Time Efficiency. *Journal of Chemical Education* , 63, No.6, pp. 535-536.

ANEXO 1 - Exercícios Teórico – Práticos

(Baseados em trabalhos publicados recentemente [11, 16-18].)

Ex. 1: O hidróxido de alumínio emprega-se como antiácido: neutraliza o excesso de ácido no estômago e reduz a sua acidez. Esta diminuição da acidez do estômago pode ajudar a aliviar os sintomas das úlceras, ardor de estômago ou dispepsia, por isso faz parte da composição de um medicamento utilizado para a gastrite. Pretende-se preparar 8 mol deste composto ($Al(OH)_3$) a partir de alumínio (Al), ácido sulfúrico diluído (H_2SO_4) e uma solução de hidróxido de sódio ($NaOH$). Esta preparação pode fazer-se utilizando um dos seguintes mecanismos:

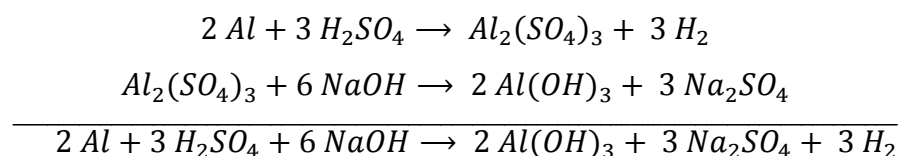


- Qual das reacções é melhor em termos de minimizar a quantidade de matéria-prima?
- Proponha uma nova reacção em que se possa “salvar” mais químicos.

Resolução:

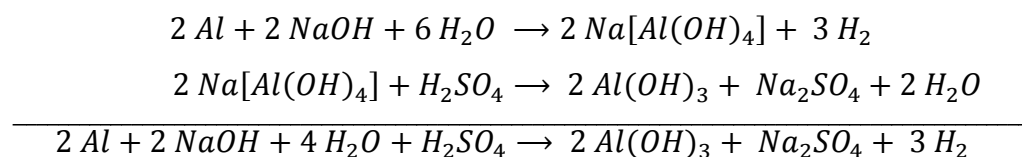
- Quando as matérias-primas e as condições reaccionais são as mesmas, o mecanismo reaccional a seguir é aquele que utilizar menos quantidade de matéria-prima para preparar 1 mol de produtos. Pela estequiometria das reacções temos que 8 mol Al produzem 8 mol $Al(OH)_3$, resta saber que quantidade de H_2SO_4 e $NaOH$ é necessária em cada reacção.

(1)



Para preparar 8 mol de $Al(OH)_3$ são precisas 12 mol de H_2SO_4 e 24 mol de $NaOH$.

(2)



Para preparar 8 mol de $Al(OH)_3$ são precisas 4 mol de H_2SO_4 e 8 mol de $NaOH$.

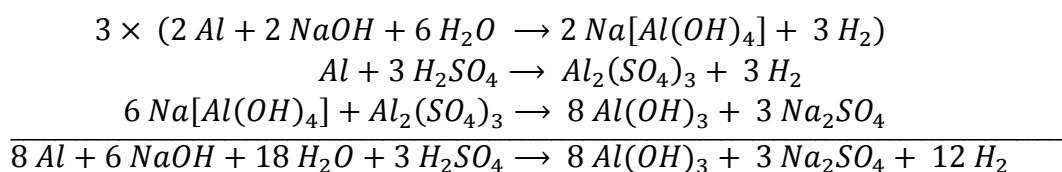
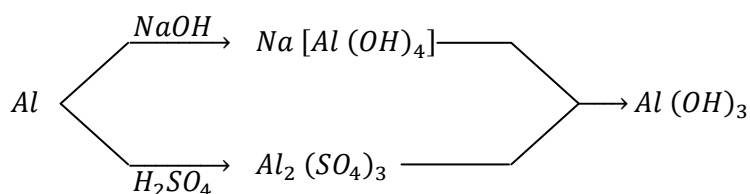
Deste modo conclui-se que a reacção (2) necessita de menos quantidade de matérias-primas pelo que é melhor do ponto de vista da QV.

- b) Interessa encontrar uma reacção melhor do que as anteriores onde sejam utilizadas ainda menos matérias-primas. Assim, começa por se comparar as propriedades dos produtos intermediários das reacções (1) e (2).

O sulfato de alumínio, $Al_2(SO_4)_3$, é uma solução ácida e o aluminato de sódio, $Na[Al(OH)_4]$, é uma solução básica.

Da mistura das duas soluções e por metátese das mesmas resulta $Al(OH)_3$.

Esquematizando:



Nesta reacção são necessárias 3 mol de H_2SO_4 e 6 mol de $NaOH$, para preparar 8 mol de $Al(OH)_3$.

Pode-se agora calcular a taxa de utilização atómica para as 3 reacções (Tabela A1-1), através da qual é mais perceptível todas as conclusões tiradas anteriormente.

Tabela A1 - 1 - Taxa de utilização atómica para cada uma das reacções.

Reacção	Taxa de utilização atómica	
	Expressão	Valor (%)
1	$\frac{2 \times M(Al(OH)_3)}{2 \times M(Al(OH)_3) + 3 \times M(Na_2SO_4) + 3 \times M(H_2)}$	26
2	$\frac{2 \times M(Al(OH)_3)}{2 \times M(Al(OH)_3) + M(Na_2SO_4) + 3 \times M(H_2)}$	51
3	$\frac{8 \times M(Al(OH)_3)}{8 \times M(Al(OH)_3) + 3 \times M(Na_2SO_4) + 12 \times M(H_2)}$	58

Ex. 2: O nitrato de cobre(II) é um corante intermediário usado em diversas indústrias de transformação Indústria Têxtil. Pretende-se preparar 3 mol deste composto ($Cu(NO_3)_2$) de 3 formas diferentes, a partir de:

A – Cobre e ácido nítrico concentrado

B – Cobre e ácido nítrico diluído

C – Óxido de cobre (preparado partindo de cobre) e ácido nítrico

Nota: Os produtos formados são dióxido de azoto (NO_2) no caso do ácido concentrado e monóxido de azoto (NO) no caso do ácido diluído.

a) Avalie os mecanismos propostos em termos de quantidades de matérias-primas e reagentes utilizados e ainda quais os subprodutos formados e em que quantidades.

Resolução:

Vejamos as 3 reacções:

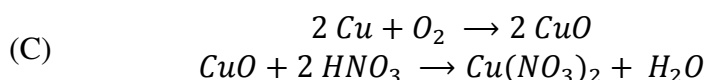
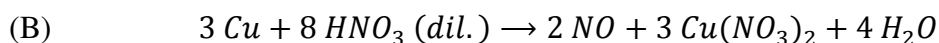
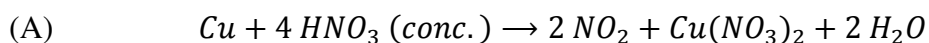


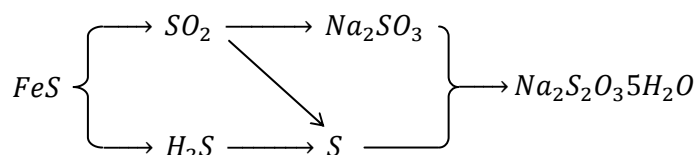
Tabela A1 - 2 - Avaliação da quantidade/qualidade de matérias-primas, produtos e subprodutos em cada reacção

Reacções	Quantidade (mol)					
	Matérias-primas		Produtos	Subprodutos		
	Cu	HNO_3	$Cu(NO_3)_2$	H_2O	NO_2	NO
A	3	12	3	6	6	---
B	3	8	3	4	---	2
C	3	6	3	3	---	---

Por análise da tabela anterior (Tabela A1-2) conclui-se que a reacção C, em termos do princípio da QV da máxima utilização atómica das matérias-primas, é a melhor pois a reacção A é a que necessita de maior quantidade de HNO_3 e produz mais quantidade de poluentes enquanto a reacção C é a que necessita de menor quantidade de HNO_3 e não polui uma vez que o único subproduto produzido é a água, benigna para o ambiente.

Ex. 3: O sal tiosulfato de sódio pentahidratado ($Na_2S_2O_3 \cdot 5H_2O$), conhecido por “hipo dos fotógrafos”, é utilizado na indústria fotográfica na formulação de banhos fixadores. Também é utilizado em curtumes e pode ser usado para remoção rápida de cloro da água a ser usada em aquários. Em química analítica, o mais importante uso advém do facto do ião tiosulfato actuar como agente redutor do iodo.

O $Na_2S_2O_3 \cdot 5H_2O$ pode ser preparado com base no seguinte esquema:

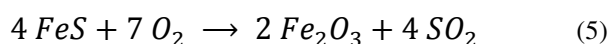
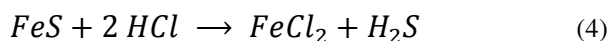
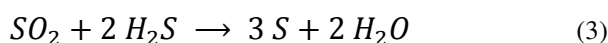
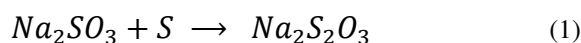


- a) Indique a melhor relação estequiométrica $\left(\frac{n \text{ FeS para preparar } SO_2}{n \text{ FeS para preparar } H_2S} \right)$ para maximizar a utilização da matéria-prima.

Nota: uma vez que a preparação do sal envolve várias etapas, escreva todas as reacções envolvidas no processo bem como o balanço entre elas (mecanismo da reacção) e de seguida calcule a relação estequiométrica.

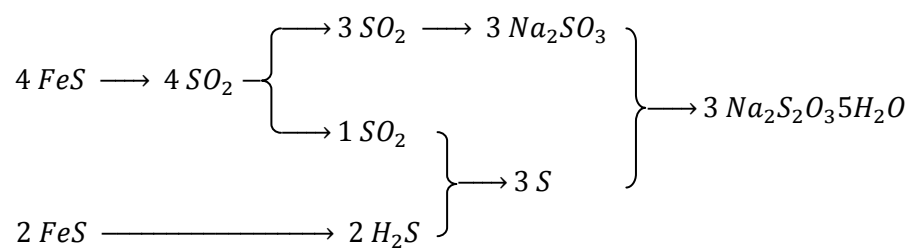
Resolução:

As reacções relevantes para o processo são:



Conjugando as reacções (1), (2) e (3) concluímos que para preparar 3 mol de tiosulfato de sódio, são necessárias 4 mol de SO_2 e 2 mol de H_2S , isto porque: para preparar 3 mol de $Na_2S_2O_3$, são necessárias 3 mol de Na_2SO_3 e 3 mol de S (1), para preparar 3 mol de Na_2SO_3 são necessárias 3 mol de SO_2 (2) e para preparar 3 mol de S são necessárias 1 mol de SO_2 e 2 mol de H_2S (3). Para preparar 4 mol de SO_2 são necessárias 4 mol de FeS (5) e para preparar 2 mol de H_2S são necessárias 2 mol de FeS (4). Deste modo a relação estequiométrica para a utilização máxima de matéria-prima é $\frac{n \text{ FeS para preparar } SO_2}{n \text{ FeS para preparar } H_2S} = \frac{4}{2} = 2$

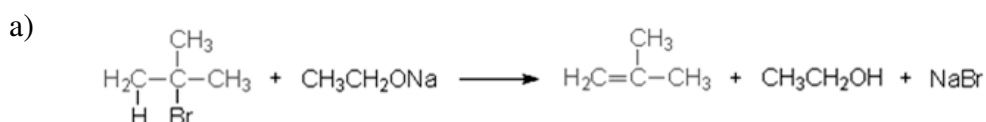
que pode ser representada pelo esquema seguinte:



Ex. 4: Para medirmos a eficiência de uma reacção e a sua aceitabilidade ambiental recorreremos não só ao rendimento mas ao conceito de economia de átomos. Determine a economia atómica $\left(\frac{\text{Massa dos átomos incorporados}}{\text{Massa total dos átomos dos reagentes}} \times 100\right)$ de cada uma das reacções:

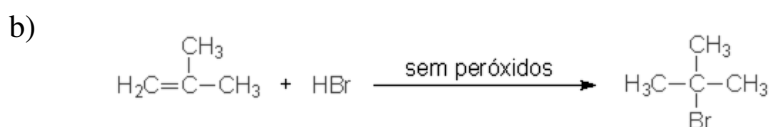
- Preparação de metilpropeno a partir de 2-bromo-2-metilpropano e etóxido de sódio (reacção de substituição)
- Adição de brometo de hidrogénio ao metilpropeno
- Síntese Wittig de metilciclohexano
- Síntese do óxido de etileno (via catalítica)
- Síntese da BHC Company do ibuprofeno

Resolução:



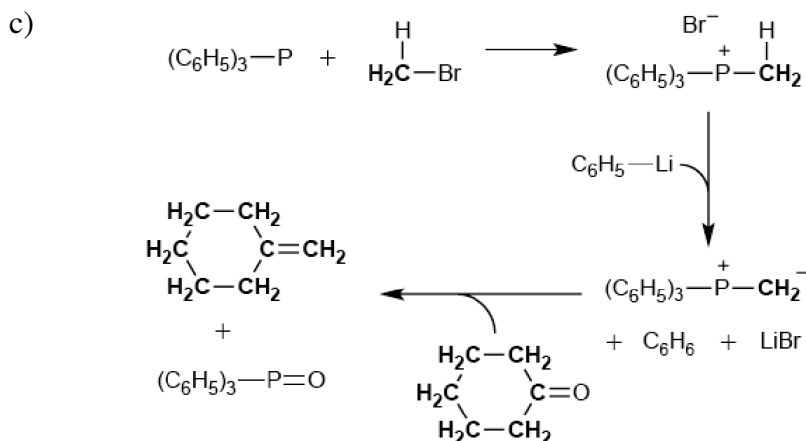
Reagentes		Átomos incorporados		
Fórmula	Massa (Mr)	Fórmula	Massa	
$\text{C}_4\text{H}_9\text{Br}$	137	4C, 8H	56	
$\text{C}_2\text{H}_5\text{ONa}$	68	---	---	
Total	6C, 14H, Br, O, Na	205	4C, 8H	56

$$\% \text{ Economia atómica} = \frac{56}{205} \times 100 = 27\%$$



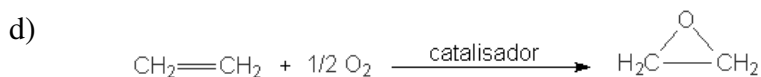
Reagentes		Átomos incorporados		
Fórmula	Massa (Mr)	Fórmula	Massa	
C_4H_8	56	4C, 8H	56	
HBr	81	H, Br	81	
Total	4C, 9H, Br	137	4C, 9H, Br	137

$$\% \text{ Economia atómica} = \frac{137}{137} \times 100 = 100\%$$



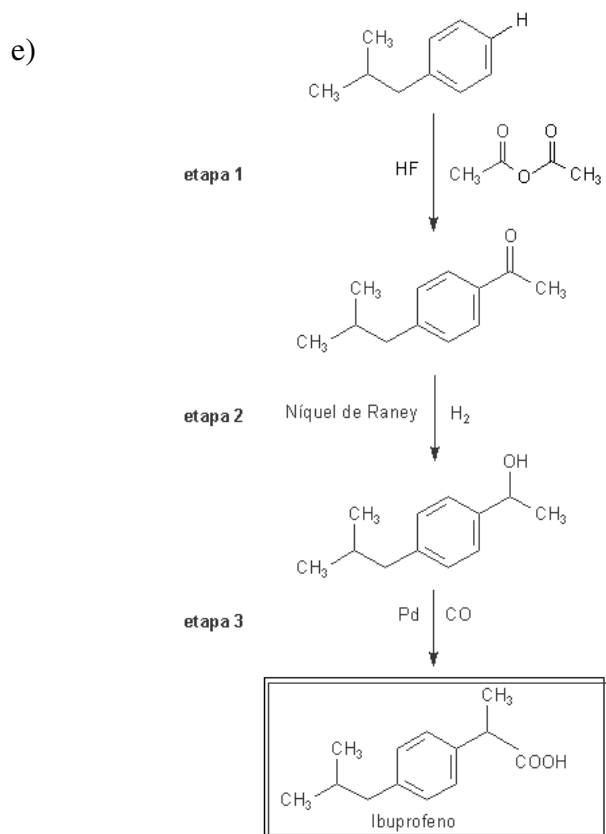
Reagentes		Átomos incorporados		
Fórmula	Massa (Mr)	Fórmula	Massa	
$(\text{C}_6\text{H}_5)_3 - \text{P}$	262	---	---	
CH_3Br	95	C, 2H	14	
$\text{C}_6\text{H}_5 - \text{Li}$	84	---	---	
$\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}$	98	6C, 10H	82	
Total	31C, 33H, Br, P, Li, O	539	7C, 12H	96

$$\% \text{ Economia atómica} = \frac{96}{539} \times 100 = 18\%$$



Reagentes		Átomos incorporados		
Fórmula	Massa (Mr)	Fórmula	Massa	
C_2H_4	28	2C, 4H	28	
$1/2 \text{O}_2$	16	O	16	
Total	2C, 4H, O	44	2C, 4H, O	44

$$\% \text{ Economia atómica} = \frac{44}{44} \times 100 = 100\%$$



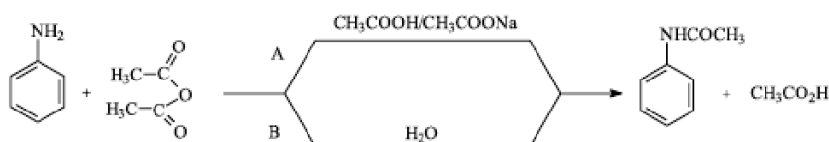
Reagentes		Átomos incorporados		
Fórmula	Massa (Mr)	Fórmula	Massa	
$C_{10}H_{14}$	134	10C, 13H	133	
$C_4H_6O_3$	102	2C, 3H, O	43	
H_2	2	2H	2	
CO	28	C, O	28	
Total	15C, 22H, 4O	266	13C, 18H, 2O	206

$$\% \text{ Economia atómica} = \frac{206}{266} \times 100 = 77\%$$

Ex. 5: A economia atômica é uma ferramenta bastante útil para uma avaliação rápida da quantidade de rejeitos que serão gerados pela reacção em pauta. No entanto, não leva em conta o rendimento da reacção nem a presença de outras substâncias além dos reagentes. Assim, recorre-se ao factor E, $\left(\frac{\sum \text{massas dos produtos secundários}}{\text{massa do produto desejado}}\right)$, que leva em consideração todas as substâncias utilizadas na reacção, incluindo os solventes (excepto água) e a parcela de reagentes não convertidos. Quanto maior o valor do factor E, maior a massa de rejeito gerada e menos aceitável o processo, do ponto de vista ambiental.

Calcule o valor do factor E para as seguintes sínteses, atendendo às condições experimentais e rendimentos obtidos (Tabela A1-3):

a) Preparação da acetanilida



b) Preparação de p-nitroacetanilida

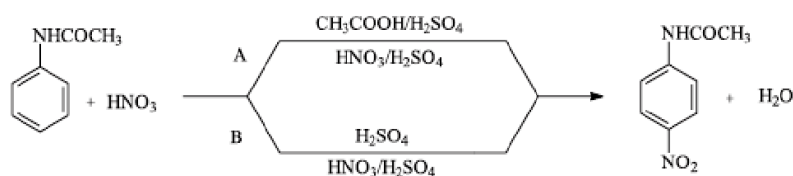


Tabela A1 - 3 - Condições experimentais e rendimentos obtidos nas rotas testadas para as sínteses de acetanilida e p-nitroacetanilida

Produto	Rota A			Rota B		
	Reagentes	Quantidade	Rend. (%)	Reagentes	Quantidade	Rend. (%)
Acetanilida $C_6H_5NHC_2H_3O_2$	anilina	7,75g	90	anilina	7,75g	85
	anidrido acético	9,15g		anidrido acético	9,7g	
	ácido acético	8,4g		água	60mL	
	acetato de sódio	2,1g				
p-nitroacetanilida	acetanilida	5g	84	acetanilida	5g	90
	ácido nítrico	3,8g		ácido nítrico	3,9g	
	ácido sulfúrico conc.	26,2g		ácido sulfúrico conc.	31,3g	
	ácido acético	6,25g				

Resolução:

a) Rota A:

m _{inicial} (g)	7,75	9,15	8,4 + 2,1		
M (g/mol)	93	102		135	60
n _{inicial} (mol)	0,083 (R.L.)	0,0897			
$\eta = \frac{n_{obtido}}{n_{teor.esp.}} \Leftrightarrow 0,9 = \frac{n_{obtido}}{0,083} \Leftrightarrow n_{obtido} = 0,0747\text{mol}$					
n _{final} (mol)	0,0083	0,015		0,0747	0,0747
m _{final} (g)	0,7719	1,53		10,0845	4,482
$factor\ E = \frac{0,7719 + 1,53 + 8,4 + 2,1 + 4,482}{10,0845} = 1,7$					

Rota B:

m _{inicial} (g)	7,75	9,7	(60mL)		
M (g/mol)	93	102		135	60
n _{inicial} (mol)	0,083 (R.L.)	0,0951			
$\eta = \frac{n_{obtido}}{n_{teor.esp.}} \Leftrightarrow 0,85 = \frac{n_{obtido}}{0,083} \Leftrightarrow n_{obtido} = 0,07055\text{mol}$					
n _{final} (mol)	0,01245	0,02455		0,07055	0,07055
m _{final} (g)	1,15785	2,5041		9,52425	4,233
$factor\ E = \frac{1,15785 + 2,5041 + 4,233}{9,52425} = 0,8$					

b) Rota A:

m _{inicial} (g)	5	3,8	26,2+6,25		
M (g/mol)	135	63		180	18
n _{inicial} (mol)	0,037 (R.L.)	0,06			
$\eta = \frac{n_{obtido}}{n_{teor.esp.}} \Leftrightarrow 0,84 = \frac{n_{obtido}}{0,037} \Leftrightarrow n_{obtido} = 0,03108mol$					
n _{final} (mol)	0,00592	0,02892		0,03108	0,03108
m _{final} (g)	0,7992	1,82196		5,5944	0,55944
$factor\ E = \frac{0,7992 + 1,82196 + 26,2 + 6,25 + 0,55944}{5,5944} = 6,4$					

Rota B:

m _{inicial} (g)	5	3,9	31,3		
M (g/mol)	135	63		180	18
n _{inicial} (mol)	0,037 (R.L.)	0,0619			
$\eta = \frac{n_{obtido}}{n_{teor.esp.}} \Leftrightarrow 0,9 = \frac{n_{obtido}}{0,037} \Leftrightarrow n_{obtido} = 0,0333mol$					
n _{final} (mol)	0,0037	0,02860		0,0333	0,0333
m _{final} (g)	0,4995	1,8018		5,994	0,5994
$factor\ E = \frac{0,4995 + 1,8018 + 31,3 + 0,5994}{5,994} = 5,7$					

Ex. 6: Por análise do protocolo das actividades laboratoriais seguintes, avalie a sua verdura usando como instrumento de análise a Estrela Verde, uma métrica semi-quantitativa mas holística.

Actividade 1: Separar os componentes de uma mistura de água, sal e solo (efectuada através de uma decantação, seguida de filtração e destilação simples).

Actividade 2: Separar uma gordura de uma solução aquosa

- Mistura de óleo ou azeite e água separada por decantação;
- Mistura de hexano e água separada por decantação.

Actividade 3: Dessalinizar água do mar ou água salgada (por destilação simples).

Actividade 4: Separar dois líquidos miscíveis (uma mistura de água e acetona é separada por destilação fraccionária).

Resolução:

A utilização da EV implica inventariar todas as substâncias intervenientes; recolher os símbolos indicativos das frases de risco/segurança usadas na rotulagem destas substâncias; atribuir pontuações a cada substância segundo a tabela 2 do capítulo 2.3.4. do texto (Tabela A1-4) e construir a EV atribuindo pontuação a cada um dos 12 Princípios da QV de acordo com a tabela 3 do capítulo 2.3.4. do texto (Tabelas A1-5 e A1-6).

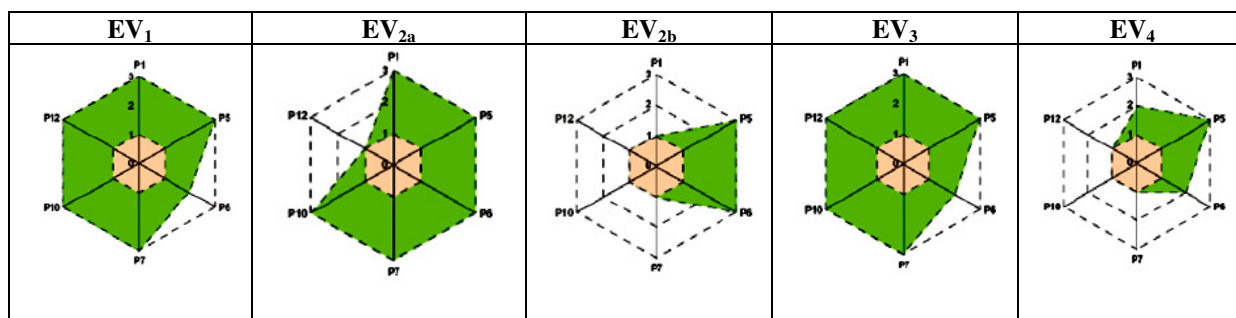
Tabela A1 - 4 – Riscos para a saúde, ambiente e de acidente de todas as substâncias envolvidas

Reagentes	Símbolos	Pontuação de riscos		
		para a saúde	para o ambiente	de acidente
Acetona	X_i, F	2	1	3
Água	---	1	1	1
Azeite	F	1	1	3
Cloreto de sódio	---	1	1	1
Hexano	X_n, F, N	2	3	3
Óleo de cozinha	F	1	1	3
Solo	---	1	1	1

Tabela A1 - 5 – Pontuações para construir as EV para as actividades laboratoriais

Princípio da QV	EV ₁		EV _{2a}		EV _{2b}		EV ₃		EV ₄	
	p_2	explicação	p_2	explicação	p_2	explicação	p_2	explicação	p_2	explicação
P ₁	3	Todos os resíduos são inócuos	3	Todos os resíduos são inócuos	1	Hexano (X_n, F, N)	3	Todos os resíduos são inócuos	2	Acetona (X_i, F) risco moderado para a saúde
P ₅	3	Não se usam substâncias auxiliares	3	Não se usam substâncias auxiliares	3	Não se usam substâncias auxiliares	3	Não se usam substâncias auxiliares	3	Não se usam substâncias auxiliares
P ₆	2	Temperatura superior à ambiente	3	Temperatura ambiente	3	Temperatura ambiente	2	Temperatura superior à ambiente	2	Temperatura superior à ambiente
P ₇	3	Substância renovável	3	Substância renovável	1	Substância não renovável	3	Substância renovável	1	Substância não renovável
P ₁₀	3	Substância degradável	3	Substância degradável	1	Substância não degradável	3	Substância degradável	1	Substância não degradável
P ₁₂	3	Baixo risco de acidente químico	1	Óleo e azeite são inflamáveis	1	Elevado risco de acidente químico	3	Baixo risco de acidente químico	1	Elevado risco de acidente químico

Tabela A1 - 6 – EV para as actividades laboratoriais



Por mera comparação visual verifica-se que a EV apresenta uma área próxima da máxima para as actividades 1 e 3, apenas o 6.º Princípio tem pontuação 2, devido à realização de uma destilação ($T > T_{amb.}$). Para a actividade 2a, a EV apresenta uma área verde mais reduzida, pois embora a pontuação do 6.º Princípio seja 3 ($T = T_{amb.}$), a pontuação do 12.º é 1, pois o óleo e o azeite são inflamáveis. Para as actividades 2b e 4, a área da EV é muito reduzida devido à utilização do hexano e da acetona, respectivamente.

ANEXO 2 - Protocolos das Actividades Laboratoriais

1. Extracção de Limoneno a partir da casca de citrinos, usando CO_2 líquido como solvente verde

Material e Reagentes:

1 Fio de cobre	Cascas de laranja
1 Papel de filtro ou tela metálica	Gelo seco moído
1 Pinça	
1 Proveta	
1 Tubo de centrifugação com tampa de 15mL	

Procedimento Experimental:

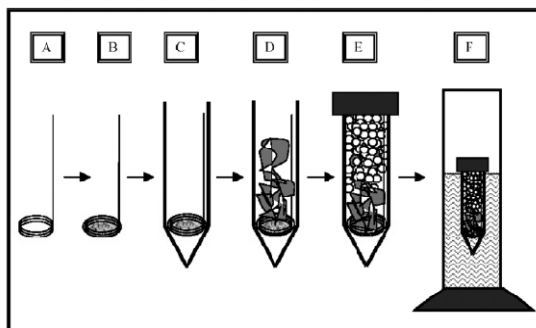


Figura A2 - 1 - Ilustração do processo de extração com CO_2 líquido retirada de [21].

A – Constrói-se uma “armadilha” com um fio de cobre enrolado em bobinas e uma alça.

B – Coloca-se papel de filtro ou tela metálica entre as bobinas de arame.

C – Coloca-se a armadilha dentro de um tubo de centrifugação de 15mL.

D – Dentro do tubo, coloca-se cerca de 2,5g de cascas de laranja ralada.

E – Acaba-se de encher o tubo com gelo seco moído e tapa-se firmemente com a tampa.

F – Introduce-se o tubo, com a extremidade cónica para baixo, numa proveta contendo água morna (40-50°C) até metade da sua capacidade.

G – Conforme aumenta a pressão no tubo, o gás escapa lentamente através da segmentação da tampa. Após cerca de 15s o sólido começa a derreter e o CO_2 líquido aparece no tubo, em 3min o líquido ferve e o gás escapa, o que dá origem a que por um curto período de tempo sejam visíveis as 3 fases: sólido, líquido e gás. Durante este tempo, o CO_2 líquido move-se através do sólido, extrai o óleo da casca da laranja que se acumula no fundo do tubo. A armadilha impede com sucesso que a casca da laranja se mova na ponta do tubo durante a extração, pois as bobinas são suportadas pelos lados do tubo de centrífuga no ponto onde ele

estreita. Após a extracção o solvente evapora-se completamente e o produto isolado permanece na ponta do tubo. Quando o líquido parar de borbulhar e o gás deixar de se libertar, remove-se o tubo com uma pinça.

H – Repete-se o processo de extracção, as vezes que se quiser, recarregando o tubo com casca de laranja e gelo seco.

2. Síntese do Ácido Adípico

Material e Reagentes:

1 Balança semianalítica	Aliquat 336 (cloreto de metil-trioctil-amónio)
1 Balão de fundo redondo de 50mL com junta esmerilada	Ciclohexeno (C_6H_{10}) Hidrogenosulfato de potássio ($KHSO_4$)
1 Banho de areia	Peróxido de hidrogénio 30% (H_2O_2)
1 Banho de gelo	Tungstato de sódio di-hidratado ($Na_2WO_4 \cdot 2H_2O$)
1 Barra magnética	
1 Condensador	
1 Erlenmeyer de 50mL	
1 Esguicho	
1 Espátula	
1 Funil Buchner	
1 Manta de aquecimento c/ agitador	
1 Pipeta 5mL	
1 Papel de Filtro	
1 Tubo de secagem com cloreto de cálcio	

Perigos:

Aliquat 336 – tóxico, deve ser manuseado com luvas;

H_2O_2 30% - em contacto com a pele e os olhos pode causar graves queimaduras, deve ser manuseada com luvas e óculos de protecção;

$KHSO_4$ - soluções ácidas, devem ser tratadas adequadamente.

Procedimento Experimental:

A – Para o balão de fundo redondo, provido da barra magnética, deita-se 0,5g de $Na_2WO_4 \cdot 2H_2O$.

B – Junta-se de seguida 0,5g de Aliquat 336; 11,98g de H_2O_2 30% e 0,37g de $KHSO_4$.

C – Depois de agitada a mistura, acrescenta-se 2g de C_6H_{10} .

D – Adapta-se o condensador ao balão, ajusta-se o tubo de secagem com cloreto de cálcio à parte superior do condensador e aquece-se a mistura em banho de areia, ajustando a temperatura até refluxo, durante 2h.

E – Verifica-se o progresso da reacção, interrompendo a agitação e observando a existência da separação das camadas.

F – Após as 2h de aquecimento, retira-se o balão do banho de areia e enquanto a mistura reaccional ainda está quente, transfere-se a camada aquosa com uma pipeta para um Erlenmeyer de 50mL, deixando o catalisador de transferência de fase no balão.

G – Arrefece-se o Erlenmeyer num banho de gelo até total precipitação do ácido adípico.

H – Filtra-se com um funil de Buchner, lavando com pequenas quantidades de água gelada e seca-se ao ar.

I – Se necessário, purifica-se por recristalização, utilizando uma pequena quantidade de água quente.

3. Garrafa Azul

- Versão Clássica:

Material e Reagentes:

1 Espátula	600mL Água
1 Frasco com tampa de 1L	1mg Azul-de-metileno
1 Vareta	20g Glicose
	16g Hidróxido de potássio (<i>KOH</i>)

Procedimento Experimental:

A – Coloca-se 600mL de água no frasco e adiciona-se 16g *KOH* e agita-se até dissolver completamente.

B – De seguida dissolve-se 20g de glicose na solução de *KOH*.

C – Adiciona-se 1mg de azul-de-metileno e agita-se ligeiramente para dissolver o corante.

D – Aguarda-se e vê-se o que acontece.

- Versão Verde com materiais comuns:

Material e Reagentes:

1 Colher de chá	1/2 Colher de chá de vitamina C em pó
1 Copo	2,5 Copos de água
1 Frasco com tampa de 1L ou garrafa plástica	1-2 Gotas de Azul-de-metileno (suspensão aquosa a 5% de azul de metileno)
	1/4 Colher de chá de Sal
	1/8 Colher de chá de solução aquosa (1,61% de cobre proveniente de sulfato de cobre pentahidratado ($CuSO_4 \cdot 5H_2O$))

Procedimento Experimental:

A – Coloca-se no frasco os 4 primeiros reagentes (vitamina C, água, azul-de-metileno e sal).

B – Fecha-se o frasco e agita-se até que todos os ingredientes sejam dissolvidos.

C – Adiciona-se o $CuSO_4 \cdot 5H_2O$, fecha-se e agita-se de novo, pelo menos 20s.

D – Observe: a cor vai desaparecer em 2-4 min.

NOTA:

A vitamina C em pó está disponível em lojas de alimentos saudáveis.

O azul de metileno está disponível em lojas de animais para uso em aquários de peixes. É normalmente utilizado para tratar “ick” e proteger ovos dos fungos. Está disponível na forma de comprimidos contendo componentes adicionais ou na forma de solução: uma suspensão aquosa, contida num conta-gotas, que indica conter 5% de azul-de-metileno. A amostra não é homogénea, juntamente com o corante dissolvido, há partículas muito pequenas de tinta que se dissolvem lentamente enquanto se prepara a solução. Assim, é absolutamente necessário agitar o frasco antes de cada uso.

A fonte de cloreto de sódio é sal de mesa comum.

O sulfato de cobre penta-hidratado está disponível em lojas de ferragens, mas outra fonte são as lojas de animais, visto que na secção de aquários existe um produto, num conta-gotas, usado no controle do caracol, que é uma simples solução aquosa que tem a indicação de conter 1,61% de cobre proveniente de sulfato de cobre penta-hidratado.

A água da torneira também é utilizada nesta actividade. Esta varia significativamente dependendo da fonte daí serem factores primários de preocupação os solutos que contém e o pH. Em condições de pH baixo, pode-se adicionar uma pitada de bicarbonato de sódio ou então usar simplesmente mais azul-de-metileno.

Tanto a fonte dos reagentes como as quantidades são objecto de experimentação e de preferência pessoal. A actividade pode ser facilmente duplicada e realizada numa garrafa de plástico (PET) de 2L. A vantagem de ser plástico em vez de vidro, para além de menos perigoso, é que a garrafa de plástico vai “encolher” (ser sugada), como resultado da diminuição dos níveis de oxigénio, o que poderá ser usado como uma pista para os alunos quando estudam a demonstração.

Apesar de razoavelmente suaves, os ingredientes não são totalmente seguros. Em especial o azul-de-metileno e os produtos de cobre que não são destinados ao contacto humano. Assim, o recipiente usado na actividade não deve ser usado mais tarde para bebidas ou alimentos pois o azul-de-metileno pode ser absorvido por alguns polímeros.

4. Determinação da Massa Molar (M) através da depressão crioscópica

Material e Reagentes:

1 Balança	Ácido esteárico
1 Banho de água quente	Ácido láurico
1 Banho de gelo	Ácido mirístico
1 Espátula	Ácido palmítico
1 Pinça de madeira	
1 Termómetro	
1 Tubo de ensaio	

Procedimento Experimental:

A – Pesa-se cerca de 9g de ac. esteárico para um tubo de ensaio.

B – Coloca-se o tubo de ensaio num suporte e insere-se num banho de água quente (85-90°C) até a fusão completa do sólido.

C – Retira-se o tubo do banho quando todo o sólido estiver fundido e coloca-se num banho de gelo.

D – Com o termómetro, mede-se a temperatura da amostra de 30 em 30s, enquanto decorre a sua solidificação (cerca de 8-10min).

E – Coloca-se o tubo novamente no banho de água e aguarda-se até ocorrer uma nova fusão. Repete-se o procedimento descrito em C e D.

F – À amostra de 8g de ac. esteárico adiciona-se 1g de outro ácido gordo não identificado.

G - Coloca-se o tubo no banho de água e aguarda-se até que ocorra a fusão. Agita-se o tubo de ensaio para homogeneizar a mistura e repete-se o procedimento descrito em C e D. Faça pelo menos duas determinações da temperatura de fusão da mistura.

H – Repete-se o procedimento descrito em F e G aumentando a quantidade de ácido gordo contaminante para cerca de 2g.

Questões pós-laboratoriais:

1. Para cada ensaio, construa a curva de arrefecimento, T vs tempo e determine a temperatura de fusão do composto e da mistura.
2. Calcule ΔT_f para as misturas que estudou e com base na expressão $\Delta T_f = m \times K_f$, determine a massa molar média do ácido gordo contaminante (não identificado).

5. Síntese do Sulfato Tetraaminacobre(II) mono-hidratado

Material e Reagentes:

1 Almofariz com pilão	Água destilada
1 Balança semianalítica	Amoníaco 25% (m/m)
1 Banho de gelo	Etanol 96%
1 Dessecador	Sulfato de cobre(II) penta-hidratado
1 Equipamento para filtração por sucção	
1 Espátula	
1 Esguicho	
1 Gobelé 50mL	
1 Pipeta 10mL	
1 Pipeta 5mL	
1 Proveta 10mL	
1 Papel de filtro	
1 Vareta	
1 Vidro de relógio	

Procedimento Experimental:

A – Dissolve-se cerca de 2g (8mM) de sulfato de cobre(II) penta-hidratado, previamente reduzido a pó com a ajuda do almofariz, em 10mL de água destilada, num gobelé de 50mL.

B – Em seguida junta-se 2,6mL de solução de amoníaco (34,4mM), agitando-se até que o precipitado inicial azul claro de hidróxido de cobre(II) se dissolva para formar uma solução de cor azul forte.

C – Junta-se 10mL de etanol e deixa-se arrefecer em banho de gelo durante 1h, até precipitação de um sólido azul forte, de sulfato de tetraaminacobre(II) mono-hidratado.

D – Após a cristalização, filtram-se os cristais, por sucção, que são lavados com 5mL de etanol, deixando-os secar no filtro durante cerca de 10min.

E – Os cristais deixam-se num dessecador durante 1 semana e depois são pesados.

NOTA: Pode-se optar pela realização da actividade laboratorial a micro escala, a uma escala de 1/20.