

AVALIAÇÃO DA “MICROVERDURA” DE SÍNTESES COM A ESTRELA VERDE

Rita C. C. Duarte^a, Maria Gabriela T. C. Ribeiro^{a,*} e Adélio A. S. C. Machado^b^aREQUIMTE, Departamento de Química e Bioquímica, Faculdade de Ciências da Universidade do Porto, Rua do Campo Alegre 687, Porto 4169-007, Portugal^bDepartamento de Química e Bioquímica, Faculdade de Ciências da Universidade do Porto, Rua do Campo Alegre 687, Porto 4169-007, Portugal

Recebido em 25/10/2013; aceito em 27/02/2014; publicado na web em 17/06/2014

ASSESSMENT OF THE “MICRO-GREENNESS” OF SYNTHESSES USING THE GREEN STAR. This article reports a study to increase the overall greenness of chemical syntheses for first-year university laboratories. The separate evaluation of the micro-greenness of the three stages of synthesis (reaction, isolation and purification) using the Green Star (GS) was implemented and their respective contribution to overall greenness was investigated for two examples: syntheses of cobalt (III) tris(acetylacetonate) and potassium nitrosulfonate. Results showed that the post-reaction (work-up) steps are the most problematic for overall greenness. Greenness optimization can be achieved by combining the greenest procedures for each step obtained from different protocols available in the literature.

Keywords: green metrics; micro-greenness; reaction greenness improvement; green chemistry education; green synthesis.

INTRODUÇÃO

A emersão do moderno ambientalismo impôs progressivamente a necessidade de mudar o modo de atuação e desenvolvimento da Indústria Química¹ para sujeitar as suas práticas ao novo paradigma do Desenvolvimento Sustentável,² o que requer que os químicos assumam atitudes inovadoras e desenvolvam novas ferramentas para implementar a Química de modo a que possa contribuir para a Sustentabilidade. Esta mudança ideológica passa pela adoção de uma atitude holística que deve ser instilada nos estudantes de química desde o início da sua formação, com a apresentação das ideias e princípios da Química Verde^{3,4} e dando mais atenção ao contexto social e industrial da Química.⁵ No entanto, é frequente os educadores desta área não incluírem o tema na sala de aula e no laboratório.^{2,6} Em particular, a análise de revistas referentes ao ensino da Química permite concluir que atualmente, no ensino secundário, só uma fração limitada das experiências tem em atenção a necessidade de se incrementar a verdura da Química e que a análise desta, quando realizada, é frequentemente vaga e subjetiva, porque é implementada com uma postura reducionista.⁷ Esta situação ocorre também no ensino superior, nomeadamente nos cursos de formação de professores, nos quais a Química Verde continua a ser frequentemente ignorada.⁸

Na continuação do trabalho que se tem vindo a desenvolver sobre a implementação do ensino laboratorial da Química Verde e sobre a conceção de métricas de verdura para suporte desta atividade,⁹⁻¹⁴ tem-se em curso um estudo com o objetivo geral de aumentar a verdura química de sínteses realizadas nos laboratórios dos primeiros anos de cursos universitários. Em termos pedagógicos, a realização de sínteses é importante porque, além da prática de variadas técnicas laboratoriais, permite a abordagem de vários conceitos químicos fundamentais. Além disso, o estudo do processo de síntese de um composto em nível académico deve atender à sua desejável utilização industrial, nomeadamente quanto ao escalamento necessário. Este aspeto é frequentemente desprezado no ensino, por exemplo, os protocolos existentes ignoram, geralmente, a importância das operações físicas na atividade industrial e limitam-se a referir os perigos dos reagentes

utilizados, raramente indicando os problemas com os resíduos produzidos. Por outro lado, é importante salientar que o processo de síntese de um composto não envolve apenas a reação química usada para a sua obtenção, mas também o acabamento do produto (“work-up”). Este consiste, por exemplo, na realização do isolamento do produto (separação da mistura reacional) e da sua subsequente purificação, duas fases quase sempre presentes no processo de síntese a seguir à reação (ver a Figura 1, em que se procura evidenciar as diferentes componentes materiais nas fases). Em cada uma das três fases do processo é utilizado um conjunto de materiais e condições específicas que tem influência na verdura do mesmo. A consideração das fases do acabamento é importante tendo em vista, nomeadamente, a avaliação da verdura com respeito à sua realização industrial, na qual a respetiva execução requer equipamento adicional que implica normalmente em um elevado consumo de energia, além de custos de capital. Atualmente, no ensino da química, pouco ou nenhum esforço tem sido realizado no sentido de avaliar a influência destas fases na verdura química da produção de um composto. Em consequência, foi decidido explorar este aspeto para acrescentar um outro objetivo ao já referido (aumentar a verdura química de sínteses realizadas no laboratório) – o de alertar os alunos para as numerosas e complexas facetas com importância no fabrico industrial dos produtos químicos, mas que são vulgarmente omitidas no ensino. Assim, no âmbito do esforço anterior de usar métricas de verdura para suporte do ensino da Química Verde, tem-se procurado desenvolver ou rever protocolos de experiências de síntese que suportem também este objetivo. Neste contexto, foi decidido explorar o uso de métricas holísticas¹¹⁻¹³ para avaliar isoladamente a verdura de cada uma das três fases do processo de síntese e a sua contribuição para a respetiva verdura global.

Este artigo apresenta os primeiros resultados deste programa e tem como primeiro objetivo específico apresentar a utilização da métrica holística Estrela Verde (EV) na avaliação separada da “microverdura” das fases de reação (R), isolamento (I) e purificação (Pu) do produto, bem como do seu conjunto, o processo global (G) de síntese, de modo a procurar definir a relação entre as respetivas EV e analisar o modo como cada uma das fases afeta a verdura global da síntese. Um segundo objetivo é chamar a atenção para a importância das operações do work-up para a verdura do processo de síntese. Finalmente, um

*e-mail: gribeiro@fc.up.pt

terceiro objetivo, de natureza diferente, é mostrar como se pode usar a abundante literatura pedagógica referente a trabalhos de laboratório, presentemente também disponível na internet, para estabelecer protocolos de verdura aumentada a serem usados em trabalhos práticos de síntese. A aplicação do procedimento desenvolvido permite um novo modo de realizar a otimização da verdura de síntese, com dados de literatura, sem necessidade de realizar trabalho experimental.

Estes objetivos serão apresentados e discutidos mediante dois casos, as sínteses do triacetilacetatonatocobalto(III), $[\text{Co}(\text{acac})_3]$, e do tri(sulfito- κS)nitrito(3-) de potássio (ou nitrilossulfonato de potássio), $\text{K}_3[\text{N}(\text{SO}_3)_3]$. Estas duas sínteses foram escolhidas devido ao número apreciável de protocolos existentes para ambas e à diversidade das EV obtidas para as várias fases da síntese.

	REAÇÃO (R): A + B → P + C	ISOLAMENTO (I): MISTURA REACIONAL → P	PURIFICAÇÃO (Pu): P → P _{FINAL}
REAGENTES	X		
CATALISADORES E PROMOTORES	X		
R. AUXILIARES: ÁCIDOS, BASES, ETC.	X	X	X
SOLVENTES	X	X	X

Figura 1. As fases do processo de síntese e o envolvimento da matéria nas mesmas; A, B – reagentes estequiométricos; P – produto; C – coprodutos

METODOLOGIA

Para as sínteses apresentadas, realizadas no âmbito das disciplinas de Laboratório de Química III e de Laboratório de Química Inorgânica dos cursos de Química de duas universidades portuguesas,^{15,16} foram recolhidos protocolos (Pr) constantes nas páginas das disciplinas na internet e outros alternativos, publicados em revistas científicas e livros de texto de experiências de química preparativa, bem como em páginas de universidades de outros países. Após a recolha dos protocolos, realizou-se a avaliação e comparação da verdura das sínteses a partir da sua análise, utilizando a EV como instrumento de análise da verdura.¹¹⁻¹³ Planilhas prontas para a construção automática das EV podem ser encontradas na internet, na página “Pedagogia da Química Verde – Educação para a Sustentabilidade”.¹⁷

A avaliação foi efetuada considerando separadamente as fases de reação, isolamento e purificação do produto, bem como o seu

Tabela 1. Princípios usados na avaliação da verdura em diferentes situações

PRINCÍPIO	TIPO DE SITUAÇÃO		
	ESCALAMENTO E DESENVOLVIMENTO DE PROCESSO	SÍNTESE LABORATORIAL	OPERAÇÃO NÃO REATIVA
P1 – Prevenção	X	X	X
P2 – Economia atômica	X	X	
P3 – Sínteses menos perigosas	X	X	
P4 – Planificação molecular de produtos seguros	X		
P5 – Solventes e substâncias auxiliares mais seguras	X	X	X
P6 – Planificação para a eficácia energética	X	X	X
P7 – Uso de matérias primas renováveis	X	X	X
P8 – Redução de derivatizações	X	X	
P9 – Catalisadores	X	X	
P10 – Planificação para a degradação	X	X	X
P11 – Análise para a prevenção da poluição em tempo real	X		
P12 – Química inerentemente mais segura quanto a acidentes	X	X	X

conjunto – o processo global. Como as fases envolvem operações de diferente natureza quanto aos princípios da Química Verde em jogo, as EV usadas nas diversas avaliações têm dimensões diferentes. A Tabela 1 fornece um resumo quanto aos princípios que são usados na avaliação da verdura em diferentes tipos de situação. Os princípios quatro (P4) e onze (P11) não são incluídos nas EV, uma vez que nas sínteses realizadas em contexto escolar não se planifica a criação de novos produtos químicos (P4), nem se põe a questão de analisar o processo em tempo real para controlar a poluição (P11), pelo que as EV referentes à reação química propriamente dita e ao processo global de síntese envolvem apenas dez pontas. Cada uma das fases de isolamento e purificação do produto envolve uma EV ainda mais simples, com apenas seis pontas, dado que, sendo operações “não reativas” (não envolvem reações químicas), não se aplicam também os princípios P2 (economia atômica), P3 (sínteses menos perigosas), P8 (redução de derivatizações) e P9 (catalisadores).^{12,13}

RESULTADOS

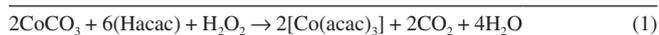
Síntese do triacetilacetatonatocobalto(III)

Foram encontrados seis protocolos para esta síntese,^{15,18-22} três em páginas da internet de universidades,^{15,18,21} dois em livros de experiências de Química Inorgânica^{19,22} e um publicado em revista científica.²⁰

Todos os protocolos (A-F, Tabela 2) usam o mesmo procedimento na fase de reação (R₁). Relativamente ao work-up, existem três procedimentos diferentes para o isolamento do produto (I₁-I₃) e cinco para a purificação (Pu₁-Pu₅). Para o protocolo C não é prescrita a realização de purificação do produto. Na Figura 2 apresentam-se os resultados da avaliação de verdura para os diversos protocolos, detalhados quer para cada uma das três fases (R, I e Pu), quer para o processo global (G). Os critérios utilizados para a construção das EV, os perigos e pontuações de todas as substâncias envolvidas e as componentes e pontuações para construir as EV de todos os protocolos são apresentados nas Tabelas 1S a 9S do Material Suplementar.

Reação

A EV do procedimento para a reação de síntese (R₁) usada em todos os protocolos (Pr A-F, Figura 2) tem pontuação máxima para os princípios P5, P8 e P9 porque não são usados solventes nem substâncias auxiliares (P5), só há uma etapa (P8) e não se usam catalisadores (P9). A pontuação é reduzida a 2 para os princípios P1, P3, P6 e P12 porque os resíduos apresentam perigos moderados para a saúde devido à acetilacetona em excesso (Xn) (P1) e porque

Tabela 2. Resumo dos protocolos recolhidos para a síntese do triacetilacetatonatocobalto(III)Protocolo A¹⁵**Reação (R₁):** equação (1), 208% exc. acetilacetona, 738% exc. peróxido de hidrogénio, T < 100 °C**Isolamento (I₁):** arrefecimento (banho de gelo e sal), filtração, secagem (estufa a 110 °C)**Purificação (Pu₁):** recristalização (tolueno aquecido e éter de petróleo), decantação, aquecimento, arrefecimento (banho de gelo), filtração, lavagem (éter de petróleo gelado), secagem (ao ar)Protocolo B¹⁸**Reação (R₁):** ≡ A (escala reduzida a metade)**Isolamento (I₁):** ≡ A**Purificação (Pu₂):** recristalização (tolueno e éter de petróleo ou heptano), aquecimento, filtração, arrefecimento (banho de gelo e sal), filtração, secagem (ao ar)Protocolo C¹⁹**Reação (R₁):** ≡ B**Isolamento (I₁):** ≡ A**Purificação:** não é prescritaProtocolo D²⁰**Reação (R₁):** ≡ A**Isolamento (I₂):** arrefecimento (banho de gelo e sal), filtração, lavagem (etanol arrefecido), secagem (estufa a 110 °C)**Purificação (Pu₃):** recristalização (tolueno a ferver e heptano), arrefecimento (banho de gelo), filtração, secagem (ao ar, na estufa a 110 °C)Protocolo E²¹**Reação (R₁):** ≡ A**Isolamento (I₃):** ≡ D (mas secagem não é feita na estufa e sim ao ar)**Purificação (Pu₄):** ≡ D (mas secagem não é feita na estufa e sim ao ar)Protocolo F²²**Reação (R₁):** ≡ A (aumento de escala para o dobro)**Isolamento (I₁):** ≡ A**Purificação (Pu₅):** recristalização (benzeno a ferver e éter de petróleo ou heptano), arrefecimento (banho de gelo e sal), filtração, secagem (ao ar)

a reação ocorre a temperatura inferior a 100 °C, mas superior à temperatura ambiente (P6); além disso, as substâncias envolvidas na reação (carbonato de cobalto(II) hidratado, acetilacetona, peróxido de hidrogénio e triacetilacetatonatocobalto(III) (Xn)) apresentam perigos moderados para a saúde (P3) e de acidente químico (P12). Para os restantes princípios, a pontuação é reduzida a 1 porque há um grande excesso de reagentes estequiométricos e são formados coprodutos (P2) e não são utilizadas substâncias renováveis (P7), nem substâncias degradáveis com produtos de degradação inócuos (P10).

Isolamento do produto

Nesta fase, os procedimentos I₁ (Pr A, B, C e F) e I₃ (Pr E), embora as EV não sejam todas iguais, apresentam a mesma verdura, medida pelo IPE (índice de preenchimento da EV, percentagem de área verde da estrela relativamente à área de verdura máxima) (IPE= 33,33), a mais elevada de todas. A EV do procedimento I₁ tem pontuação máxima para os princípios P1 e P5, uma vez que não se formam resíduos (P1) nem são usados solventes ou substâncias auxiliares (P5). A pontuação é reduzida a 2 para o princípio P12, porque o triacetilacetatonatocobalto(III) (Xn) apresenta perigo moderado de acidente químico. Nos restantes princípios foi atribuída a pontuação mínima porque esta fase é realizada a temperatura superior a 100 °C (P6) com substâncias que não são renováveis (P7), nem degradáveis com produtos de degradação inócuos (P10). No caso do procedimento I₃, a EV tem também pontuação máxima para os princípios P1 e P5 porque o único resíduo formado é o solvente (etanol), que não apresenta perigos para a saúde e o ambiente. A pontuação é reduzida a 2 para o princípio P6 porque o produto obtido é arrefecido em banho

de gelo. Nos restantes princípios atribuiu-se a pontuação mínima pelo facto de se utilizarem substâncias não renováveis (P7), nem degradáveis com produtos de degradação inócuos (P10), e porque o etanol (F), utilizado como solvente, apresenta perigo elevado de acidente químico (P12).

Para o procedimento I₂ (Pr D), a EV tem uma área verde mais reduzida (IPE = 25,00). A pontuação dos princípios P6 e P12 é reduzida a 1, porque esta fase é realizada a temperatura superior a 100 °C (P6) e porque se utiliza etanol (F) como solvente (P12). A pontuação dos outros princípios é igual à obtida nos procedimentos anteriores, pelas razões referidas.

Purificação

Os procedimentos Pu₁ (Pr A) e Pu₅ (Pr F) são os que apresentam maior verdura. As EV têm pontuação igual a 2 para o princípio P6, uma vez que nesta fase ocorre aquecimento e arrefecimento entre 0 e 100 °C. A pontuação é reduzida a 1 para todos os outros princípios devido aos solventes utilizados, éter de petróleo (N, F) e tolueno (F) em Pu₁, e benzeno (T, F) e éter de petróleo ou heptano (N, F) em Pu₅, que apresentam perigo elevado para a saúde e/ou o ambiente (P1 e P5) e de acidente químico (P12); além disso, nenhuma das substâncias utilizadas é renovável (P7), nem degradável com produtos de degradação inócuos (P10).

As EV dos procedimentos Pu₂ (Pr B), Pu₃ (Pr D) e Pu₄ (Pr E) são iguais, apresentando uma área verde nula. A pontuação do princípio P6 é reduzida a 1, uma vez que esta fase decorre à temperatura superior a 100 °C. Nestes procedimentos utilizam-se como solventes o éter de petróleo ou heptano (N, F) em Pu₂, e o heptano (N, F) em Pu₃ e Pu₄, que apresentam perigos elevados para o ambiente (P1 e P5) e de acidente químico (P12). Além disso, o tolueno (F) é utilizado em todos estes procedimentos, apresentando elevado perigo de acidente químico (P12). A pontuação dos princípios P7 e P10 é igual à do procedimento anterior, pelas razões referidas.

Processo global

A EV do processo global depende das EV para cada uma das fases, reação, isolamento e purificação. As pontuações dos princípios P2 e P9 são iguais às pontuações para a reação, pois estes princípios não são avaliados no isolamento nem na purificação. Na pontuação do princípio P3, na EV global, consideram-se os perigos de todas as substâncias envolvidas, o que implica que solventes não utilizados na fase da reação, mas utilizados nas fases de work-up, afetem a pontuação deste princípio. Por esse motivo, a pontuação deste princípio na EV do processo global pode ser diferente da pontuação da EV da reação, embora este princípio não seja avaliado nas fases do work-up. No caso do princípio P8, considera-se a existência de duas etapas no caso de ser realizada a purificação (etapa tem aqui o significado de uma série de operações para obtenção do produto isolado),²³ uma correspondente ao conjunto da reação e isolamento e outra à purificação, uma vez que se isola o produto duas vezes, a primeira na fase de isolamento e a outra após a purificação. Também neste caso a pontuação do princípio na EV global é diferente da pontuação da EV da reação. Para os outros princípios, a pontuação corresponde à mais baixa pontuação de cada princípio, considerando todas as fases.

O protocolo C é o mais verde (G₃, resulta de R₁ e I₁, sem purificação; IPE = 31,25). Neste caso, como não há purificação, no protocolo global só se reduz a pontuação do princípio P6 relativamente à fase de reação, porque o isolamento do produto realiza-se a uma temperatura superior a 100 °C. Para os outros princípios, a pontuação é igual à da EV da reação.

Para os outros protocolos as EV são todas iguais, com IPE = 10,00, devido ao efeito das fases de isolamento e purificação. Para

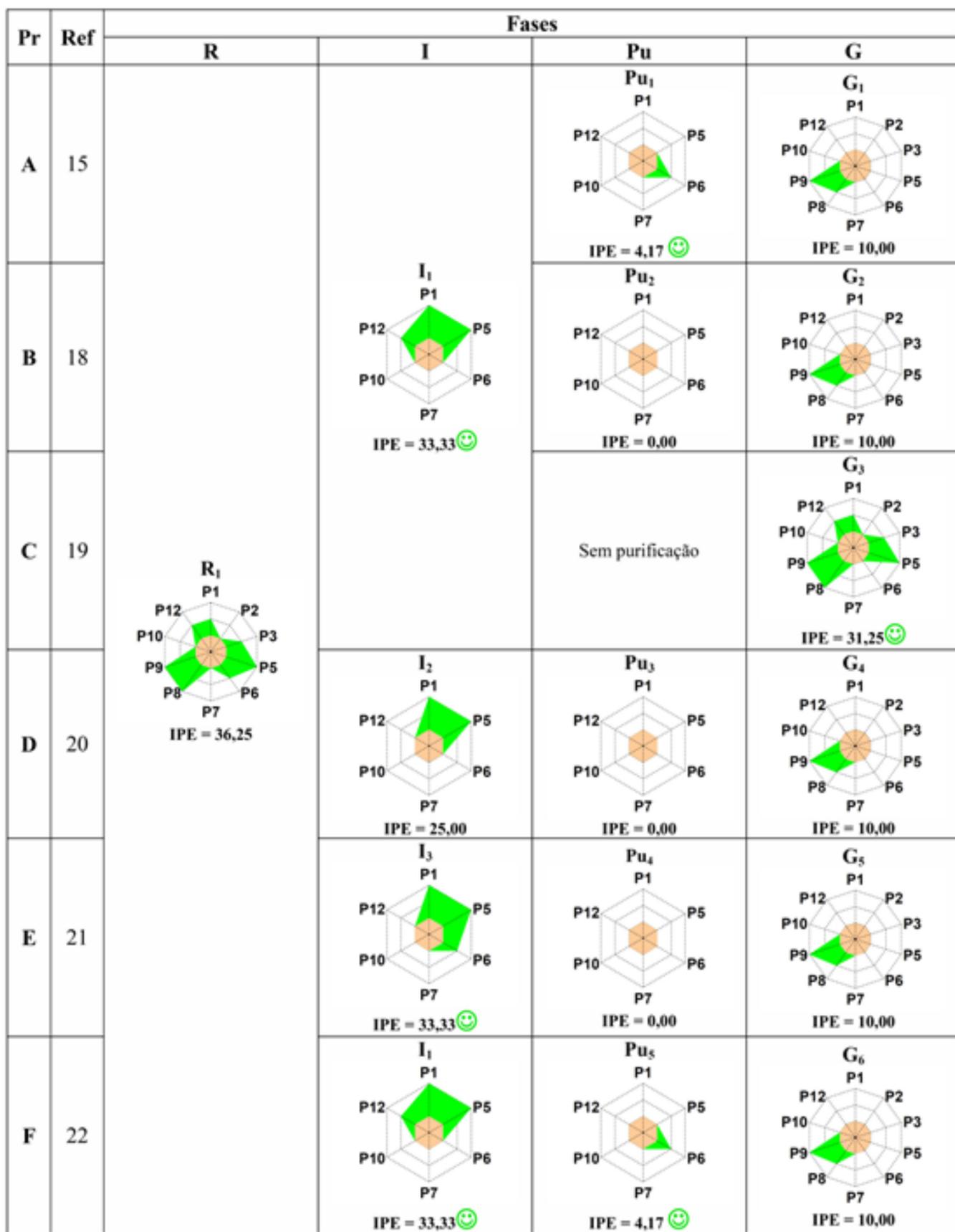


Figura 2. Comparação entre as EV obtidas para as fases de reação, de isolamento, de purificação e para o processo global nos vários protocolos da síntese do triacetilatonacolato(III); IPE – índice de preenchimento da EV; Pr – Protocolo; R – Reação; I – Isolamento; Pu – Purificação; G – Global; R_1 , I_1 , Pu_1 , e G_1 , correspondem a diferentes procedimentos encontrados para a reação, isolamento, purificação e processo global, respetivamente (ver a Tabela 2); 😊 - Protocolo mais verde

os protocolos B, D e E, a pontuação é reduzida devido à fase de purificação (IPE = 0,00). Para os protocolos A e F, a purificação tem pontuação 1 para todos os princípios, exceto para o P6 que tem pontuação 2. No entanto, neste caso, a pontuação do processo global fica reduzida a 1 para este princípio porque o princípio tem pontuação mínima para o isolamento.

Os resultados da avaliação mostram que o procedimento de isolamento e, principalmente, o de purificação do produto, são determinantes para a verdura global, implicando uma grande deterioração de verdura entre a fase de reação e o processo global.

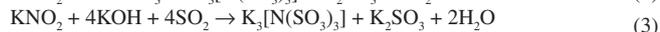
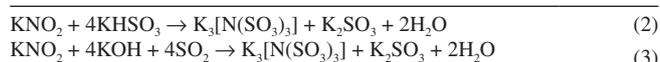
Síntese do tri(sulfito-κS)nitrato(3-) de potássio

Dos cinco protocolos encontrados,^{16,24-27} um foi recolhido na página da internet de uma universidade,¹⁶ dois em livros de experiências^{24,25} e dois em revistas científicas.^{26,27}

Os protocolos usam três procedimentos diferentes na fase de reação (R₁-R₃, Tabela 3). Relativamente ao work-up existe um único procedimento para o isolamento do produto (I₁) e três para a purificação (Pu₁-Pu₃). Nos protocolos D e E não é prescrita a realização de isolamento do produto antes da purificação.

Não foi encontrada qualquer ficha FISPQ (Ficha de Informação de Segurança para Produtos Químicos) para o tri(sulfito-κS)nittrato(3-) de potássio, pelo que se fez, para cada protocolo, uma avaliação de verdura considerando o produto com máxima perigosidade e outra não considerando o produto na análise (Tabelas 10S a 18S do Material Suplementar). A discussão que se segue foi feita admitindo perigosidade máxima para o tri(sulfito-κS)nittrato(3-) de potássio, com base na Figura 3, em que se apresentam os resultados da avaliação de verdura para os diversos protocolos. Os dados recolhidos para a avaliação são

Tabela 3. Resumo dos protocolos recolhidos para a síntese do tri(sulfito-κS)nittrato(3-) de potássio



Protocolo A¹⁶

Reação (R₁): equação (2), 43% exc. hidrogenossulfito de potássio, água, solução concentrada de amoníaco e hidróxido de potássio (substâncias auxiliares), temperatura 50-100 °C

Isolamento (I₁): filtração, lavagem (solução diluída de amoníaco arrefecida)

Purificação (Pu₁): ressuspensão (solução diluída de amoníaco arrefecida), filtração, lavagem (etanol, acetona), secagem (ao ar), teste de deteção (com permanganato de potássio)

Protocolo B²⁴

Reação (R₁): ≡ A (escala aumentada para o dobro)

Isolamento (I₁): ≡ A

Purificação (Pu₁): ≡ A (escala aumentada para o dobro)

Protocolo C²⁵

Reação (R₂): equação (2), 43% exc. hidrogenossulfito de potássio, água e solução concentrada de amoníaco (substâncias auxiliares), temperatura 50-100 °C

Isolamento (I₁): ≡ A

Purificação (Pu₁): ≡ A

Protocolo D²⁶

Reação (R₃): equação (3), 14% exc. hidróxido de potássio, água (substância auxiliar), temperatura superior à ambiente e < 100 °C

Isolamento: não é prescrito

Purificação (Pu₂): recristalização (água aquecida), arrefecimento, filtração, lavagem (água arrefecida, etanol, éter etílico), secagem (exsiccador), substância auxiliar: hidróxido de potássio

Protocolo E²⁷

Reação (R₃): ≡ D

Isolamento: não é prescrito

Purificação (Pu₃): recristalização (solução de hidróxido de potássio 1 mol L⁻¹ aquecida)

apresentados nas Tabelas 10S a 18S do Material Suplementar, que inclui também uma figura análoga à Figura 3 (Figura S1) resultante da análise em que se ignorou o produto. A comparação das duas figuras mostra uma única diferença, na EV do isolamento nos protocolos A-C, cuja verdura é maior quando se ignora o produto. Esta situação pode parecer estranha, mas resulta de, nos outros casos, os perigos das substâncias envolvidas serem elevados e obscurecerem os do produto, pelo que as EV se mantêm.

Reação

O procedimento com maior verdura é o R₃ (Pr D e E), cuja EV apresenta IPE = 27,50 (Figura 3). A EV tem pontuação máxima para os princípios P5, P8 e P9 porque o solvente utilizado (água) não tem indicação de perigos para a saúde e o ambiente (P5), só há uma etapa (P8) e não se usam catalisadores (P9). A pontuação é reduzida a 2 para os princípios P1 e P6 porque o hidróxido de potássio (Xi) e o dióxido de enxofre (Xn) em excesso constituem resíduos com perigo moderado para a saúde (P1) e porque a reação ocorre a temperatura inferior a 100 °C, mas superior à temperatura ambiente (P6). Para os restantes princípios, a pontuação é reduzida a 1 uma vez que é usado excesso de hidróxido de potássio e são formados coprodutos (P2), as substâncias envolvidas (nitrito de potássio (T, N, O), hidróxido de potássio (C), dióxido de enxofre (T) e o produto considerado com perigosidade máxima), apresentam perigos elevados para a saúde e o nitrito de potássio também para o ambiente (P3) e de acidente químico (P12); e porque não são utilizadas substâncias renováveis (P7), nem degradáveis com produtos de degradação inócuos (P10).

Os procedimentos R₁ (Pr A e B) e R₂ (Pr C) apresentam a mesma EV, com uma área verde mais reduzida que a anterior (IPE = 17,50). A pontuação dos princípios P1 e P5 é reduzida a 1, uma vez que a solução concentrada de amoníaco (C, N), utilizada em ambos os procedimentos, e o hidróxido de potássio (C), usado no procedimento R₁, apresentam perigos elevados para a saúde e/ou o ambiente.

Isolamento do produto

A EV do único procedimento para o isolamento do produto (I₁) (Pr A-C, Figura 3) tem pontuação 2 para o princípio P6 porque a solução diluída de amoníaco é arrefecida em banho de gelo. A pontuação mínima atribuída aos restantes princípios é devida à utilização de solução diluída de amoníaco (N), que apresenta perigos elevados para o ambiente (P1 e P5), e ao produto considerado com perigosidade máxima (P12); além disso, não são utilizadas substâncias renováveis (P7), nem degradáveis com produtos de degradação inócuos (P10).

Purificação

Nesta fase, os procedimentos Pu₂ (Pr D) e Pu₃ (Pr E) têm a mesma EV, sendo os que apresentam maior verdura (IPE = 8,33). A EV tem pontuação 2 para os princípios P1 e P6 devido aos resíduos formados (solução aquosa de hidróxido de potássio (Xi) em ambos os procedimentos, e éter etílico (Xn) no procedimento Pu₂), que apresentam perigos moderados para a saúde (P1) e porque nesta fase recorre-se a aquecimento e arrefecimento entre 0 e 100 °C (P6). A pontuação mínima atribuída aos restantes princípios deve-se, para o princípio P5, à utilização de hidróxido de potássio (C) em ambos os procedimentos, que apresenta perigo elevado para a saúde; para o princípio P12, ao hidróxido de potássio (C), etanol (F) e éter etílico (F+), usados no procedimento Pu₂, que apresentam perigos elevados de acidente químico e ao produto considerado com perigosidade máxima. Além disso, não são utilizadas substâncias renováveis (P7), nem degradáveis com produtos de degradação inócuos (P10).

A EV do procedimento Pu₁ (Pr A, B e C) apresenta uma área verde menor (IPE = 4,17), porque a pontuação do princípio P1 é reduzida

Pr	Ref	Fases			
		R	I	Pu	G
A	16				
B	24				
C	25				
D	26		Sem isolamento		
E	27		Sem isolamento		

Figura 3. Comparação entre as EV obtidas para as fases de reação, de isolamento, de purificação e para o processo global nos vários protocolos da síntese do tri(sulfato-κS)nitrate(3-) de potássio considerando o produto com perigosidade máxima; ver legenda na Figura 2

a 1, uma vez que a solução diluída de amoníaco (N) constitui um resíduo com elevado perigo para o ambiente.

Processo global

Os protocolos globais mais verdes são o D (G_4 , resulta de R_3 e Pu_2 , sem isolamento; IPE = 20,00) e o E (G_5 , resulta de R_3 e Pu_3 , sem isolamento; IPE = 20,00). Para estes protocolos a verdura é reduzida relativamente à fase de reação, devido à purificação que reduz a 1 a pontuação do princípio P5. No entanto, e ao contrário do que acontece nos restantes protocolos, verifica-se que a não realização da fase de isolamento do produto permite que a síntese seja realizada numa só etapa, sendo por isso atribuída a pontuação

máxima ao princípio P8.

Nos protocolos A, B e C verifica-se que as fases de isolamento e purificação não têm influência na verdura da reação global. A diminuição da verdura do processo global deve-se apenas à existência de duas etapas na síntese (uma correspondente ao conjunto da reação e isolamento e outra à purificação), o que reduz a 2 a pontuação do princípio P8.

Os resultados da avaliação mostram novamente que os procedimentos de isolamento e de purificação do produto são determinantes para a baixa verdura global e que em certos casos o isolamento pode ser menos verde que a purificação (o procedimento I_1 é menos verde que os procedimentos Pu_2 e Pu_3).

DISCUSSÃO

A discussão seguinte procura avaliar até que ponto os três objetivos específicos apresentados na introdução foram cumpridos.

Utilidade da EV para a avaliação da microverdura das sínteses

Os resultados obtidos mostram que a divisão do processo de síntese em fases (reação, isolamento e purificação) para a avaliação da respetiva verdura utilizando a EV permite que a verdura seja aferida em detalhe: a métrica EV é suficientemente sensível para evidenciar quais os aspetos positivos e negativos de cada uma das fases, isto é, a sua microverdura, e também a respetiva contribuição para a verdura global da síntese. Em suma, a EV permite analisar como a verdura do processo global depende das verduras das fases de reação, isolamento e purificação.

O estudo mostrou que as relações entre as EV para estas três fases são complexas, variando de caso para caso, embora tenham ressaltado aspetos gerais que vale a pena evidenciar. Em primeiro lugar, as pontuações dos princípios P2 e P9 no processo global são forçosamente iguais às pontuações para a reação, uma vez que estes princípios não são avaliados nas fases de isolamento e purificação. Assim, a realização da síntese utilizando reagentes em condições estequiométricas ou próximas da estequiometria (P2) e a utilização de catalisadores inócuos (P9) são condições favoráveis para o aumento da verdura do processo global. Um segundo aspeto é que na EV global, na pontuação do princípio P3, incluem-se os perigos de todas as substâncias envolvidas, o que implica que solventes não utilizados na fase da reação, mas apenas nas fases de work-up, afetem a pontuação. Por esse motivo, a pontuação do princípio P3 na EV global pode ser diferente da pontuação da EV da reação, embora o princípio não seja avaliado nas fases do work-up.

Por outro lado, no caso do princípio P8, têm de se considerar as etapas para o processo global, logo a pontuação poderá ser diferente da pontuação da reação (etapa aqui com o significado de uma série de operações para obtenção do produto isolado, ver acima). As sínteses apresentadas exemplificam esta diferença. Enquanto no caso do triacetilacetatonatocobalto(III) (ver a Figura 2), para todos os protocolos que incluem isolamento e purificação (duas etapas), a pontuação de P8 na estrela global, e só nesta, é reduzida a dois; em contraste, no protocolo sem purificação (só uma etapa), a pontuação de P8 é três. No caso do tri(sulfito-κS)nittrato(3-) de potássio, a situação é análoga, embora seja a não realização do isolamento, e não da purificação, que determina a pontuação máxima (ver a Figura 3). Para os restantes princípios a pontuação de cada princípio da EV global é a mais baixa das três fases.

A importância do work-up para a verdura

O estudo mostrou que o work-up pode ser uma atividade fortemente limitativa da verdura do processo de síntese, devido à utilização de solventes problemáticos e de condições de temperatura diferentes das ambientais. Este fato é demonstrado pela Figura 4, onde, para cada uma das duas sínteses, se representa a frequência de distribuição dos valores de IPE de cada uma das fases para todos os procedimentos das Figuras 2 e 3. Quando se comparam as frequências dos IPE obtidas nas fases de isolamento e de purificação do produto para os vários protocolos das duas sínteses, verifica-se que as fases de purificação e de isolamento apresentam uma verdura algo mais limitada que a de reação. No caso do triacetilacetatonatocobalto(III), todos os protocolos de purificação apresentam uma verdura muito baixa, muito inferiores aos dos isolamentos. Pelo contrário, no caso do tri(sulfito-κS)nittrato(3-) de potássio, ocorre um isolamento com

verdura inferior ou igual à dos procedimentos de purificação. Este contraste, evidenciado na Figura 4, mostra a importância da escolha criteriosa, quanto à benignidade ambiental, de solventes para o work-up. Por exemplo, no caso do triacetilacetatonatocobalto(III), a baixa verdura dos processos de purificação resulta de solventes como o benzeno, o éter de petróleo, etc.; no caso do tri(sulfito-κS)nittrato(3-) de potássio, a baixa verdura do processo de isolamento é devida à utilização de uma solução de amoníaco.

Esta situação sugere que, quando se pretende embutir o ensino da Química Verde nos laboratórios de síntese, deve-se chamar mais a atenção dos alunos para o work-up e sua importância no processo global de síntese.

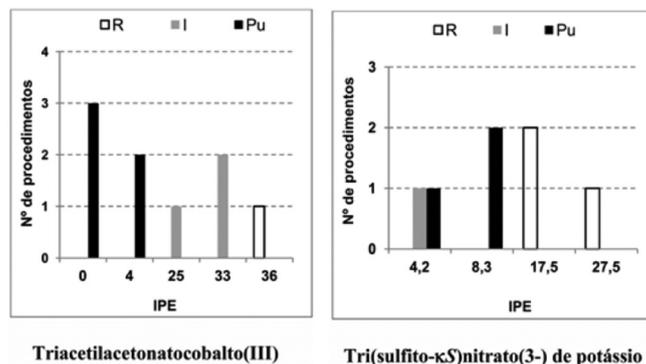


Figura 4. Valores de IPE para as EV; R – Reação; I – Isolamento; Pu – Purificação

Design de experiências de síntese mais verdes

A EV mostrou ser uma ferramenta adequada para estudos de análise detalhada de protocolos de síntese disponíveis na literatura e otimização da respetiva verdura, com vista à sua utilização em trabalhos práticos dirigidos ao ensino da Química Verde.

No estudo de uma qualquer síntese, quando se tem vários protocolos alternativos disponíveis, a verdura pode ser melhorada por simples combinação criteriosa da alternativa mais verde para cada fase. Para otimizar a verdura do processo global pode-se escolher o procedimento mais favorável para cada fase e combiná-los. Por exemplo, na Figura 5, para a síntese do triacetilacetatonatocobalto(III), apresentam-se duas combinações (1 e 2) dos procedimentos mais verdes de cada fase. No caso do isolamento do produto há dois procedimentos diferentes (I_1 e I_3) com a mesma verdura, apresentando EV diferentes, mas com o mesmo IPE. A combinação 1 corresponde ao protocolo A, mas pode obter-se um protocolo global mais verde usando o procedimento I_3 para o isolamento (combinação 2). Como neste procedimento o princípio P6 tem pontuação 2, igual às respetivas pontuações para as outras fases, a sua pontuação não seria reduzida na EV global. Para a combinação das EV é necessário analisar a pontuação de cada princípio para cada uma das fases e o efeito na redução da pontuação de cada princípio da EV da reação das possíveis combinações.

No entanto, este procedimento tem limitações, já que a combinação das EV mais verdes de cada fase pode não ser suficiente para otimizar a verdura do processo global. Esta situação é ilustrada pelo caso da síntese do tri(sulfito-κS)nittrato(3-) de potássio, em que não é possível obter novas combinações de verdura acrescida a partir dos procedimentos propostos. Em situações deste tipo, os dados recolhidos podem servir de base para investigar a melhoria de verdura por alteração das variadas condições experimentais em jogo nas diversas fases dos processos de síntese.

Uma outra limitação do procedimento proposto resulta da periclitância da informação colocada na internet, sentida neste trabalho

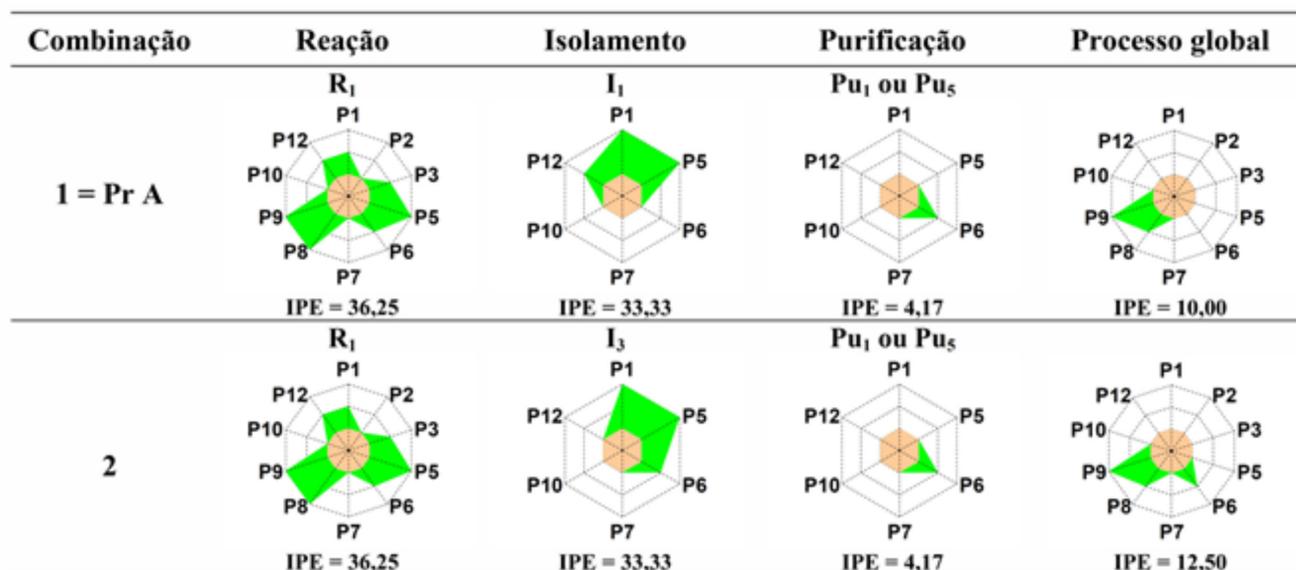


Figura 5. EV obtidas combinando os procedimentos mais verdes de cada fase para a síntese do triacetilacetatonacobalto(III)

porque a página da ref. 21, que proporcionou o protocolo E da síntese do triacetilacetatonacobalto(III) quando se fez a recolha de informação, já não estava disponível quando, à data de submissão, se fez a verificação das páginas na internet. Uma busca cuidadosa sobre as páginas do Departamento de Química da Universidade de Nijmegen revelou que a página não tinha sido transferida para outro endereço eletrónico. Uma tentativa de contacto com o responsável da página para esclarecer a situação não teve resultados. É de esperar que, se as páginas consultadas forem de instituições credíveis, as situações deste tipo sejam raras – mas o caso sucedido confirma que podem ocorrer, sendo inerentes à própria natureza da internet.

Em suma, embora com limitações, o procedimento apresentado permite lançar mão da abundante informação disponível na internet sobre protocolos de síntese e “destilá-la” (ou “sublimá-la”!) com vista a promover o aumento da verdura dos protocolos de síntese.

CONCLUSÕES

A EV mostrou-se eficaz na avaliação detalhada da verdura das diferentes fases dos processos de síntese – avaliação da verdura a escala mais fina (microverdura das fases). Assim, o trabalho comprovou a versatilidade da EV, útil em variadas tarefas, tais como: analisar os protocolos por fases (reação, isolamento e purificação do produto), bem como o processo global da síntese; comparar detalhadamente protocolos alternativos propostos para uma mesma síntese; construir o protocolo mais verde resultante da simples combinação de fases; e evidenciar os impactos mais negativos de cada fase, passíveis de serem corrigidos com vista a aumentar a verdura global do protocolo final e/ou da própria fase. Em suma, os resultados ampliam as potencialidades da EV encontradas anteriormente¹¹⁻¹³ como ferramenta de suporte ao aumento da verdura.

Os resultados do estudo sugerem que o work-up pode ser mais problemático para a verdura do que a reação. A discussão deste aspeto da síntese permite fazer sentir aos alunos a importância do work-up no processo de síntese, sendo indispensável que no laboratório os alunos sejam motivados a desenvolver técnicas de isolamento e purificação mais verdes, por exemplo, a dar especial atenção à escolha dos solventes para realizar cristalizações.

Por outro lado, a consulta da variada literatura sobre protocolos de síntese, em particular a disponível na internet, e a avaliação da sua verdura por fases, permitem seleccionar procedimentos mais verdes

para efeitos pedagógicos. Quando este objetivo é frustrado, pode focar-se a atenção nas fases de menor verdura e revê-las de modo a aumentar a verdura.

Finalmente, o uso da EV permite novas vias de atuação com os alunos no âmbito do ensino laboratorial da Química Verde. Por exemplo, pode ser fornecido aos alunos o protocolo mais verde para realização do trabalho experimental de síntese no laboratório, na modalidade habitual, e, após a sua realização, fornecer-lhe outro protocolo da literatura e pedir-lhe uma avaliação comparativa da verdura dos dois por meio da construção da EV, ou outra métrica holística.^{9,14} Este modo de atuação permite aos alunos um contacto direto com os Princípios da Química Verde e a sua aplicação na síntese de compostos, exemplificando a importância, possibilidades e vantagens do seu uso, de modo a embutir na mente dos estudantes modos de pensar e agir dirigidos à reformatação da química que é requerida para incrementar a Sustentabilidade.

MATERIAL SUPLEMENTAR

Está disponível em <http://quimicanova.sbq.org.br>, na forma de arquivo PDF, com acesso livre. Inclui: (i) critérios para a construção da EV: tabelas onde são definidos os critérios para pontuação dos perigos para a saúde humana, ambiente e de acidente, bem como para a degradabilidade e renovabilidade das substâncias envolvidas (Tabela 1S), e os critérios para a pontuação dos princípios da Química Verde que se aplicam (Tabela 2S); (ii) protocolos e informações para a construção das EV para a síntese do triacetilacetatonacobalto(III) (Tabelas 3S-9S); e (iii) protocolos e informações para a construção das EV para a síntese do tri(sulfito-κS)nitrato(3-) de potássio (Tabelas 10S-18S) e EV construídas ignorando o produto (Figura S1).

AGRADECIMENTOS

O trabalho de MGTCR e RCCD foi apoiado pela Fundação para a Ciência e a Tecnologia por meio da bolsa PEst-C/EQB/LA0006/2011.

REFERÊNCIAS

- Machado, A. A. S. C.; *Bol. Soc. Port. Quim.* **2004**, *95*, 59.
- Grassian, V. H.; Meyer, G.; Abruña, H.; Coates, G. W.; Achenie, L. E.; Allison, T.; *Environ. Sci. Technol.* **2007**, *41*, 4840.

3. Anastas, P. T.; Warner, J. C.; *Green Chemistry: Theory and Practice*, Oxford University Press: London, 1998.
4. Winterton, N.; *Green Chem.* **2001**, *3*, G73.
5. Machado, A. A. S. C.; *Quim. Nova* **2011**, *34*, 535.
6. Andraos, J.; Dicks, A. P.; *Chem. Educ. Res. Pract.* **2012**, *13*, 69.
7. Costa, D. A.; Ribeiro, M. G. T. C.; Machado, A. A. S. C.; *Bol. Soc. Port. Quim.* **2008**, *109*, 47.
8. Blei, I.; Odian, G.; *Organic and Biochemistry – Connecting Chemistry to Your Life*; W. H. Freeman and Company: New York, 2006.
9. Ribeiro, M. G. T. C.; Machado, A. A. S. C.; *Quim. Nova* **2012**, *35*, 1879.
10. Costa, D. A.; Ribeiro, M. G. T. C.; Machado, A. A. S. C.; *Bol. Soc. Port. Quim.* **2012**, *124*, 65.
11. Ribeiro, M. G. T. C.; Machado, A. A. S. C.; *J. Chem. Educ.* **2011**, *88*, 947.
12. Ribeiro, M. G. T. C.; Costa, D. A.; Machado, A. A. S. C.; *Quim. Nova* **2010**, *33*, 759.
13. Ribeiro, M. G. T. C.; Costa, D. A.; Machado, A. A. S. C.; *Green Chem. Lett. Rev.* **2010**, *3*, 149.
14. Ribeiro, M. G. T. C.; Machado, A. A. S. C.; *J. Chem. Educ.* **2013**, *90*, 432.
15. <https://woc.uc.pt/quimica/getFile.do?tipo=2&id=1438>, acessada em Maio 2014.
16. Faculdade de Ciências da Universidade do Porto, fornecido pela docente da disciplina.
17. <http://pedagogiadaquimicaverde.fc.up.pt/index2.html#-285>, acessada em Maio 2014.
18. <http://www.kimia.um.edu.my/images/kimia/lab%20manual/level%202/Lab%20Manual%20Yr%202%20Inorganic.pdf>, acessada em Maio 2014.
19. Glidewell, C.; *Inorganic Experiments*, 2nd ed., Wiley-VCH: Weinheim, 2003.
20. Shalhoub, G. M.; *J. Chem. Educ.* **1980**, *57*, 525.
21. www.orgchem.science.ru.nl/molmat/mm-web/srm4.doc, acessada em Abril 2011 (em Outubro 2013 verificou-se que já não estava disponível).
22. Bryant, B. E.; Fernelius, W. C. Em *Inorganic Syntheses – Volume V*; Bryant, B. E.; Fernelius, W. C.; Moeller, T., eds.; McGraw-Hill Book Company, Inc: New York, 1957.
23. Machado, A. A. S. C.; *Quim. Nova* **2011**, *34*, 1291.
24. Palmer, W. G.; *Experimental Inorganic Chemistry*, Cambridge University Press: London, 1965.
25. Adams, D. M.; Raynor, J. B.; *Advanced Practical Inorganic Chemistry*, John Wiley & Sons, Ltd: London, 1965.
26. Sisler, H.; Audrieth, L. F.; *J. Am. Chem. Soc.* **1938**, *60*, 1947.
27. Hall, J. R.; Johnson, R. A.; *Phosphorus Sulfur Relat. Elem.* **1977**, *3*, 175.