UNIVERSIDADE DE LISBOA

FACULDADE DE CIÊNCIAS

DEPARTAMENTO DE QUÍMICA E BIOQUÍMICA

Química Verde – potencialidades e dificuldades da sua introdução no ensino básico e secundário

Maria Adelaide Ferreira d'Almeida Capela Ramos

orientada por : **Prof. Doutor João Paulo Arriegas Estevão Correia Leal**

MESTRADO EM QUÍMICA PARA O ENSINO

2009

RESUMO

Este trabalho pretende realçar o papel da “Química Verde” como uma solução para a não produção de resíduos, ou quando tal não seja possível, para a produção de substâncias o mais possível amigas do ambiente, de forma a minimizar o seu impacto.

Assim faz-se um apanhado sobre o surgimento, desenvolvimento e evolução do tema no mundo em geral e em Portugal em particular. Faz-se uma análise dos Doze Princípios enunciados por Paul Anastas e John Warner em 1998, salientando alguns aspectos mais relevantes, e ainda, uma breve referência aos Segundos Doze Princípios da Química Verde propostos por Winterton em 2001. De seguida propõem-se um conjunto de actividades seleccionadas e adaptadas a partir da literatura disponível, que poderão ser realizadas em aula pelos alunos do 3º ciclo do ensino básico e do ensino secundário, como meio de introduzir e trabalhar o tema. Por fim, é feita uma reflexão sobre algumas dificuldades que podem vir a surgir na implementação do tema e das actividades nas nossas escolas.

Palavras-chave:

Química Verde; Educação em Química; Actividades de Química Verde; Ensino da Química Verde

ABSTRACT

This work aims to stress the role of Green Chemistry as a solution to the eradication residuals' production, or if that scenario is not achievable, to the production of substances friendlier to the environment, so that their impact is minimized.

Therefore, in first place it is explained how this new concept emerged, as well as its development and evolution around the globe and, particularly, in Portugal. Secondly, the Twelve Principles introduced in 1998 by Paul Anastas and John Warner are formulated and analysed, proceeding to a short reference to the Second Twelve Principles of Green Chemistry introduced in 2001 by Winterton. Finally, a select set of activities adapted from the available literature is suggested. Those activities are supposed to be implemented in class, as a way to a more effective learning and understanding.

Key-Words

Green Chemistry; Green Chemistry Education; Green Chemistry Experiments; Teaching Green Chemistry

AGRADECIMENTOS

O meu agradecimento vai em primeiro lugar para o meu orientador Professor Doutor João Paulo Leal, pelo apoio, disponibilidade, e incentivo que sempre manifestou, sem o qual este trabalho não tinha chegado ao fim.

Agradeço também à Professora Doutora Elisabeth Elias pelo seu apoio na fase preliminar deste trabalho.

Agradeço à minha família a paciência e tolerância pelas horas em que não consegui dar-lhes atenção e carinho. Obrigada por estarem sempre presentes.

ÍNDICE GERAL

RESUMO…….ii

Palavras chave……...ii

ABSTRACT…….....iii

Key-words……...iii

AGRADECIMENTOS…….....iv

ÍNDICE DE FIGURAS……vii

ÍNDICE DE TABELAS……....viii

CAPÍTULO 1 - INTRODUÇÃO À QUÍMICA VERDE……...1

1.1 - Breve história sobre o surgimento da Química Verde……....1

1.2 - Breve análise dos princípios da Química Verde……....6

1.3 – Os segundos doze princípios da Química Verde……...….24

CAPÍTULO 2 – A QUÍMICA VERDE EM PORTUGAL…….....29

CAPÍTULO 3 - O ENSINO DA QUÍMICA VERDE……....35

3.1 - O Trabalho Experimental e o Ensino da Química……....38

3.2 - O ensino e a metodologia de trabalho de projecto…….…41

CAPÍTULO 4 – PROPOSTAS DE ACTIVIDADES PARA IMPLEMENTAÇÃO NO ENSINO BÁSICO E SECUNDÁRIO DOS PRINCÍPIOS DA QUÍMICA VERDE……44

4.1 – Reacção relógio da Vitamina C……....45

4.2 – Biodiesel…….…52

4.3 – Sabões e Detergentes……..63

4.4 - Prevenindo os Resíduos - Métricas em Química verde……..74

4.4.1.- Economia dos átomos ……....74

4.4.2 – O Factor E como uma métrica em "Química ..Verde"....83

4.5 - Necessitamos de Conservar a Energia – Usando pequenas quantidades de energia para os processos químicos ……94
CAPÍTULO 5 – CONSIDERAÇÕES SOBRE ALGUMAS DIFICULDADES NA INTEGRAÇÃO DA QUÍMICA VERDE NOS CURRICULA……..103
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS……..106

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1 – Hexafluorofosfato de 1-n-butil-3-metilimidazolínio, [bmim][PF6] 14
Figura 2 - Estrutura molecular do liquido iónico [hmim][ntf2] 14
Figura 3 – Estrutura dinâmica do anião hexafluorofosfato 14
Figura 4 – a) anião octilsulfato; b) anião docusato 15
Figura 5 – Catiões mais comuns:
a) N-alquil-piridínio; b) 1-alquil-3-metilimidazolínio;
c) N-alquil-pirrolidínio; d) tetraalquilfosfónio; e) tetraalquilamónio 16
Figura 6 - Representação esquemática da estrutura molecular do 1-etil-3-metilimidazolínio 16
Figura 7 - Diagrama de fase do dióxido de carbono 17
Figura 8 - Evolução para fluido supercrítico 17
Figura 9 - Hidroformilação de olefinas por complexos de ródio dissolvidos em CO_z supercrítico 19
Figura 10 – Número de artigos encontrados pelo tópico "Green Chemistry" 31
Figura 11 – Número de citações encontradas pelo tópico "Green Chemistry". 31
Figura 12 – Número de artigos encontrados pelo tópico "Green Chemistry" com pelo menos um autor residente em Portugal 32
Figura 13 – Número de citações encontradas pelo tópico "Green Chemistry" com pelo menos um autor residente em Portugal .32
Figura 14 - Esquema representativo Metodologia de resolução de problemas 40
Figura 15 - Diagrama da produção do biodiesel 53
Figura 16 - Reacção de transesterificação 53
Figura 17 - Fuxograma representativo da produção do biodiesel 56
Figura 18 - Produção do Biodiesel 57

Figura 19 - Montagem para testar o biodiesel 60
Figura 20 - Diagrama de pressão versus temperatura para o CO_2 68
Figura 21 – Estrutura de um sabão 70
Figura 22 – Exemplo de copolímero sintetizado por DeSimone 72
Figura 23 - Zonas fóbicas e fílicas dos polímeros 73
Figura 24 - Síntese do Propeno 76
Figura 25 - Síntese do Propeno 77
Figura 26 - Boots Co. - Síntese do ibuprofeno 1960 79
Figura 27 - BHC Co. síntese do ibuprofeno 1990 80
Figura 28 - Saponificação das gorduras 86
Figura 29 - Saponficação dos esteres dos ácidos gordos 90

ÍNDICE DE TABELAS

Tabela 1. Tabela dos reagentes envolvidos na equação 2……7
Tabela 2. Produto desejado obtido na equação 2……8
Tabela 3 - O factor E de alguns segmentos industriais……10
Tabela 4 - Factor Q de alguns produtos químicos……12
Tabela 5 - Alguns fluidos supercríticos……18
Tabela 6 – Segundos doze princípios da QV……25
Tabela 7 – Resultados da pesquisa efectuada pelo tópico,
“Green Chemistry” …….. 30
Tabela 8 - Valores de Factor E para diferentes indústrias……..…84

CAPÍTULO 1 – INTRODUÇÃO À QUÍMICA VERDE

1.1 - Breve história sobre o surgimento da Química Verde

Nos anos setenta teve início um forte movimento relacionado com as questões ambientais. Em parte, isto foi devido ao elevado consumo de derivados de petróleo pelos países desenvolvidos, de onde, afloraram as preocupações com os altos níveis da concentração de CO_2 na atmosfera, mudanças climáticas e danos irreparáveis à sociedade. Em 1972, estas ideias foram fortalecidas pelo Clube de Roma [1] através da conhecida publicação "The Limits to Growth", onde se questionou sobre a reversibilidade deste processo.

Já em 1976 aconteceu na Europa o primeiro movimento institucional a favor do uso de das tecnologias limpas (Non- waste Technologies), liderado pela ONU/OCDE, no qual foi proposto um conceito para esta abordagem: “A aplicação do conhecimento prático, métodos e meios para atender as necessidades humanas, objectivando o uso racional dos recursos naturais e de energia para a protecção ambiental” [publicação da Pergamon Press, 1976 para a ONU].

A partir destes factos surgiu a ideia da realização de grandes conferências sobre meio ambiente no âmbito do Sistema das Nações Unidas. Destaca-se o ECO-92, a partir da qual tornou-se emblemático o conceito de “Desenvolvimento Sustentável”.

Uma corrente de economistas liderou o movimento ecológico, tendo surgido daí o novo conceito sobre economia ambiental ou eco-economia, com uma abordagem inteiramente nova para levar em conta o custo dos impactes ambientais na modelagem da teoria económica, principalmente, as contas nacionais. Nascia então uma mensagem para a indústria cunhada através do conceito do “Tree Bottom Line Principle”, onde se coloca ao mesmo nível de responsabilidade, as questões ambientais, técnico-económicas e sociais.

Na sequência destes movimentos, surgem as preocupações com a Química, de onde se originam muitos dos impactes sobre o meio ambiente. Eles ocorrem na sequência dos métodos e processos industriais, do uso e manipulação dos produtos de consumo e embalagens e do uso de combustíveis, nomeadamente os combustíveis fosseis. Dão-se ainda nos depósitos e locais de deposição final dos resíduos industriais e na agricultura pelo uso de pesticidas prejudiciais para o homem e o meio ambiente**.**

Por ser a Química uma ciência multidisciplinar, foi reconhecida a necessidade de lhe ser dedicada muita atenção. Assim e após a aprovação da "Pollution Prevention Act" em 1990, o escritório de "Office of Pollution Prevention and Toxics (OPPT)" explora a ideia do melhoramento dos existentes ou do desenvolvimento de novos produtos e processos químicos, de modo a torná-los menos perigosos, para a saúde humana e para o ambiente. Em 1991, a agência ambiental norte americana EPA (Environmental Protection Agency) [2] através do seu escritório para a prevenção da poluição lançou o programa "Rotas Sintéticas Alternativas para a Prevenção da Poluição", uma linha de financiamento para projectos de pesquisa que incluíssem a prevenção da poluição nas rotas sintéticas, caracterizando o nascimento da química verde. Em 1993 o programa expandiu-se incluindo outros tópicos, como solventes verdes e produtos químicos mais seguros, denominado "Química Verde". Desde então o programa estabeleceu colaboração com muitas instituições académicas, industrias, outros organismos governamentais e organizações não governamentais de forma a promover junto dos seus membros, o uso da Química para a prevenção da poluição.

Em 1995, a OPPT lançou o programa "The Presidential Green Chemistry Challenge" (PGCC), com o objectivo de premiar inovações tecnológicas que possam vir a ser implementadas na indústria para redução da produção de resíduos na fonte, em diferentes sectores de produção. Normalmente são premiados trabalhos em cinco categorias: académico, pequena empresa, rotas sintéticas alternativas, condições alternativas de reacção e desenho de produtos químicos mais seguros.
Prémios semelhantes foram instituídos em outros países, como Inglaterra, Itália, Austrália e Alemanha.

Em 2001 a *Royal Society of Chemistry* (RSC), com o apoio de sectores industriais e governamentais, instituiu o "U.K. *Green Chemistry Awards*", para premiar empresas e jovens investigadores que *"desenvolvam processos químicos,*

produtos e serviços que levem a um ambiente mais sustentável, limpo e saudável" [3]. A RSC criou a *Green Chemistry Network* (GCN) com o objectivo principal, de "promover a sensibilização e facilitar a educação, formação e prática da química verde na indústria, comércio, escolas e universidades. Outra importante iniciativa foi a criação em 1999, da revista "*Green Chemistry*" de periodicidade bimestral até ao ano de 2003 e nos anos seguintes de periodicidade mensal, dedicada à publicação de artigos inéditos, que de alguma forma contribuam para o desenvolvimento da área-título do periódico.

A química verde ou química para a sustentabilidade foi definida por Paul Anastas e Pietro Tundo como: "A invenção, desenvolvimento e aplicação de produtos químicos e processos, para reduzir ou eliminar, o uso e a geração de substâncias perigosas à saúde humana e ao meio ambiente" [4]. Este conceito, não é novidade em aplicações industriais, principalmente em países com controlo rigoroso na emissão de poluentes. Ao longo dos anos os princípios da química verde têm sido inseridos no meio académico, em actividades de ensino e pesquisa. O que hoje é denominado de química verde, na verdade não apresenta nada de novo, uma vez que a busca de um desenvolvimento auto-sustentável está há anos incorporada nos ideais do homem moderno. A ECO-92, o Protocolo de Kyoto e a Rio+10 são exemplos de iniciativas que mostram a crescente preocupação mundial com as questões ambientais. A química verde pode ser encarada como a associação do desenvolvimento da química à busca da auto-sustentabilidade [5].

Em Veneza (1998) e logo em seguida em Paris (1999) ocorreram movimentos com a finalidade de definir as principais áreas de desenvolvimento da Química Verde, tendo-se destacado as seguintes linhas gerais de acção:

- Usar matérias-primas renováveis;
- Utilizar reagentes inócuos;
- Usar processos naturais e biocatalisadores;
- Usar solventes inertes e seguros;
- Desenvolver a química teórica, fazendo uso de métodos computacionais, para o desenho de novas moléculas;
- Usar processos de separação selectivos e com baixo consumo de energia;
- Realizar processos com economia de átomos;
- Utilizar energias limpas e renováveis

Criou-se assim ao longo dos anos um consenso sobre os principais pontos ou princípios básicos da química verde. Paul Anastas e John Warner propõem os 12 princípios que devem ser considerados, quando se pretende implementar a química verde, em uma indústria ou instituição de ensino e/ou investigação na área de química [6] e que se enunciam em seguida:

1. **Prevenção**
   É mais barato evitar a formação de resíduos tóxicos do que tratá-los depois de serem produzidos;
2. **Economia de átomos**
   As metodologias sintéticas devem ser desenvolvidas de modo a incorporar o maior número possível de átomos dos reagentes no produto final;
3. **Síntese Segura**
   Deve-se desenvolver metodologias sintéticas que utilizem e gerem substâncias com pouca ou nenhuma toxicidade à saúde humana e ao ambiente;
4. **Desenvolvimento de Produtos Seguros**
   Deve-se projectar o desenvolvimento de produtos que após realizarem a função desejada, não causem danos ao ambiente;
5. **Uso de Solventes e Auxiliares Seguros**
   A utilização de substâncias auxiliares como solventes, agentes de purificação e secantes precisa ser evitada ao máximo; quando inevitável a sua utilização, estas substâncias devem ser inócuas ou facilmente reutilizadas;
6. **Busca pela Eficiência de Energia**
   Os impactos ambientais e económicos causados pela geração da energia utilizada em um processo químico precisam de ser considerados. É necessário o desenvolvimento de processos que ocorram à temperatura e pressão ambiente;
7. **Uso de Fontes de Matéria-Prima Renováveis**
   O uso de biomassa como matéria-prima deve ser incentivado no desenvolvimento de novas tecnologias e processos;
8. **Evitar a Formação de Derivados**

Processos que envolvem intermediários com grupos bloqueadores, protecção/desprotecção, ou qualquer modificação temporária da molécula por processos físicos e/ou químicos devem ser evitados;

9. **Catálise**

   O uso de catalisadores (tão selectivos quanto possível) deve ser escolhido em substituição aos reagentes estequiométricos;

10. **Produtos Degradáveis**

    Os produtos químicos precisam ser projectados para a biocompatibilidade. Após sua utilização não deve permanecer no ambiente, degradando-se em produtos inócuos;

11. **Análise em Tempo Real para a Prevenção da Poluição**

    A monitorização e controle em tempo real, dentro do processo, deverá ser viabilizado. A possibilidade de formação de substâncias tóxicas deverá ser detectada antes de sua geração;

12. **Química Intrinsecamente Segura para a Prevenção de Acidentes.**

    A escolha das substâncias, bem como sua utilização em um processo químico, devem procurar a minimização do risco de acidentes, como vazamentos, incêndios e explosões.

Martin PoliaKof e Paul Anastas afirmam "*Os doze princípios são tão óbvios que os químicos do futuro perguntar-se-ão porque se demorou tanto tempo a integrá-los no âmago da química*", "*Porquê produzir químicos dispendiosamente e dum modo esbanjador se podemos produzir dum modo limpo e barato?"* [7].

Desta maneira, ao se procurar tecnologias que empregam a química verde, deve-se estar atento a três pontos principais:

1- O uso de rotas sintéticas alternativas para a química verde, tais como:

-Catálise e biocatálise;

-Processos neutros, tais como fotoquímica e síntese biomimética;

-Matérias-primas alternativas, que sejam mais inócuas e renováveis (biomassa, por exemplo).

2- O uso de condições reaccionais alternativas para a química verde, tais como:

-Uso de solventes que tenham um impacte reduzido na saúde humana e no ambiente;

-Aumento da selectividade e redução de resíduos e emissões.

3- O desenvolvimento de produtos químicos que sejam, por exemplo:

-Menos tóxicos que as alternativas actuais;

-Mais seguros com relação à ocorrência de um possível acidente.

Entre os itens acima citados, a maior parte aplica-se especialmente à produção industrial. Entretanto, vários investigadores vêm tentando a adaptação das premissas da Química Verde ao ensino e investigação em química a nível académico. Um químico treinado e formado desta maneira terá um impacto significativo na solução de problemas relacionados com o ambiente [8].

1.2 - Breve análise dos princípios da Química Verde

1. **Prevenção**

   É mais barato evitar a formação de resíduos tóxicos do que tratá-los depois de serem produzidos.

Este princípio refere-se à redução de resíduos na fonte, que é a maneira mais eficiente de minimizar o impacte ambiental de uma actividade industrial. Actualmente gasta-se muito dinheiro no tratamento de resíduos sólidos e líquidos, especialmente devido à legislação rigorosa que exige baixos níveis de emissão em actividades industriais. A partir do momento que se investe em tecnologias mais limpas de produção, não há necessidade de investimentos pesados no tratamento de resíduos, que nem sempre resolvem satisfatoriamente o problema, ou no seu armazenamento [8].

2. **Economia de átomos**

   As metodologias sintéticas devem ser desenvolvidas de modo a incorporar o maior número possível de átomos dos reagentes no produto final.

A determinação clássica da efectividade e eficiência de uma síntese é o rendimento. O cálculo do rendimento é feito à volta do conceito de moles do material de partida versus mole do produto, tendo por base o reagente limitante e a estequiometria da

reacção. Se uma mole do material de partida (reagente limitante) produz uma mole do produto desejado, o rendimento é 100% e a síntese considerada perfeitamente eficiente. Em geral, num laboratório, rendimentos de 90% são considerados excelentes, 60% um rendimento razoável e 20% ou menos, um rendimento baixo (equação 1) [8].

$$\eta\% = \frac{quantidade \cdot real \cdot do \cdot produto \cdot obtido}{quantidade \cdot teórica \cdot do \cdot produto} \times 100 \qquad (1)$$

O cálculo do rendimento não nos dá informações, sobre o que se passou durante a síntese para além do produto formado. O rendimento ignora totalmente o uso ou geração de quaisquer produtos indesejáveis que sejam partes intrínsecas da síntese Não dá informações sobre os subprodutos e resíduos formados, bem como os reagentes e auxiliares não incorporados no produto final, apenas nos diz parte do que aconteceu realmente durante o processo. Até pode acontecer que num processo com um alto rendimento a massa e volume dos resíduos formados seja maior que a do produto desejado.

Tomemos como exemplo uma reacção clássica de substituição nucleofílica, como a preparação de n-bromobutano a partir do n-butanol promovida por um ácido forte (equação 2, Tabelas 1 e 2).

$$CH_3CH_2CH_2CH_2\text{-}OH + KBr + H_2SO_4 \longrightarrow CH_3CH_2CH_2CH_2\text{-}Br + KHSO_4 + H_2O \qquad (2)$$

1 2 3 4 5 6

(Em termos didácticos usa-se a cor verde para, num esquema químico, referenciar os átomos incorporados no produto final e a cor castanho para os átomos que não foram incorporados).

Tabela 1 - Tabela dos reagentes envolvidos na equação 2 [8]

Reagente	MM	Peso usado (g)	Nº. de moles teórico necessário	Nº. de moles utilizado	densidade	p.e. (º C)
1 C_4H_9OH	74,12	17,28	0,233	0,233	0,810	118
2 KBr	119,01	30,0	0,233	0,252		
3 H_2SO_4	98,08	73,6	0,233	0,75	1,84	

Tabela 2 - Produto desejado obtido na equação 2 [8]

Composto	MM	Rend. (moles)	Rend. teórico (g)	Rend. Obtido (g)	Rend. (%)	densidade	p.e.(º C)
4 C_4H_9Br	137,03	0,233	31,93	25,86	81	1,275	101,6

Esta reacção é um caso típico em que mesmo que o rendimento fosse hipoteticamente de 100%, obteríamos apenas 31,93 g de produto desejado para um total de 120,88 g de reagentes (17,28 g de n-butanol + 30 g de NaBr+ 73,6 g de H_2SO_4) utilizados.

O conceito de Economia de átomos foi desenvolvido por Barry Trost, professor de química na Universidade de Stanford, que recebeu em 1998 o prémio "Presidential Green Chemistry Challange" pelo seu trabalho [9]. A economia de átomos é calculada dividindo-se o peso molecular do produto desejado pelo peso molecular de todas as substâncias produzidas (equação 3).

$$\%EA = \frac{peso.molecular.doproduto.desejado}{peso.molecular.das.substâncias.produzidas} \times 100 \qquad (3)$$

Este conceito constitui um dos pilares de sustentação da química verde. A reacção anteriormente referida, perante este conceito pode apresentar no máximo apenas 26,4% de massa dos reagentes incorporados no produto desejado (equação 4).

$$\%EA = \frac{31{,}93g}{120{,}88g} \times 100 = 26{,}4\% \qquad (4)$$

Analisando os dados apresentados poderemos constatar que mesmo que o rendimento hipoteticamente fosse de 100%, o que na realidade não ocorre, o valor máximo da percentagem de economia de átomos seria muito baixo, portanto a reacção sob este ponto de vista é muito má. Se por exemplo o rendimento for de 80%, situação mais vulgar, a economia atómica experimental ($\%EA_{\exp}$) é ainda menor (equação 5).

$$\%EA = \frac{25{,}86g}{120{,}88g} \times 100 = 21{,}4\% \qquad (5)$$

Outros exemplos de reacções com baixa economia de átomos ou eficiência atómica são as reacções de eliminação, acilação de Friedel-Crafts, além da reacção de Wittig [10]. Por outro lado, reacções de adição (Diels-Alder, adição a olefinas) e rearranjos intramoleculares são altamente eficientes pois, em geral, todos os átomos dos reagentes são incorporados ou permanecem no produto final. Sínteses que envolvem reacções com boa economia de átomos (adição, rearranjos, reacções envolvendo catálise e biocatálise) são denominadas como síntese verde; quando reacções com baixa incorporação de átomos no produto final estão envolvidas (substituição, eliminação, reacções estequiométricas de uma maneira geral), temos uma síntese castanha.

Um conceito também introduzido por Sheldon para descrever a eficiência de uma reacção de maneira semelhante à economia de átomos é o chamado ***factor E***. [11] Utilizado especialmente a nível industrial, o *factor E* considera a quantidade de resíduo gerado para cada quilograma de produto obtido (equação 6). Por resíduo, aqui, considera-se tudo o que é produzido além do produto desejado ao longo do processo de fabricação. A indústria farmacêutica e de química fina são as que mais resíduos produzem, apresentando um elevado *factor E* especialmente porque, ao longo dos anos, os processos industriais foram projectados para empregar reacções estequiométricas clássicas, que geram uma quantidade enorme de sais inorgânicos.

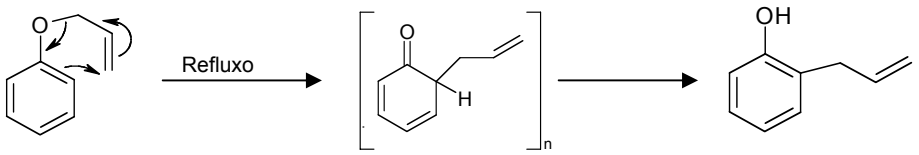
$$Factor.E = \frac{\sum massa.dos.produtos\,\text{sec}\,undários}{\sum massa.do.produto.desejado} \qquad (6)$$

O factor E toma 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 resíduo gerada e menos aceitável o processo, do ponto de vista ambiental. Este conceito é utilizado principalmente a nível industrial e as industrias que apresentam maior valor deste factor é a Farmacêutica e da Química Fina (Tabela 3).

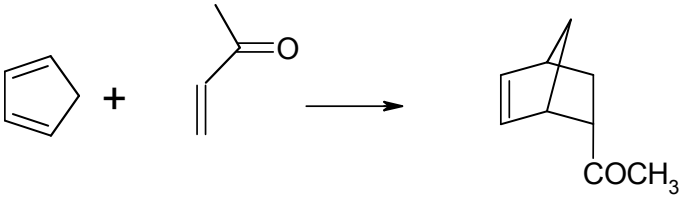
Tabela 3 - O factor E de alguns segmentos industriais [11]

Segmento industrial	***Produção Anual (Toneladas)***	***kg - subproduto/ kg – produto (Factor E)***
Refinarias de Petróleo	10^6 - 10^8	<0,1
Química Pesada	10^4 - 10^6	<1 - 5
Química Fina	10^2 - 10^4	5 - 50
Industria Farmacêutica	10-10^2	25-100

Apresentam-se de seguida alguns exemplos de reacções económicas em átomos: rearranjos, adições (hidrogenação, carbonilação, Hidroformilaçao), Diels-Alder (equações 7 e 8) e um exemplo de reacções não económicas em átomos: substituição, eliminação, Wittig, Grignard (equação 9 – três passos).



(7)



(8)

$$CH_3CH_2Cl + P(C_6H_5)_3 \longrightarrow CH_3CH_2P(C_6H_5)_3Cl$$

$$CH_3CH_2P(C_6H_5)_3Cl + NaOH \longrightarrow CH_3CH{=}P(C_6H_5)_3 + NaCl + H_2O \quad \textbf{(9)}$$

$$CH_3CH = P(C_6H_5)_3 + CH_3CHO \longrightarrow CH_3CH = CHCH_3 + O = P(C_6H_5)_3$$

3. Síntese Segura

Deve-se desenvolver metodologias sintéticas que utilizam e geram substâncias com pouca ou nenhuma toxicidade à saúde humana e ao ambiente.

Os princípios 3 e 4 podem ser considerados complementares já que se referem à toxicidade dos reagentes envolvidos num processo químico. Nos últimos anos várias empresas e investigadores destacaram-se por desenvolverem processos e produtos menos agressivos para o ambiente.

Rohm and Haas desenvolveram o CONFIRM ™, um insecticida da família das diacil-hidrazinas para controlo de pragas da lagarta na relva e numa grande variedade de culturas. O CONFIRM ™ é menos tóxico que outros insecticidas para uma grande variedade de organismos não-alvo, não constitui um perigo significativo para os trabalhadores agrícolas ou para a cadeia alimentar. A EPA classificou o CONFIRM ™ como um pesticida de risco reduzido.

O CONFIRM ™ controla os insectos-alvo através de um mecanismo de acção novo, que é intrinsecamente mais seguro do que outros insecticidas. O produto imita uma substância natural encontrada no corpo dos insectos denominado 20-hidroxi-ecdisona, que induz a muda e regula o desenvolvimento dos insectos. Devido a este modo da acção, o CONFIRM ™ interrompe o ciclo de desenvolvimento dos insectos levando-os à morte [12].

Um outro exemplo é a descoberta de espinetorame que envolveu a aplicação de uma nova rede neural artificial (artificial neural network - ANN) para o desenho molecular de insecticidas. Os investigadores da Dow AgroSciences usaram uma ANN para compreender a relações quantitativas estrutura-actividade de análogos da spinosina e prever quais iriam ser mais activos. O resultado é o spinetoram, uma mistura de 3'-O-etil-5,6-dihidroespinosina J e 3'-O-etilespinosina L. A Dow AgroSciences faz espinetorame a partir da fermentação natural de produtos da spinosina J e L, modificando-as com uma síntese de baixo impacto em que a maioria dos catalisadores, reagentes e solventes são reciclados. A biologia e a química do spinetoram têm sido extensivamente investigadas e os resultados têm sido publicados em revistas ou apresentados em reuniões científicas no mundo inteiro.

O spinetoram tem um impacto ambiental menor do que muitos insecticidas de uso corrente pois é eficaz em taxas muito mais baixas do que muitos insecticidas concorrentes. É eficaz em taxas de utilização, que são 10-34 vezes menores do que as dos azinfos-metil e fosmet (dois insecticidas organoposfatados). Também é menos persistente no ambiente, em comparação com outros insecticidas tradicionais. Nos Estados Unidos, a Dow AgroSciences espera usá-lo para eliminar cerca de 1,8 milhões de quilos de insecticidas organofosforados aplicados a pomóideas, frutos de caroço, e nozes durante seus primeiros cinco anos de uso.

Recentemente foi definido o parâmetro *EQ* denominado quociente ambiental, que é calculado conhecendo-se o valor de Q, um factor arbitrário que define a

toxicidade dos subprodutos obtidos. O parâmetro EQ exprime a aceitabilidade de um determinado processo do ponto de vista ambiental e baseia-se no facto de que mais importante que a quantidade de resíduo produzido é o seu impacto sobre o ambiente.

Tabela 4 - Factor Q de alguns produtos químicos

Produto químico	***Factor Q***
Cloreto de sódio	1
Metais pesados	100-1000

5. Uso de Solventes e Auxiliares Seguros

A utilização de substâncias auxiliares como solventes, agentes de purificação e secantes precisa ser evitada ao máximo; quando inevitável a sua utilização, estas substâncias devem ser inócuas ou facilmente reutilizadas.

Este princípio leva em consideração substâncias auxiliares (solventes, agentes secantes, agentes de separação, etc) que são empregues na maioria das preparações industriais ou a nível académico. Muitas das reacções químicas utilizam grandes quantidades de solventes cuja reutilização nem sempre é rentável economicamente. Muitas vezes estes solventes são lançados na água, no ar e no solo, poluindo o ambiente. A substituição dos clássicos solventes orgânicos por solventes verdes traduz-se numa grande vantagem ambiental. Assim são utilizados em química verde como solventes:

- fluidos supercríticos – particularmente CO_2;
- líquidos Iónicos à temperatura ambiente;
- hidrocarbonetos perfluorados;
- água.

Os líquidos iónicos integram hoje uma nova classe de solventes verdes em inúmeras aplicações industriais, isto é, são solventes ambientalmente benignos no desenvolvimento de reacções químicas, processos de separação e extracção [13]. Os líquidos iónicos são compostos iónicos que à temperatura ambiente se

encontram no estado líquido. A grande vantagem destes solventes face a outros é devida, essencialmente, às suas excelentes propriedades físico-químicas [14] que se enumeram em seguida:

1- Pressões de vapor muito mais baixas do que a maioria dos líquidos orgânicos, o que justifica a sua aplicação a nível industrial, pois os níveis na fase gasosa serão sempre muito baixos (favorável do ponto de vista de toxicidade);

2- Pontos de fusão baixos, normalmente temperaturas inferiores à temperatura ambiente (daí a designação de "sais fundidos à temperatura ambiente"). Isto acontece devido ao facto de possuírem catiões orgânicos, ao contrário dos tradicionais sais fundidos que têm catiões inorgânicos. Apresentam então uma grande zona líquida até 300 ºC, em oposição ao solvente água (zona líquida de 100 ºC) e amónia (zona líquida de apenas 44 ºC). Por outro lado são termicamente estáveis até aos 200 ºC, isto é, raramente se decompõem até essa temperatura [15]. O efeito da simetria dos iões (aniões e catiões) é responsável pelo aumento ou diminuição dos pontos de fusão – quanto maior a simetria dos iões, maior o ponto de fusão, pois permite um empacotamento maior no estado sólido tornando-se mais difícil quebrar as ligações da rede cristalina. Também a mudança dos grupos substituintes vai afectar os pontos de fusão (comprimento da cadeia alquílica, ramificação);

3- Solubilidade e Solvatação – Os líquidos iónicos são considerados solventes polares mas não podem coordenar/solvatar qualquer tipo de molécula devido à estrutura dos aniões envolvidos;

4- Polaridade – propriedade muito importante para compreender as interacções (forças intermoleculares) entre reagentes e produtos no desenho de líquidos iónicos;

5- Estrutura Molecular – Muito importante, pois o seu estudo permite compreender todas as outras propriedades.

A composição e as propriedades dos líquidos iónicos dependem fortemente das combinações entre o catião e anião que os formam. De facto, existem inúmeras combinações possíveis e, consequentemente, variadas estruturas de líquidos iónicos possíveis (as Figuras 1 e 2 mostram alguns exemplos de líquidos iónicos) [16].

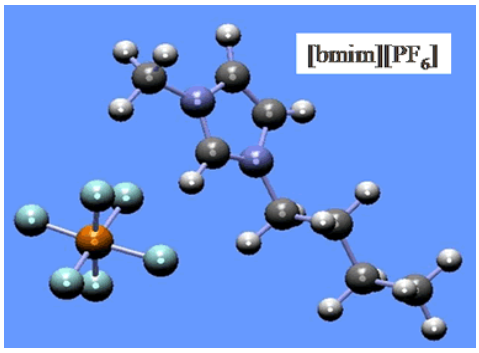


Figura 1 – Hexafluorofosfato de 1-n-butil-3 metilimidazolínio, [bmim][PF6] [17]

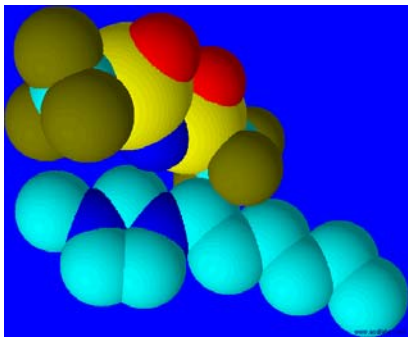


Figura 2 - Estrutura molecular do liquido iónico [hmim][tf-2n].

Modificando o anião ou a cadeia alquílica do catião é possível obter variações nas propriedades dos líquidos iónicos, como: a viscosidade, densidade e solvatação. Por exemplo, eles conseguem dissolver um grande número de moléculas orgânicas dentro de uma vasta gama de solubilidades, apenas graças à variação da natureza do anião. Este facto, tem contribuído para o design de solventes que é muito importante no planeamento de produtos seguros, isto é, os produtos químicos deverão ser desenvolvidos de acordo com a função desejada [18].

Os aniões mais comuns em líquidos iónicos são espécies inorgânicas poliatómicas, como aniões fluorados. Destes temos por exemplo oPF_6^- e o BF_4^-.

Estes aniões são dos mais estudados na química de líquidos iónicos, verificando-se diferentes propriedades quando se utiliza um ou outro anião para o mesmo catião. Por exemplo, o [bmim][PF_6^-] é imiscível com água, enquanto o [bmim][BF_4^-] é solúvel em água.

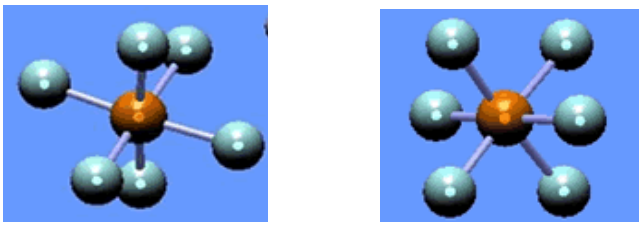


Figura 3 – Estrutura dinâmica do anião hexafluorofosfato [17]

Podemos considerar também os aniões $CF_3SO_3^-$ e $(CF_3SO_3)_2N^-$ que surgiram como aniões alternativos aos apresentados anteriormente, que se decompõem

quando aquecidos na presença de água, contribuindo assim para a formação de ácido fluorídrico (HF). Embora nos aniões $CF_3SO_3^-$ e $(CF_3SO_3)_2N^-$ também existam átomos de flúor, estes estão ligados covalentemente ao átomo de carbono. Deste modo, a ligação C-F torna-se inerte à hidrólise.

As reacções que envolvem um catalisador metálico na síntese de líquidos iónicos devem conter uma fraca coordenação aniónica. As espécies fluoradas, como o PF_6^-, possuem esta característica. De um modo geral todas as espécies fluoradas são caras. O anião $(CF_3SO_3)_2N^-$ é dos mais caros, logo o seu uso em larga escala torna-se insuportável [19].

Podem também ser usados aniões não fluorados, que foram introduzidos para responder a uma produção de líquidos iónicos mais segura e viável do ponto de vista económico. Destes podem realçar-se o anião alquilsulfato (Figura 4-a), que é não tóxicos e biodegradável. O primeiro líquido iónico comercializado com este anião foi o ECOENG 500 (*Peg-5 cocomonium methosulfate*). O anião docusato (dioctilsulfosuccinato), (Figura 4-b), apresenta baixa toxicidade nos mamíferos, sendo muito aplicado na indústria alimentar, farmacêutica e cosmética [19].

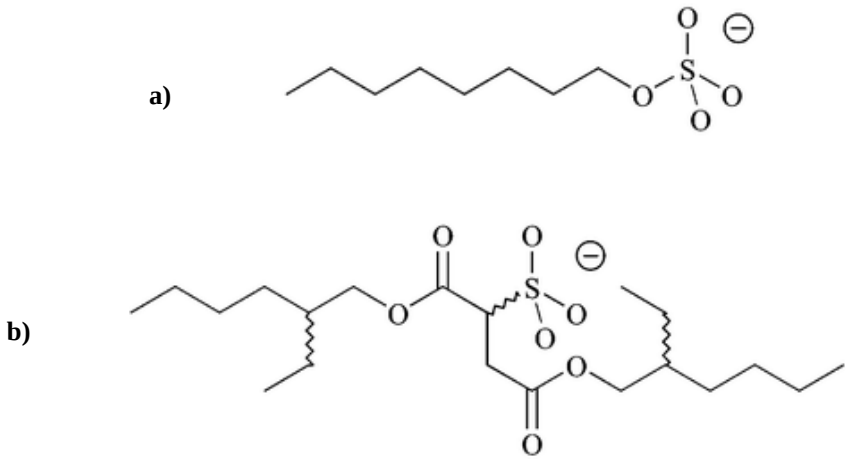


Figura 4 – a) anião octilsulfato; b) anião docusato

Existe ainda um grande número de líquidos iónicos catalogados e disponíveis comercialmente com pontos de fusão próximos dos 150 ºC que utilizam aniões pouco convencionais. Como exemplo temos os sais derivados de aminoácidos: *L-alanine ethyl Ester hydrochloride*, que funde a 78 ºC, e *Lserine methy Ester hydrochloride* com ponto de fusão igual a 106 ºC [19].

A composição de um líquido iónico depende não só da estrutura aniónica, mas também da estrutura do catião. Existe uma grande diversidade de catiões que podem integrar a composição dos líquidos iónicos. Alguns dos mais estudados são apresentados nas Figura 5 e 6 [17].

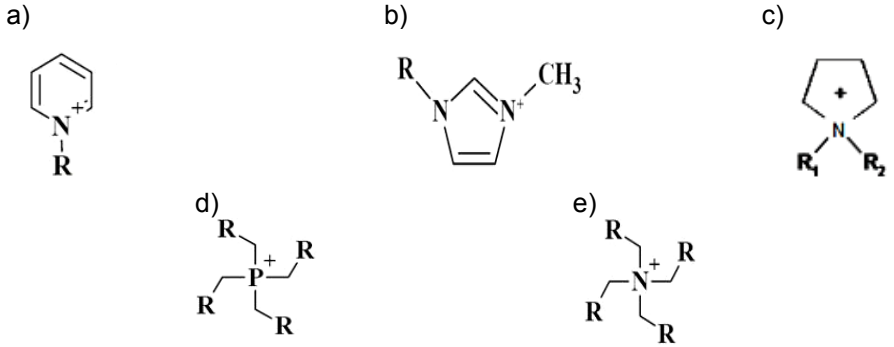


Figura 5 – Catiões mais comuns: a) N-alquil-piridínio; b) 1-alquil-3-metilimidazolínio; c) N-alquil-pirrolidínio; d) tetraalquilfosfónio; e) tetraalquilamónio.

Figura 6 - Representação esquemática da estrutura molecular do 1-etil-3-metilimidazolínio [20]

Fluidos Supercríticos

Cada substância tem uma temperatura crítica (Tc) acima da qual a sua forma gasosa não pode ser liquefeita, por maior que seja a pressão aplicada. Esta temperatura é também a temperatura máxima à qual uma substância pode existir como líquido. A pressão mínima que tem de ser aplicada para provocar liquefacção à temperatura crítica chama-se pressão crítica (Pc) (figura 7). Acima da temperatura crítica uma substância existe como um fluido supercrítico. Um FSC expande-se, como um gás, até encher o recipiente onde está contido. Mas também se comporta como um líquido ao actuar como solvente de sólidos e líquidos.

Controlando cuidadosamente a temperatura e a pressão é possível variar a densidade de um FSC e, simultaneamente, modificar as suas propriedades como solvente de modo a que ele possa dissolver selectivamente um dado componente de

uma mistura de substâncias. Na figura 8 apresenta-se uma imagem que permite ver a composição bifásica do mesmo converter-se em monofásica.

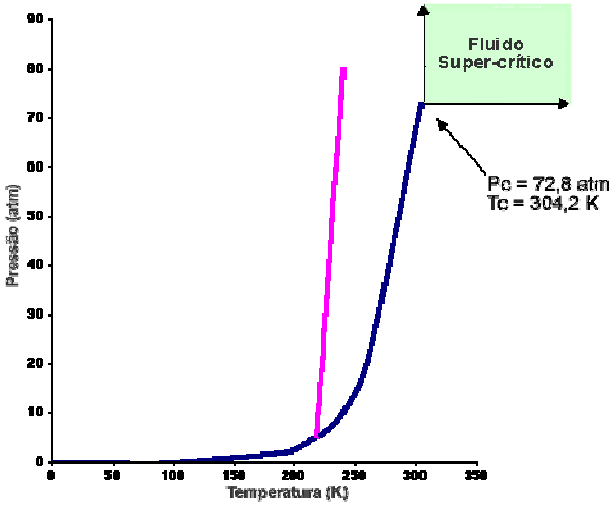


Figura 7 - Diagrama de fase do dióxido de carbono

Figura 8 - Evolução para fluido supercrítico [21]

Da análise da tabela 5 poderemos verificar que o Ponto Crítico do CO_2 é atingido para uma temperatura (Tc) de 31,1ºC e uma pressão de 73,8 bar (Pc), valores que, em laboratório, podem ser atingidos de uma forma muito simples, daí que seja utilizado como solvente alternativo. O CO_2 supercrítico ($ScCO_2$) apresenta ainda outras vantagens para ser utilizado como solvente, não é tóxico, é quimicamente inerte, a energia para o obter é mínima, é seguro, é fácil de remover (basta uma pequena variação na pressão) e as propriedades podem ser ajustadas variando a sua densidade. O CO_2 pode ser obtido por um preço baixo como subproduto recuperado da produção da amónia e em poços de gás natural. Além disso, o dióxido de carbono utilizado pode facilmente ser recuperado, purificado e

reutilizado não contribuindo assim para o aumento da sua produção e consequentemente para o efeito de estufa.

Tabela 5 - Alguns fluidos supercríticos

Material	Pc (bar)	Tc (ºC)
CO_2	73,8	31,1
Água	220,5	374,2
Etanol	48,7	32,2
Propano	42,5	96,7
Eteno	50,4	9,2
Amónia	113,2	132,4
1,1,1,2-tetrafluoretano (R134a)	40,6	101,0

O dióxido de carbono supercrítico ($ScCO_2$) é usado normalmente para a extracção de produtos naturais, como por exemplo a cafeína do café. Hoje em dia muitos produtores de café tratam os grãos crus de café com $ScCO_2$ que dissolve e extrai a cafeína, deixando por dissolver os compostos químicos que dão ao café o seu gosto e cheiro característicos. Quando se remove a solução de cafeína supercrítica, os grãos de café ficam livres de cafeína e de resíduos de solvente. Dado que o CO_2 residual é um gás à temperatura ambiente, ele dispersa-se imediatamente pela simples alteração da pressão. Esta técnica tem vantagens consideráveis relativamente ao uso de um solvente convencional, como o dicloromentano (CH_2Cl_2). O CO_2 não é tóxico, nem reage com os constituintes dos alimentos, enquanto o diclorometano, em doses elevadas se tem revelado carcinógeneo nos animais. É difícil remover completamente os últimos vestígios (temperatura de ebulição de 40 ºC) dos grãos. O CO_2 em alguns casos pode até ser utilizado na extracção de biomoléculas, por exemplo proteínas. A sua grande vantagem consiste na sua facilidade de remoção por simples redução de pressão.

A baixa viscosidade dos fluidos supercríticos permite taxas elevadas de penetração nas matrizes sólidas e a extracção supercritica é particularmente vantajosa para a

extracção de materiais fácilmente oxidáveis, pois a pressão elevada evita que o oxigénio entre dentro dos sistemas.

Um exemplo típico do uso do CO_2 como solvente para catálise organometálica é a hidroformilação das olefinas que leva à formação de aldeídos ramificados e lineares, catalisada por complexos de ródio (figura 9).

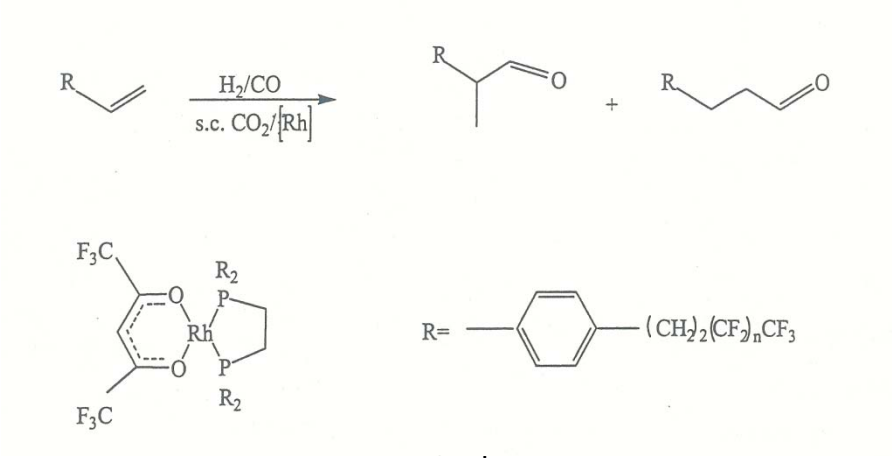


Figura 9 - Hidroformilação de olefinas por complexos de ródio dissolvidos em CO_z supercrítico

Recentemente desenvolveram-se outras aplicações nas indústrias alimentares envolvendo a utilização do CO_2 supercrítico para remover (dissolver) os produtos químicos responsáveis pelo cheiro desagradável do peixe e dos óleos vegetais e para extrair o óleo das batatas fritas de modo a obter batatas fritas estaladiças e sem gordura.

O CO_2 supercrítico tem sido, também utilizado na indústria da limpeza a seco em substituição do solvente percloroetileno (PERC). Estima-se que 155 mil toneladas de PERC foram produzidas nos Estados unidos em 1998 e a indústria da limpeza a seco utiliza cerca de 50 % desta quantidade. A EPA (Environmental Protection Agency) classificou o PERC como contaminante de lençóis de freáticos e de risco potencial para a saúde humana. Em 1997 o professor DeSimone ganhou um prémio pela descoberta e desenvolvimento de tensioactivos para o $ScCO_2$, o que constituiu uma das tecnologias mais importantes para a utilização do CO_2 na limpeza em substituição de solventes perigosos.

6. **Busca pela Eficiência de Energia**

   Os impactos ambientais e económicos causados pela geração da energia utilizada num processo químico precisam de ser considerados. É necessário o desenvolvimento de processos que ocorram à temperatura e pressão ambientes.

Este princípio considera a energia necessária para realização de determinada reacção. Uma reacção ideal, em termos de eficiência de energia, deve ocorrer à temperatura e pressão ambientes. Entretanto, muitos procedimentos requerem aquecimento prolongado ou arrefecimento. Há ainda muitos casos que requerem pressões diferentes. Em geral, o suprimento de energia para estas necessidades vem da queima de combustível fóssil, não renovável. Esta dependência dos combustíveis tem como principais consequências:

- a rápida diminuição das reservas de energia não renováveis;
- a contribuição para o aumento da concentração de gases com efeito de estufa na atmosfera.

Um dos desafios para os químicos e engenheiros químicos é o desenvolvimento de novas reacções que possam ser efectuadas de maneira a minimizar o consumo de energia. Exemplos de fontes alternativas de energia são as microondas, os ultra sons, a energia electroquímica e fotoquímica.

7. **Uso de Fontes de Matéria-Prima Renováveis**

   O uso de biomassa como matéria-prima deve ter prioridade no desenvolvimento de novas tecnologias e processos.

O sétimo princípio da química verde alerta-nos para a necessidade de utilização de fontes renováveis de matéria-prima (biomassa). Materiais derivados de plantas e outras fontes biológicas renováveis ou reciclados devem ser utilizados, sempre que possível. Embora não sejam efectivamente biomassas, CO_2 e metano são considerados renováveis, porque podem ser obtidos tanto por métodos sintéticos como naturais.

8. **Evitar a Formação de Derivados**

   Processos que envolvem intermediários com grupos bloqueadores, protecção/desprotecção, ou qualquer modificação temporária da molécula por processos físicos e/ou químicos devem ser evitados;

9. **Catálise**

   O uso de catalisadores (tão selectivos quanto possível) deve ser escolhido em substituição aos reagentes estequiométricos.

O princípio 9 mostra que reacções catalíticas são superiores às reacções estequiométricas. O desenvolvimento, nos últimos anos, de catalisadores altamente selectivos e efectivos em transformações complexas e difíceis de serem previstas até então, aproximou-nos um pouco mais da chamada "síntese ideal".

Os processos catalíticos caracterizam-se pela aplicação de catalisadores nas reacções Químicas [22]. A definição de catalisador deve-se a Ostwald (1895): "*um catalisador acelera uma reacção química sem afectar a posição de equilíbrio*". Os catalisadores são, desta forma, substâncias capazes de direccionar e acelerar reacções termodinamicamente possíveis (embora sem alterar o seu equilíbrio termodinâmico), mantendo-se inalterados no final da reacção [23,24]. Assim, o efeito do catalisador é puramente cinético, acelerando a reacção ao proporcionar novas vias reaccionais com energias de activação inferiores, mas não afecta a energia livre de Gibbs da reacção total (ΔG^o).

A catálise é um processo cíclico, em que o catalisador age combinando-se com os reagentes para gerar compostos intermediários facilitando assim a sua transformação em produtos. O intermediário catalítico é, na maior parte dos casos, muito reactivo e, por isso, difícil de detectar. Por fim, ocorre normalmente a regeneração do catalisador, ficando este apto para reiniciar o ciclo catalítico [24]. Como consequência desta definição poderia supor-se que a duração do catalisador seria ilimitada. Na prática, tal não se verifica, pois devido a reacções competitivas, o catalisador sofre alterações e a sua actividade torna-se inferior à inicial ou nula (desactivação do catalisador), pelo que este tem muitas vezes de ser regenerado ou

mesmo substituído [24]. Contudo, o tempo de vida do catalisador activo é sempre maior que a duração do ciclo reaccional [25].

Além de acelerarem reacções, os catalisadores têm igualmente a capacidade de influenciar a selectividade das reacções químicas. Isto significa que podem ser obtidos diferentes produtos a partir de um determinado material de partida usando diferentes sistemas catalíticos, ou seja, por modificação da estrutura do catalisador, pode-se dirigir a reacção até um produto desejado. Esta é uma importante perspectiva da catálise: desenhar e modificar catalisadores para realizar reacções de forma selectiva [24]. As reacções com interesse industrial têm que ser rápidas e limpas, o que se consegue frequentemente à custa de um catalisador. Assim, o uso de catalisadores pode considerar-se como uma das variáveis (além da temperatura, pressão, composição e tempo de contacto) que permite controlar a velocidade e direcção de uma reacção química [25]. Um grande número de transformações catalíticas utiliza como catalisadores, estruturas com metais de transição. O potencial destes compostos reside no facto de tais espécies possuírem camadas electrónicas vazias na esfera de coordenação, o que implica, por um lado, uma significativa variabilidade de estados de oxidação e, por outro, confere-lhes uma grande versatilidade para a formação de ligações com as moléculas de reagentes e sua consequente activação, assim como a disponibilidade de espaço para alojar essas moléculas. Esta característica possibilita ainda a formação de complexos de coordenação de vários tipos com o centro metálico, o que permite, muitas vezes, a mudança controlada da actividade e selectividade catalítica acima referida [26,27]. A utilização de processos catalíticos na indústria tem diversas vantagens, a primeira e a mais importante, é que tornam viáveis reacções termodinamicamente favoráveis mas onde o equilíbrio químico não se estabelece em tempo economicamente aceitável. Além disso, mediante o emprego de catalisadores podem realizar-se reacções em condições menos energéticas (pressões e temperaturas inferiores), o que supõe um ganho de energia considerável, e permite menores requisitos do complexo fabril. Por outro lado, quando se trabalha a pressões e temperaturas inferiores, reduzem-se as reacções laterais ou secundárias e por isso formam-se menos co-produtos, havendo assim maior selectividade para os produtos pretendidos. Outro aspecto igualmente importante da aplicação industrial da catálise é a excelente economia atómica de muitos processos catalíticos [23,28].

Quaisquer reacções catalíticas são excelentes do ponto de vista de “menos substâncias” envolvidas para se realizar uma reacção. Uma simples hidrogenação catalisada por pequena quantidade de um metal ou reacções com zeólitos são sempre bem vistas, pela baixa geração de resíduos [28].

10 - Produtos Degradáveis

Os produtos químicos precisam ser projectados para a biocompatibilidade. Após sua utilização não devem permanecer no ambiente, degradando-se em produtos inócuos;

No desenho de um produto químico devemos avaliar em que substâncias é que se degrada. É possível colocar grupos funcionais na estrutura de um produto químico de modo a facilitar a sua degradação. Funcionalidades que sejam susceptíveis de hidrólise, fotólise, ou outras, têm sido usadas com sucesso de modo a assegurar que o produto seja biodegradável.

É igualmente importante reconhecer que os produtos de degradação podem eles mesmo serem tóxicos ou outras perigosidades que têm que ser avaliadas. É óbvio que se um produto é desenhado e ao degradar-se origina substâncias que aumentem o risco para a saúde humana e ambiental o objectivo da Química Verde” não foi alcançado. Assim como em qualquer outro tipo de produto ou processo biodegradável, deverá incluir os efeitos para a saúde humana, ecosistema e sobrecarga da poluição.

11. Análise em Tempo Real para a Prevenção da Poluição

A monitorização e controle em tempo real, dentro do processo, deverá ser viabilizado. A possibilidade de formação de substâncias tóxicas deverá ser detectada antes de sua geração;

Devem ser desenvolvidos métodos e tecnologias que permitam a prevenção e minimização da produção de substâncias perigosas nos processos químicos. O desenvolvimento dos processos químicos para a QV são baseados na premissa

“Não controlamos aquilo que não medimos” [19]. No sentido de efectuar alterações nos processos durante a sua realização, necessitamos de sensores precisos e fiáveis, monitores e técnicas analíticas que permitam avaliara os perigos que estão presentes ao longo do processo.
A monitorização ao longo dos processos permite controlar a formação de sub-produtos perigoso e de reacções secundárias. Assim que substâncias perigosas são detectadas mesmo em níveis vestigiais, poderá ser possível ajustar os parâmetros do processo de forma a reduzir ou eliminar a formação destas substâncias.

12. Química Intrinsecamente Segura para a Prevenção de Acidentes.

A escolha das substâncias, bem como sua utilização em um processo químico, devem procurar a minimização do risco de acidentes, como vazamentos, incêndios e explosões.

A importância na prevenção de acidentes em Química e na Industria Química nunca é exagerada. Os perigos colocados pela toxicidade, explosividade, inflamabilidade devem estar presentes no desenho dos produtos químicos e processos. As metas da QV devem envolver a gama completa de perigos e não estar apenas focada na poluição e na ecotoxicidade. É possível aumentar o risco de acidente inadvertidamente, enquanto minimizamos a geração de resíduos na prevenção da poluição. Em alguns casos onde a reciclagem de um solvente de um processo pode ter desvantagens através da perspectiva da prevenção da poluição lançada no ambiente e pode aumentar o potencial de acidente ou de fogo. Num processo deve ser balanceado o desejo de prevenir a poluição e o de prevenção de acidentes.

1.3 – Os segundos doze princípios da Química Verde

Os ***segundos doze princípios da QV*** foram formulados por Winterton em 2001 [29] e constituem uma ferramenta essencial para os profissionais da Química Académica

que desenham novos processos de síntese de moléculas e podem contribuir para uma maior objectividade quanto à concretização da QV no desenvolvimento posterior do processo de fabrico verde (Tabela 6).

Tabela 6 – Segundos doze princípios da QV

13 – Identificar e quantificar os coprodutos (subprodutos eventuais e resíduos). Identificar os coprodutos e determinar as suas quantidades relativamente à do produto principal;
14 – Obter conversões, selectividades, produtividades, etc. Para além do rendimento químico das reacções de síntese, determinar métricas relevantes para a QV: selectividades, produtividades (eficiência atómica e similares), etc.
15 – Estabelecer balanços materiais completos para o processo. Especificar, quantificar e contabilizar todos os materiais usados na obtenção do produto final, incluindo os auxiliares, nomeadamente os solventes.
16 - Determinar as perdas de catalisadores e solventes nos efluentes Determinar as quantidades ou caudais dos fluxos de efluentes líquidos, sólidos, e gasosos e as concentrações de reagentes auxiliares neles.
17 – Investigar a termoquímica básica do processo. Avaliar e relatar as variações de entalpia das reacções exotérmicas para alertar sobre eventuais problemas de libertação de calor com a mudança de escala.
18 – Considerar limitações de transferência de calor e de massa. Identificar factores que afectem a transferência de calor e de massa no escalamento (velocidade de agitação ou de dispersão de gases, área de contacto gás-líquido, etc.)
19 – Visualizar as reacções sob a perspectiva dos engenheiros químicos. Identificar e compreender pontos de constrição para o escalamento da química no desenvolvimento do processo industrial por estudo das várias alternativas de tecnologia disponíveis para o implementar e contactos com engenheiros químicos.
20 – Considerar a globalidade do processo industrial ao seleccionar a química de base Avaliar o impacto das alternativas possíveis de todas as variáveis de processo (matérias-primas, natureza do reactor, operações de separação, etc.) nas opções possíveis para a química de base. Realizar experiências com os reagentes comerciais que vão ser utilizados no fabrico.
21 – Ajudar a desenvolver e aplicar medidas de sustentabilidade do processo. Avaliar quantitativamente, na extensão possível, o grau de sustentabilidade do processo industrial (actividade ainda incipiente, mas com futuro).

22 – Quantificar e minimizar o uso de "utilidades" Dar atenção ao uso e minimização das "utilidades" e proporcionar informação que permita avaliar as respectivas necessidades logo no início do desenvolvimento do processo e ao longo do escalamento da síntese.
23 – Identificar situações de incompatibilidade entre a segurança do processo e a minimização de resíduos. Dar atenção à segurança do processo a desenvolver com base na síntese laboratorial e alertar para o facto de existirem restrições de segurança que limitam as condições de implementação da reacção à escala industrial.
24 – Monitorizar, registar e minimizar os resíduos produzidos na realização laboratorial da síntese. Dar atenção pormenorizada e quantitativa aos resíduos produzidos na síntese laboratorial e lutar pela sua minimização.

Muito tem sido publicitado na literatura científica da Química Verde (QV) sobre novos compostos, reacções químicas, processos de realizar sínteses de compostos, etc., como sendo verdes, mas que, em análise mais profunda, se verifica que, embora envolvam melhorias quanto a certos aspectos da química usada (ambientais, de segurança, etc.), ignoraram outros, mantendo-os ou piorando-os. Estas situações afectam a reputação da QV e são prejudiciais para o seu desenvolvimento, sendo desejável prevenir a sua ocorrência [Machado (2008)]. O referido anteriormente pode ser ilustrado com alguns exemplos de "falsas verduras":

- Exemplo 1 – **Reacções**

Têm sido propostas como verdes certas reacções de síntese orgânica catalisadas por pequenas moléculas orgânicas em presença de água, que permitem obter velocidades de reacção mais elevadas e enantioselectividade aumentada (p. ex., para certas reacções aldol). O uso da água como solvente cumpre o Princípio 5 da QV (privilegiar solventes benignos) e o uso de catalisadores orgânicos segue o Princípio 9 (preferir reacções catalíticas). No entanto, tais reacções podem dar origem a resíduos constituídos por misturas complexas de água e solventes orgânicos, provenientes do meio reaccional e também dos tratamentos para acabamento do produto. A separação dos solventes orgânicos nestas misturas é proibitivamente complexa, pelo que, na prática, não pode ser feita a sua recuperação; por outro lado, as misturas são difíceis de incinerar devido à presença

da água. Em suma, o que aparentemente se ganha em verdura na reacção, afinal perde-se quando se cria com os resíduos um problema ambiental de resolução difícil.

- Exemplo 2 – **Os líquidos iónicos como solventes**

Os líquidos iónicos têm sido frequentemente apresentados como solventes verdes que podem substituir com vantagens os solventes orgânicos tradicionais (Princípio 5 da QV). A sua proposta como solventes verdes tem como base os factos seguintes:

- a tensão de vapor dos líquidos iónicos seria praticamente nula, presumivelmente impossível de medir, pelo que a sua volatilização e dispersão no ambiente seriam limitadas (em particular, a exposição por inalação dos trabalhadores que os manejam seria menor do que para solventes orgânicos tradicionais);
- a presunção de serem termicamente estáveis até temperaturas relativamente elevadas e não serem inflamáveis, pelo que os riscos de acidente (incêndio e, eventualmente, explosão), quando se perde o controlo na realização de reacções exotérmicas (polimerizações, oxidações, etc.), seriam limitados; além disso, a estabilidade potenciaria a reutilização;
- a presunção de serem relativamente não tóxicos, pelo que os seus efeitos no ambiente seriam nulos ou quase inócuos.

No entanto verificou-se que estas características não correspondem a todos os LI, pois estudos revelaram que alguns podem ser destilados, ou sofrerem ignição ou ainda degradarem-se termicamente. Por outro lado ainda não existem conhecimentos suficientes em relação à toxicidade destes compostos. Perante esta situação as empresas industriais são desmotivadas a utilizar estas substâncias como solventes nos seus processos de fabrico.

- Exemplo 3 – Uso de microondas para aquecimento

A utilização de microondas em síntese orgânica tem sido apresentada como sendo uma medida que suporta a QV, nomeadamente quanto ao Princípio 6 (aumento da eficiência energética). No entanto estudos mais recentes revelaram que o aquecimento por microondas nem sempre possibilita um aumento de verdura energética relativamente aos aquecimentos convencionais, tendo a situação de ser avaliada caso a caso [30].

Perante os exemplos apresentados em que o aumento da verdura em determinado aspecto do composto ou reacção resultante da aplicação de algum ou alguns princípios da QV, não assegura por si só que o processo seja globalmente mais verde, pois outros princípios podem ter sido violados. Um processo para ser considerado de “verde” tem que incluir pelo menos sete a oito princípios da Química Verde.

CAPÍTULO 2 – A QUÍMICA VERDE EM PORTUGAL

Um dos modos de ver o impacto da Química Verde (QV) na ciência é analisar a quantidade de publicações científicas que se têm feito nos últimos anos. Os números compilados na Tabela 7 e representados gráficamente nas figuras 10-13 foram retirados de uma análise à "Web of knowledge" tendo como tema de procura "Green Chemistry". No que se refere às publicações com pelo menos um autor residente em Portugal, acrescentou-se na pesquisa a palavra "Portugal" no campo do endereço. Como se pode ver até finais de Setembro de 2009 existem 2330 artigos publicados com 23814 citações. Já com um autor residente em Portugal existem 18 artigos com 301 citações. Em primeiro lugar é importante realçar o crescimento sustentado que quer o número de artigos quer o número de citações tem desde meados da década de 90 após um período de indução desde 1990. Em segundo lugar, embora o número de artigos com autores residentes em Portugal seja ainda pequeno, também aí se nota um crescimento, e principalmente nota-se alguma qualidade (os artigos com um autor residente em Portugal têm um nível de citação médio superior à generalidade dos artigos). Como era de esperar, o ano de 2009 está ainda incompleto. Estima-se que o número de artigos no final do ano atinja um valor entre 360-380 e que o número de citações ultrapasse os 7000.

Da mesma análise podemos ainda verificar que a química verde em Portugal surgiu mais tarde, relativamente a outros pontos do mundo, só no ano 2002 temos a primeira publicação relativa ao tópico em estudo, ou seja mais de dez anos após a primeira publicação nos Estados Unidos. Esta publicação funcionou como um rastilho para o despertar do tema no nosso país, pois nesse mesmo ano foi uma vez citada, para nos dois anos seguintes ser 43 vezes citada (dezasseis vezes em 2003 e vinte e sete vezes em 2004), o que demonstra bem o impacto que o mesmo despertou na comunidade científica. Passados três anos sobre a publicação do primeiro artigo surgem então, mais quatro artigos para em 2006 o número de publicações voltar novamente a descer para metade. O ano de 2007 foi o ano de

maior número de publicações, mas esperemos que até ao final do corrente ano o número de artigos publicados possa atingir ou mesmo superar este ano.

Tabela 7 – Resultados da pesquisa efectuada pelo tópico “Green Chemistry”

Ano	Publicações	Citações dessas publicações	Publicações com pelos menos um autor residente em Portugal	Citações das publicações com um ou mais autores residentes em Portugal
1990	1	0	0	0
1991	3	2	0	0
1992	0	0	0	0
1993	0	0	0	0
1994	3	0	0	0
1995	6	0	0	0
1996	11	2	0	0
1997	12	1	0	0
1998	17	8	0	0
1999	60	48	0	0
2000	90	119	0	0
2001	93	234	0	0
2002	147	459	1	1
2003	182	921	0	16
2004	194	1371	0	27
2005	263	2224	4	32
2006	304	3042	2	32
2007	323	3971	6	59
2008	361	5826	2	66
2009	260	5600	3	68

Se por um lado verificamos um crescimento tímido no número de publicações desde 2002, em relação ao número de citações, o crescimento é acentuado em todos os anos, como poderemos observar no gráfico da figura 13.

Perante o descrito anteriormente, poderemos pensar que em Portugal o arranque deste tópico se deu cerca de dez anos atrasados em relação ao que se passa noutros países, embora dadas as dimensões do país, os dados apresentados,

nomeadamente em relação aos três últimos anos são expressivos e por outro lado a qualidade dos artigos é relevante, pois têm sido publicados em revistas de referência e frequentemente citados.

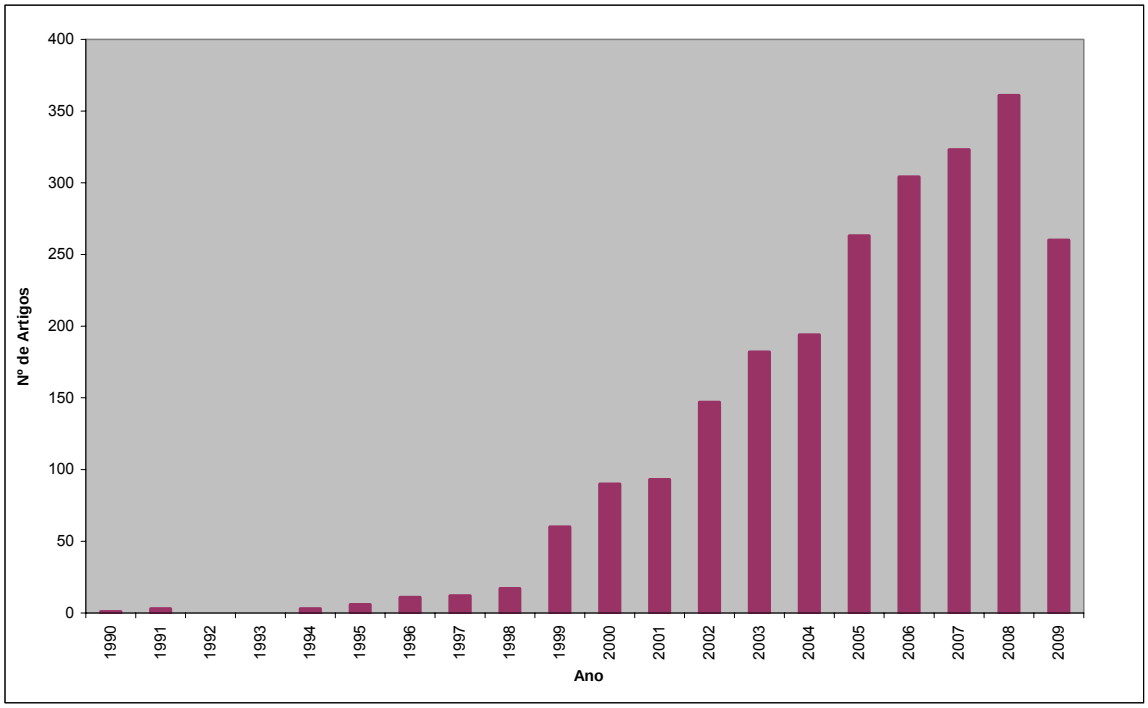


Figura 10 – Número de artigos encontrados pelo tópico "Green Chemistry"

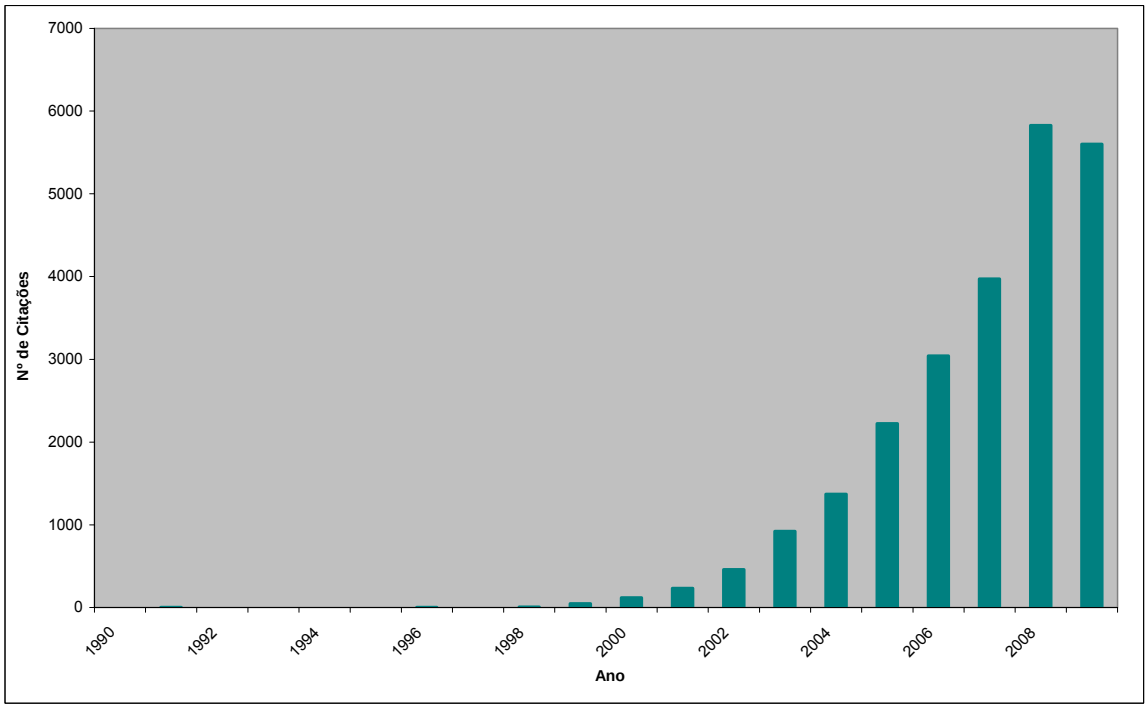


Figura 11 – Número de citações encontradas pelo tópico “Green Chemistry”

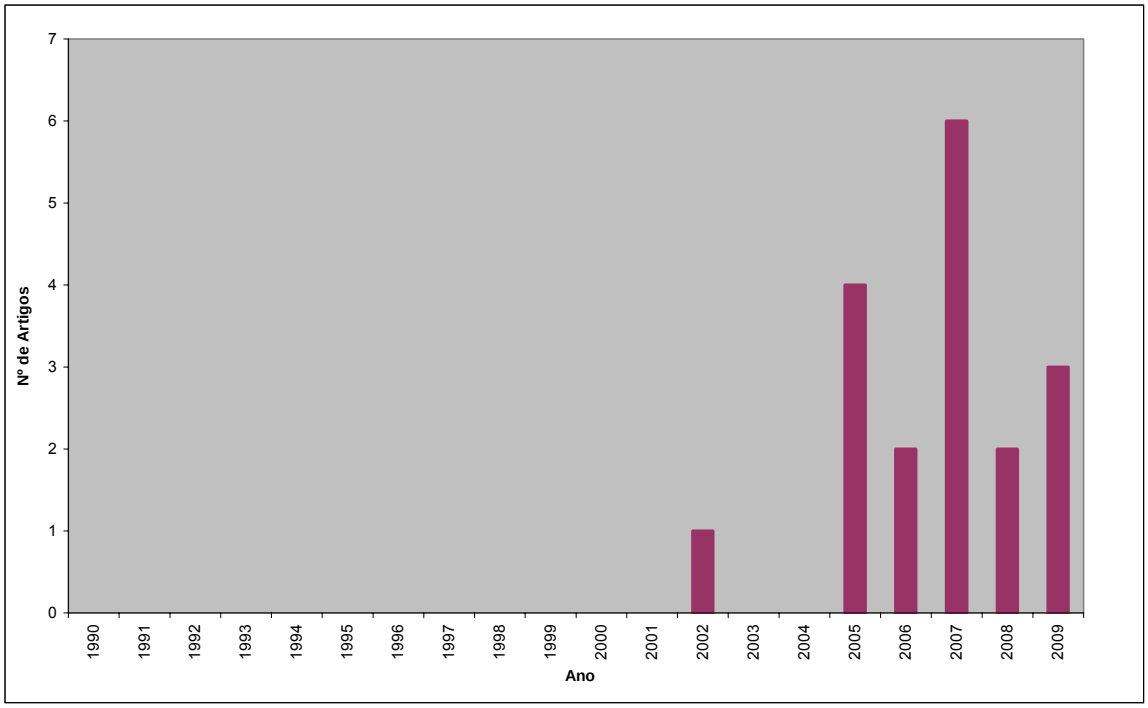


Figura 12 – Número de artigos encontrados pelo tópico “Green Chemistry” com pelo menos um autor residente em Portugal

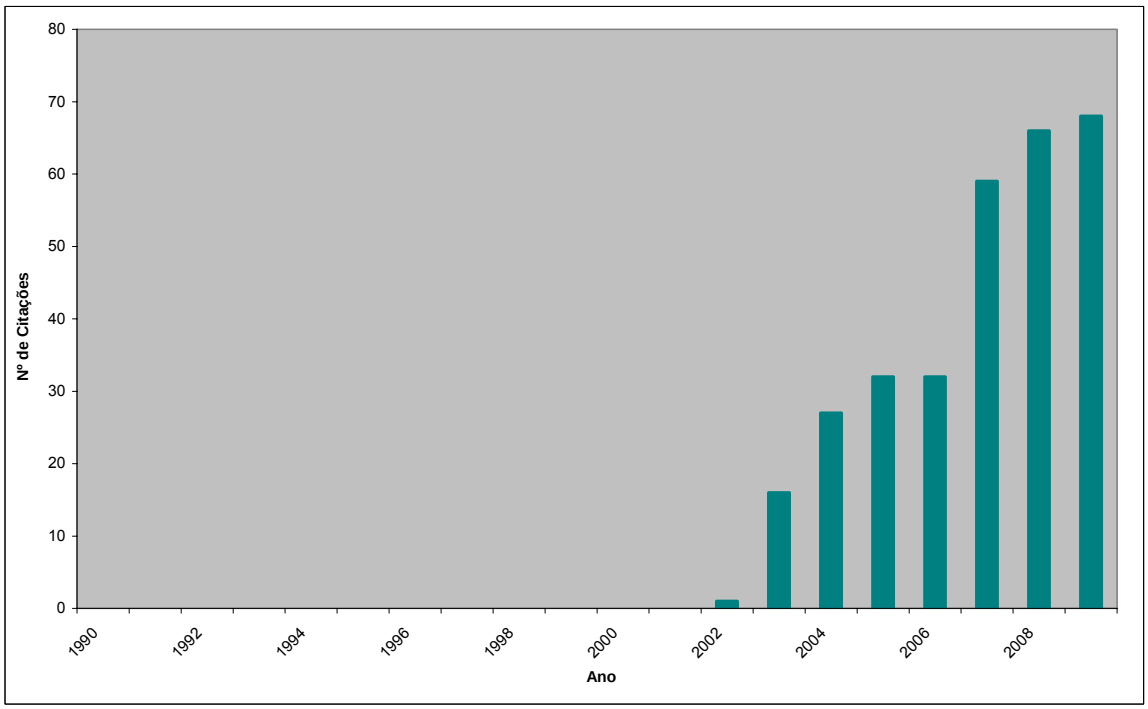


Figura 13 – Número de citações encontradas pelo tópico “Green Chemistry” com pelo menos um autor residente em Portugal

Nos últimos anos tem havido um grande aposta na investigação em Portugal, através de incentivos à vinda de investigadores estrangeiros e nacionais para o país, ao estabelecimento de parcerias, intercâmbios e programas com universidades estrangeiras. Todo este esforço começa agora a dar frutos, e é exemplo desta nova dinâmica, o prémio atribuído o ano passado pela Lóreal em Portugal, a uma jovem investigadora do IST, no âmbito da Química Verde, que se dedica à preparação de novos complexos metálicos, de inspiração biológica, que irão reduzir o impacto ambiental de diversos processos químicos.

Em Portugal temos neste momento vários laboratórios de investigação dedicados à Química Verde, como por exemplo: o REQUINTE, (REde de QUIMica e TEcnologia), o Centro de Química Fina e Biotecnologia (CQFB) e o Instituto de Tecnologia Quimica e Biológica (ITQB) da Universidade Nova. O REQUINTE é um laboratório associado, formado por centros de investigação de Química e áreas afins das Universidades do Porto e Nova de Lisboa e que integra mais de 200 investigadores, que exploram os progressos recentes desta nova disciplina, a Química Verde. O Centro de Química Fina e Biotecnologia (CQFB) é uma unidade de investigação criada junto do Departamento de Química (DQ) da FCT, cujos principais campos de interesse do CQFB incluem a síntese e hemi-síntese de moléculas alvo com importância industrial ou teórica; desenvolvimento de novas metodologias (química verde) e estudos de mecanismos reaccionais, incluindo organometálicos, em meios clássicos e não-clássicos.

Iniciativas como o programa oferecido conjuntamente pelas Universidades portuguesas em colaboração com o MIT e com os Laboratórios Associados: *Instituto de Tecnologia Química e Biológica*, *Requimte (Química Verde), Instituto de Biotecnologia e Bioengenharia*, *Centro de Neurociências e Biologia Celular* e *Instituto de Biologia Molecular e Celular*, envolve um curso avançado de um ano, conducente a um Diploma de Estudos Avançados (DEA), correspondente ao primeiro ano do Programa de Doutoramento, e uma Tese de investigação conducente ao Doutoramento. Os alunos realizarão estágios no MIT, enquadrados no seu plano de Doutoramento, sob orientação conjunta de um professor de uma universidade portuguesa do programa e de um professor do MIT, que a curto prazo

trarão grandes avanços para a investigação em Portugal e em particular para a área da Química verde.

Nas universidades portuguesas assistimos ao explodir do interesse pela área através da inclusão nos currículos de muitos cursos de engenharia, de química, de farmácia, entre outros, de disciplinas relacionadas com o tema, assim como cursos de pós-graduação, mestrados e doutoramento em Química Verde. Assim poderemos prever um futuro risonho, a “Química Verde veio para ficar”.

CAPÍTULO 3 - O ENSINO DA QUÍMICA VERDE

A ciência tem um papel importante na formação para a literacia científica ao contribuir para desenvolvimento cognitivo dos alunos, preparando-os para a vida activa, de modo a serem capazes de tirar partido do desenvolvimento científico e tecnológico e assumirem responsabilidades de cidadãos esclarecidos e conscientes, na gestão e preservação do meio ambiente ou da qualidade de vida, e intervenientes na vida comunitária. Perante o papel que hoje se atribui à ciência os novos programas têm como linha orientadora os seguintes pressupostos:

- Valorização da Literacia Cientifica;
- Valorização da contextualização da aprendizagem;
- Valorização do ensino prático/ experimental;
- Valorização das inter-relações Ciência Tecnologia/Sociedade/Ambiente

O movimento STC-A visa o desenvolvimento dos alunos para uma cidadania responsável, numa perspectiva de alfabetização científica, tecnológica e ambiental, que os levem no futuro a tomada de decisões conscientes e esclarecidas. É com este fim que será de todo o interesse a inclusão de conceitos de química verde nos currículos escolares do ensino básico e secundário. No entanto coloca-se o problema como poderemos fazer o “esverdeamento” do currículo.

O modo que se nos apresenta mais enriquecedor para os alunos, proporcionando aprendizagens significativas, será através da implementação de trabalho prático laboratorial investigativo, tipo resolução de problemas. Estas são actividades abertas centradas no aluno, que criam oportunidades destes fazerem ciência. Estas actividades, para o ensino básico, podem ser desenvolvidas nas disciplinas de Área Projecto, Ciências Físico-Químicas ou mesmo num clube de Ciência. Os temas a desenvolver devem ser apresentados de uma forma contextualizada, sob a forma de um problema que faça sentido para o aluno e que permita a sua envolvência total na sua resolução. O professor deverá introduzir o

tema da Química Verde numa aula teórica ou prática em sala de aula, em que poderá apresentar alguns dos problemas ambientais que vivemos e que são do conhecimento dos alunos em geral, como os energéticos e a escassez dos combustíveis, os resíduos e o seu tratamento, o DDT e as pragas na agricultura, entre outros. A apresentação poderá ser feita através de textos para os alunos em grupo comentarem, apresentações em PowerPoint ou outras, seguidas de discussão com o intuito de que o aluno tome consciência da necessidade urgente da nossa intervenção com o fim de invertermos a situação. Poderá haver alunos que questionem que a Química e os químicos são em parte responsáveis pela situação que vivemos. Aí poderão ser confrontados com a melhoria na nossa qualidade de vida que a Química nos tem proporcionado, seja pelos avanços a nível da medicina, a nível de novos materiais, ao nível das telecomunicações, etc. Após este debate o professor poderá novamente sob a forma de textos, de apresentações em PowerPoint ou outros, dar a conhecer a filosofia da Química Verde, e o seu modo de actuação. Mostrar aos alunos que o risco de um acidente é função do perigo e da exposição a esse mesmo perigo e pode ser traduzido de uma forma simples através da expressão:

$$\text{Risco} = f\,(\text{perigo, exposição})$$

O modo de actuação clássico centra-se no controlo da exposição para diminuir o risco, o que na realidade é muito difícil porque é falível; em QV o modo de actuação é completamente diferente, actua-se sobre o perigo (substâncias benignas) como forma de diminuir risco. Este modo de actuação é muito mais eficaz, porque actua intrinsecamente no alvo, isto é no “design” das substâncias e das sínteses. Os alunos poderão então ser levados a concluir que este será o caminho para a minimização e resolução de muitos dos problemas ambientais que vivemos e contribuir para um desenvolvimento mais sustentável. Neste momento o professor deverá apresentar os doze princípios da Química Verde e debater cada um deles com os alunos. Numa sessão seguinte, colocará algumas questões abertas, para as quais solicitará que os alunos, em pequenos grupos de trabalho, elaborem um pequeno projecto de investigação com a finalidade de darem uma solução possível ao problema. Neste projecto os alunos deverão fazer o planeamento do trabalho, que deverá incluir pesquisa bibliográfica, planeamento de actividades laboratoriais de campo ou outras, observações, recolha de dados e conclusões.

Sugerem-se alguns temas que poderão ser equacionados aos alunos:

Como poderias minimizar os resíduos do laboratório da tua escola?
Que fazer com os óleos da cantina da tua escola?
Como produzir sabões e detergentes mais amigos do ambiente?
Como poderias "esverdear" algumas das reacções que realizas no laboratório da tua escola?

As questões propostas aos alunos devem fazer parte do seu mundo, de modo a terem sentido e a estimular a sua envolvência nas hipóteses possíveis de resposta.

Esta estratégia pode ser desenvolvida nas disciplinas de Área Projecto do ensino básico e secundário, nomeadamente no 12º ano, embora com níveis diferentes de complexidade ou num " clube de ciência" da escola.

Outra estratégia mais simples de "esverdear" o currículo do ensino básico e secundário e sem alterar os programas vigentes, será o professor numa aula teórica de química apresentar a filosofia da QV e os seus doze princípios orientadores. Seguidamente, à medida que vai leccionando os temas dos programas, reacções químicas, velocidade das reacções, estequiometria, equilíbrio químico, catálise, química orgânica, entre outros, ir integrando e explorando os princípios da QV através de metodologias que envolvam actividades práticas de sala de aula e de laboratório. Cada princípio deverá ser analisado numa visão CTS-A com debates críticos sobre problemas ambientais que vivenciamos no nosso dia-a-dia e de como esta nova perspectiva da Química poderá, ser o caminho para os minimizar ou os evitar no futuro. As actividades desenvolvidas deverão ser contextualizadas de forma a fazerem sentido ao aluno, de modo a fomentar a sua envolvência no processo de ensino-aprendizagem, a estimular a aquisição e desenvolvimento de competências ao nível do saber pensar, do saber argumentar e de explorar outros pontos de vista. As actividades práticas laboratoriais deverão ser planeadas e realizadas em pequenos grupos e analisados e discutidos os seus resultados.

Estas metodologias poderão vir a eliminar a ideia negativa que os alunos, e a população em geral têm sobre a Química e talvez num futuro muito próximo possamos vir a aumentar o número de alunos interessados em seguir um percurso profissional ligado à Química e a disciplinas conexas.

3.1 - O Trabalho Experimental e o Ensino da Química

O trabalho experimental tem sido desde sempre considerado como uma vertente fundamental no ensino das ciências experimentais, e em particular da Química [31]. Os programas curriculares reconhecem formalmente a importância do trabalho experimental e incluem-no explicitamente [alínea e) do artigo 3.º do Decreto-Lei n.º 6/2001]. Assim, o ensino da Química tem passado, ao longo dos anos, por um investimento no Trabalho Experimental (TE), enquanto estratégia privilegiada para a motivação dos alunos, para a aquisição de conhecimentos e para o desenvolvimento de competências essenciais à sua formação científica. Contudo, de acordo com os resultados obtidos em algumas investigações nesse domínio nem todo o tipo de TE é capaz de promover aprendizagens significativas [32]. A ineficácia educativa das práticas, ao nível da compreensão dos conceitos científicos, tem sido atribuída, entre outros factores, à passividade intelectual para a qual se remetem muitas vezes os alunos, quando se promovem actividades onde está ausente o debate e a exploração das ideias em jogo e em que não se tem em conta os seus saberes, interesses e experiências prévias [33]. Torna-se, portanto, necessário incentivar a realização de um tipo de TE que, ao invés de levar os alunos a "fazer por fazer", seja capaz de os motivar, contribuindo para o desenvolvimento de um conjunto de aptidões e competências fundamentais na formação dos alunos [34].

Vários autores [35,36,37] defendem que o trabalho prático é um meio de ensino eficaz e eficiente para atingir algumas das finalidades do ensino e aprendizagem das ciências em geral e da química em particular. No entanto muito se tem discutido sobre o que se entende por trabalho prático. Hodson (1988)[38], Woolnough (1991)[39] ajudaram a definir o que se entende por "trabalho prático", "trabalho laboratorial" e "trabalho experimental". Assim segundo Hodson (1988)[38] "Trabalho prático" (TP) é o conceito mais geral e inclui todas as actividades que exigem que o aluno esteja activamente envolvido que poderá ser do tipo psicomotor, cognitivo ou afectivo. O trabalho prático pode incluir actividades laboratoriais, trabalhos de campo, actividades de resolução de exercícios ou de problemas de papel e lápis, utilização de um programa informático de simulação, pesquisa de

informação na *internet*, realização de entrevistas a membros da comunidade, etc.. O "Trabalho laboratorial" (TL), por seu turno, inclui actividades que envolvem a utilização de materiais de laboratório (mais ou menos convencionais). Apesar de estes materiais também poderem ser usados nas actividades de campo, as actividades laboratoriais realizam-se num laboratório ou, à falta deste (e desde que não haja problemas de segurança), numa sala normal, enquanto que as actividades de campo têm lugar ao ar livre, no local onde os fenómenos acontecem ou os materiais existem [40].

O "Trabalho experimental" (TE) inclui actividades que envolvem controlo e manipulação de variáveis e que podem ser laboratoriais (ex.: estudo dos factores que influenciam a resistência de um condutor eléctrico), de campo (ex.: estudo da influência da exposição ao sol no crescimento das plantas) ou outro tipo de actividades práticas (ex.: estabelecimento das leis da queda dos graves, com recurso a um programa de modelagem. Por vezes há alguma confusão entre os termos "experimental" e "experiência" que devem ser clarificados. Assim de acordo com o que foi referido anteriormente, "Trabalho Experimental" (TE), inclui apenas actividades que envolvem controlo e manipulação de variáveis, portanto apenas as experiências que cumpram com este critério são consideradas TE.

Para que TP seja edificante e estimulante de aprendizagens significativas, é necessário que os alunos compreendam, apreciem a importância, adequação e pertinência das actividades propostas e propósitos pretendidos, reconhecendo-lhes interesse e valor. Para tal, terão de se apresentar compreensíveis, adequados, pertinentes, úteis e/ou frutíferos - requisitos necessários e imprescindíveis para que se empenhem no seu planeamento, desenvolvimento e implementação, esforçando-se por compreender o porquê das diversas fases, articulando-as, prevendo resultados, registando-os, discutindo-os e comunicando o que fizeram, como fizeram, porque fizeram, que conclusões formularam e em que se fundamentam. TP concebido e orientado deste modo exige dos professores atitudes diversas das requeridas no ensino tradicional.

Este tipo de actividades centradas no aluno, deixam ao professor o papel, não de um transmissor de conhecimento, mas sim de um orientador e facilitador no planeamento e desenvolvimento das actividades.

Abordagens do ensino da Química partindo de inter-relações CTS-A tentam criar contextos propícios e estimulantes de aprendizagens envolvendo os alunos

(emocional e intelectualmente) nas actividades propostas capazes de gerar aprendizagens significativas. Esta abordagem parece-me a ideal para despertar e estimular os alunos para a aprendizagem dos conceitos da Química Verde e conduzir a aprendizagens significativas.

Metodologia de resolução de problemas por via experimental

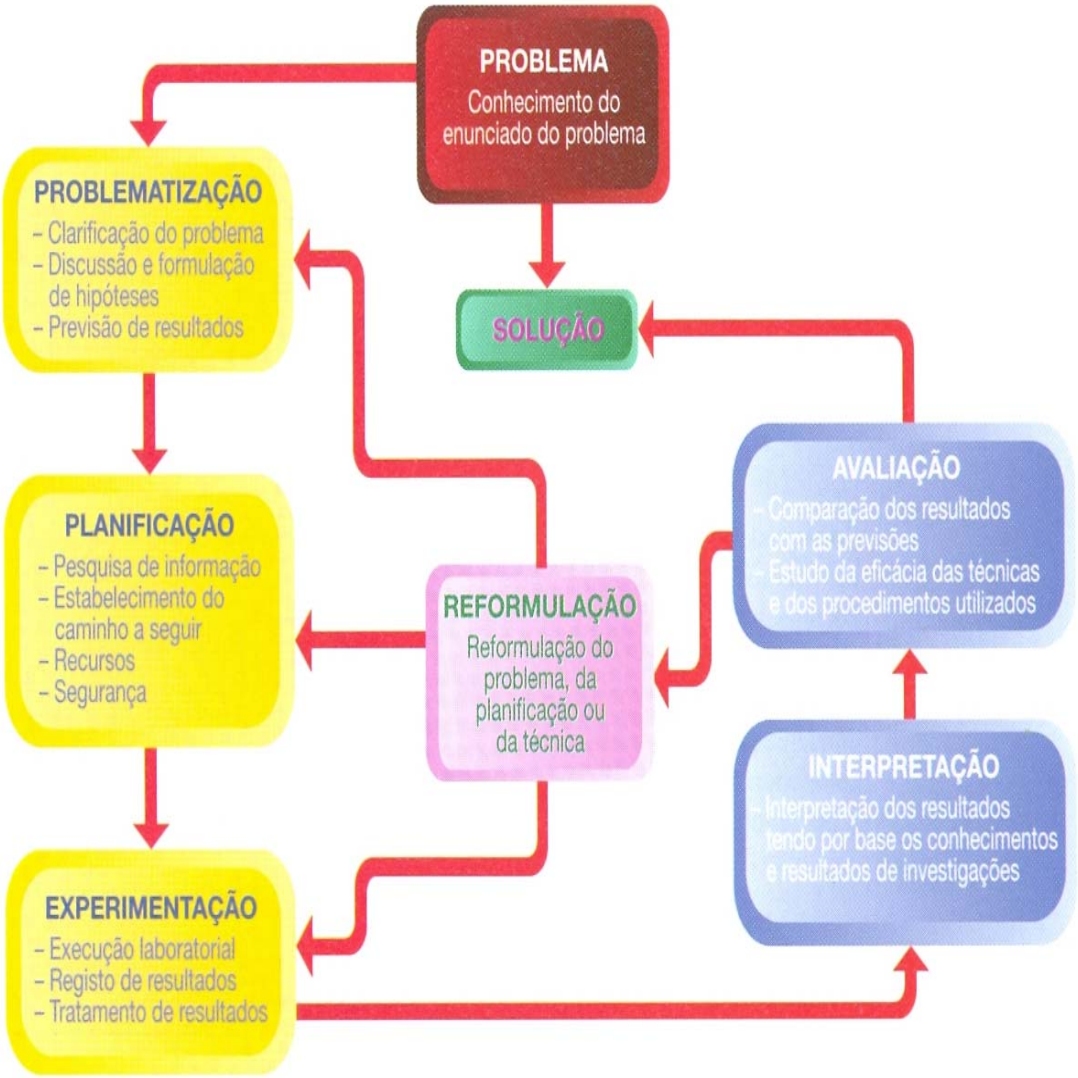


Figura 14 – Esquema representativo Metodologia de resolução de problemas

3.2 - O ensino e a metodologia de trabalho de projecto

Neste ponto não de pretende fazer um estudo exaustivo sobre “Trabalho Projecto” e os respectivos princípios epistemológicos que o sustentam, mas apenas assinalá-lo como metodologia útil no processo de ensino-aprendizagem.

“ Num projecto tem-se como objectivo criar qualquer coisa que tem uma função precisa. Neste sentido, o projecto dá-nos mais liberdade que a resolução de um problema, porque, desde que o objectivo seja atingido, somos livres para adoptar caminhos diferentes, estilos diferentes.”

De Bono

O objectivo da pedagogia de projecto é transformar um problema em projecto e concretizá-lo. O trabalho de projecto é, pois, uma metodologia investigativa centrada na resolução de problemas, [Barbosa (1993)][41]. Estes deverão ser pertinentes para quem procura resolvê-los, deverão constituir ocasião para novas aprendizagens, ter uma ligação à sociedade na qual os alunos vivem, terão que ser realizáveis com tempo e recursos disponíveis ou acessíveis. O foco principal do trabalho projecto não é o produto, mas sim os processos de aprendizagem. Trata-se de uma aprendizagem-acção. O trabalho de projecto permite aos alunos terem uma noção mais efectiva da realidade em que se movem, ao confrontarem-se com os limites dos materiais de que dispõem, as pressões sociais, entre outros, com vista à produção de algo, pela qual são responsáveis. O trabalho de projecto é um trabalho colaborativo que ao se realizar em grupo, leva ao confronto das produções, dos conhecimentos, das pistas a explorar, das resoluções possíveis, acabando por favorecer o desenvolvimento de uma maior segurança na produção e articulação do conhecimento e novos saberes. É uma formação que integra a teoria e a prática, e em que as aprendizagens são centradas em problemas que são importantes e próximos do quotidiano dos alunos, permitindo assim aprendizagens significativas.
Nesta metodologia o aluno assume em contexto escolar poderes e papeis mais importantes que os assumidos em aulas tradicionais. Por outro lado a sua

responsabilidade é muito maior, uma vez que cada elemento do grupo é uma peça indispensável para a realização do projecto. Este tipo de metodologia reforça a autonomia dos alunos, o sentimento do poder, a afirmação da identidade e o estreitamento de laços afectivos.

Ao professor cabe garantir o desenrolar do processo de produção dos conhecimentos e das soluções dos problemas. Durante a fase de desenvolvimento do projecto o professor assume papéis diversificados como orientador, conselheiro, facilitador de contactos, entre outros. Para o professor poderá também constituir um processo muito enriquecedor, uma vez que o seu espaço de actuação estará muito alargado para além da sala de aula.

Etapas do trabalho de projecto

O professor antes de iniciar o trabalho deverá explicar as fases em que este se irá desenvolver e a metodologia e os requisitos a que um problema deve obedecer, isto é:

1ª. Identificação do âmbito do problema.

2ª. Identificação e formulação dos problemas

3ª. Planificação do trabalho:

- identificação dos meios de resolução do problema (recursos), das restrições e barreiras existentes;
- divisão de tarefas;
- elaboração dos instrumentos de pesquisa.

4ª. Trabalho de campo:

- construção de bases de dados;
- observação directa;
- entrevistas;
- recurso a peritos no assunto;
- consulta bibliográfica
- gravações áudio ou vídeo;
- recolha de objectos ou amostras.

5ª. Tratamentos de dados.

6ª. Preparação da apresentação dos resultados.

7ª. Apresentação dos trabalhos.

- formas possíveis de apresentação: cartazes, diapositivos, dramatizações, vídeos, apresentação multimédia, exposição oral, painéis, entre outros;
- tempo ideal de apresentação: 15-20 minutos.

8ª. Avaliação do trabalho.

Este tipo de metodologia de trabalho aplicado ao ensino da Química e em específico ao da Química Verde poderá ser uma estratégia facilitadora da integração deste tema no ensino básico e secundário, como já referi noutros pontos deste trabalho.

CAPÍTULO 4 – PROPOSTAS DE ACTIVIDADES PARA IMPLEMENTAÇÃO NO ENSINO BÁSICO E SECUNDÁRIO DOS PRINCÍPIOS DA QUÍMICA VERDE

Neste capítulo vão ser apresentadas algumas propostas de actividades práticas seleccionadas a partir de várias fontes existentes na literatura, nomeadamente do Journal of Chemical Education e de livros publicados pela American Chemical Society, nomeadamente "*Introduction to Green Chemistry*", entre outros. Estas propostas de actividades podem ser trabalhadas em sala de aula ou em laboratório e destinadas a alunos do ensino básico e secundário, de modo a introduzir conceitos de QV nos seus curricula.

4.1 – Reacção relógio da Vitamina C

Princípio da "Química Verde"

Partir de começo seguro. Identifique reacções que usem como *matérias*-primas materiais não-tóxicos/não-perigosos para produzir o produto desejado. Este procedimento nas indústrias minimiza os perigos para os trabalhadores, quando manuseiam as substâncias químicas e também previne o lançamento acidental de substâncias químicas prejudiciais para o ambiente, se ocorrerem fugas ou explosões.

Articulação com conteúdos Curriculares:

- Segurança no laboratório
- Reacções químicas
- Velocidade das reacções

Actividade Prática Laboratorial 1 – Reacção Relógio

Esta experiência foi adaptada do artigo de Janeiro 2002 *do Journal of Chemical Education* [42], é uma reacção relógio em que todos os materiais necessários são de uso doméstico.

- **Experiência 1 – " A reacção relógio da vitamina C"**

Materiais

- Água destilada
- 1000 mg de vitamina C em tabletes
- Tintura de iodo (2%)

- Peróxido de hidrogénio (3%)
- Líquido de engomar roupa
- Copos de 250 mL
- Termómetro de álcool
- Cubos de gelo
- Balde ou tina para banho de gelo
- Banho de água morna

ATENÇÃO: A Tintura de iodo é venenosa e inflamável. A tintura de iodo e a mistura de reacção de relógio devem ser mantidas longe de crianças. Antes de eliminação, a mistura reaccional final deve ser reduzida através da adição de ácido ascórbico (vitamina C).

Procedimento

1 - Faça uma solução de vitamina de C esmagando uma tablete de 1000 mg de vitamina C e dissolvendo-a em 60 mL de água destilada. Etiquete como “solução stock de vitamina C".

2 - Misturar 5 L da solução stock de vitamina C com 5 mL de tintura de iodo e 60 mL de água. Etiquete a mistura como “solução A”.

3 - Prepare a “solução B” adicionando 60 mL de água com 15 mL de peróxido de hidrogénio e 2 mL de líquido de engomar roupa.

4 - Verter a solução A na solução B, e verter a solução resultante anteriormente num copo vazio misturando-as completamente. Comece a cronometrar o tempo assim que eles se misturam e continue até que haja uma mudança de cor. Registe o tempo que decorre até mudança de cor.

- **Experiência 2. "O efeito de concentração na reacção relógio"**

1. Repita a experiência, mas desta vez use 30 mL de água quando preparar as soluções A e B. Cronometre a reacção e registe os resultados.

2. Repita a experiência, mas desta vez usando 90 mL de água, para a preparação das soluções A e B. Cronometre a reacção e registe os resultados.

3. Repita a experiência para outras concentrações definidas pelo professor.

- **Experiência 3. "O efeito da temperatura na reacção de relógio"**

1. Repita a experiência original usando 60 mL de água para preparar as soluções A e B, mas arrefeça as soluções para 15 °C antes de as misturar, colocando os recipientes num banho de gelo. Misture como anteriormente, cronometre a reacção e registe o resultado

2. Repita novamente, mas desta vez usando um banho de água morna para aquecer as soluções até 25 °C. Misture como anteriormente, cronometre a reacção e registe o resultado.

3. Repita novamente, mas desta vez á temperatura ambiente. Registe a temperatura. Misture como anteriormente, cronometre a reacção e regista o resultado.

4. Repita novamente, mas a outras temperaturas, que sejam indicadas pelo seu professor.

Questões

1. Qual é a diferença entre a "reacção de relógio" e outras reacções de alteração de cor que tenha feito durante os seus estudos?

2. A velocidade de reacção é definida como a rapidez com que os reagentes são gastos ou os produtos são formados. Qual é a relação entre o tempo necessário para ocorrer a reacção e a velocidade de reacção?

3. Qual parece ser a relação entre a concentração dos reagentes e a velocidade desta reacção?

4. Qual parece ser a relação entre a temperatura dos reagentes e a velocidade de reacção nesta experiência?

5. Uma reacção alternativa à aqui usada é a do relógio de mercúrio. Uma das reacções baseadas nessa reacção usou aproximadamente 150 mL de uma solução 0,01 M de $HgCl_2$ por experiência para cada grupo laboratorial (2 estudantes por grupo). Assumindo que aproximadamente 2 milhões de estudantes de química introdutória no país fizeram a experiência descrita nesta actividade em vez da experiência baseada no mercúrio qual a quantidade de resíduos de mercúrio que foram evitados?

6. Quais são as vantagens da limitação do uso de compostos de mercúrio em laboratórios experimentais? Quais são os problemas de saúde e ambientais associados com o mercúrio? Explique porque é desejável a limitação do lançamento de mercúrio no ambiente.

7. Suponha que um investigador está a trabalhar com compostos de mercúrio e que o seu uso não pode ser evitado. Quais as precauções que deveria ter na eliminação destes compostos? Consulte uma tabela de dados de Segurança de Materiais (MSDS-Materials Safety Data Sheet) que contenha o cloreto de mercúrio ou outros compostos de mercúrio e registe as sugestões para a sua eliminação.

Pré - Requisitos

Como sabemos se uma substância é segura ou perigosa? São as substâncias que nós denominamos “seguras” sempre seguras, ou elas podem ser portadoras de riscos para a saúde perante certas condições? Como determinamos o risco, e como o risco difere do perigo?

Quando nós consideramos que uma substância é segura, normalmente queremos dizer que o risco que ela possui é pequeno ou nulo nas condições vulgares de uso. O conceito de risco - é definido como uma alteração dos danos, prejuízos, ou perdas - actualmente contém dois componentes: perigo e exposição. Um perigo é uma fonte de potenciais perdas ou danos. Exemplos de perigos são um chão molhado, uma ponte com uma estrutura de apoio debilitada, ou algumas substâncias químicas que são altamente venenosas ou explosivas. Um risco é a possibilidade ou a alteração que o perigo causará. A determinação dos riscos requer que nós levemos em conta o nosso nível de exposição perante um perigo, bem como o próprio perigo. Se formulássemos o descrito, como uma equação, seria:

Risco = f [perigo, exposição]

(Risco é uma função do perigo e exposição).

Se recusarmos caminhar através de um chão molhado, isto não constituirá um risco para nós, mesmo que constituía um perigo. Por outras palavras, sem qualquer exposição ao chão molhado, nós não seremos danificados. Ao determinarmos qual a dimensão de um risco causado pelas substâncias químicas, deveremos considerar ambos, o perigo e exposição.

Após os alunos realizarem a actividade o professor poderá ainda apresentar alguns casos industriais de sucesso em que os materiais de partida foram substituídos por outros mais seguros. Assim poderá ser apresentado o exemplo da produção do ácido adípico ($^{-}HOOC(CH_2)_4COOH^{-}$), composto necessário para a produção do nylon-6,6, poliuretano, lubrificantes e plásticos. Karen M. Draths and John W. Frost da universidade do estado de Michigan nos Estados Unidos desenvolveram um processo alternativo para a produção do ácido adípico, em que substituem o

benzeno (produto cancerígeno) pela glucose, como material de partida. Iniciar o processo utilizando a glucose, substância segura, significa que, a utilização de grandes quantidades de benzeno podem ser evitadas.

Comentário à actividade.

Esta actividade pode ser útil para introduzir nas aulas de Química A ou de Química do ensino secundário, conceitos de Química Verde. Antes de os alunos iniciarem a actividade ainda na fase pré-laboratorial, o professor deverá salientar o facto de os reagentes utilizados serem materiais seguros usados no dia-a-dia, o que aumenta a segurança para quem os manipula e para o ambiente. Concluída a actividade e numa fase pós-laboratorial de discussão, o professor deverá apresentar, ou solicitar aos alunos que pesquisem outras versões de "reacções relógio". Os alunos em grupos de trabalho analisarão as outras versões, nomeadamente em relação à toxicidade e perigo dos reagentes utilizados e resíduos produzidos, registando as vantagens e desvantagens dos processos analisados. No final os alunos deverão formular o princípio da QV em causa e concluir que a actividade laboratorial realizada constitui um processo alternativo verde sendo um exemplo de "Química Verde".

Princípio teórico da reacção

Quando se combina iodo e o amido, forma-se um complexo azul muito escuro.
A reacção é traduzida pelo esquema químico:

$$2H^+_{(aq)} + 2I^-_{(aq)} + H_2O_{2\,(aq)} \longrightarrow I_{2\,(aq)} + 2H_2O_{(l)} \qquad \text{(Reacção 1)}$$

O ião iodeto é produzido pela adição em excesso de Vitamina C (ácido ascórbico $C_6H_8O_6$) à goma de passar a ferro e tintura de iodo.

$$I_2\,(aq) + C_6H_8O_6\,(aq) \longrightarrow 2H^+_{(aq)} + 2I^-_{(aq)} + C_6H_6O_{6\,(aq)} \qquad \text{(Reacção 2)}$$

Quando a água oxigenada é adicionada à reacção 1, inicia-se a produção de iodo, mas este é consumido rapidamente na reacção 2, não havendo I_2 livre disponível para reagir com o amido e originar a cor azul muito escuro, característica do complexo. Apenas depois de ter reagido toda a vitamina C, é que a reacção 1 produz I_2 suficiente para reagir

com o amido e originar a cor característica. Por outras palavras, o ácido ascórbico reage com o iodo (I_2) evitando que este reaja com a goma e o aparecimento da cor só ocorrerá quando toda a vitamina C tiver reagido.

Nota: Na actividade, a(s) tablete(s) de vitamina C é (são) finamente esmagada(s) e dissolvida(s) em água. Poderá haver alguma vulnerabilidade no tempo necessário para atingir o ponto final, dependendo da dissolução completa da vitamina C. Não use tabletes "mastigáveis" ou com “sabores,” pois contêm ingredientes que podem interferir com a reacção. Para obter melhores resultados, use apenas água destilada ou desionizada para todas as soluções. Usar tintura de iodo, a 2 %. Produtos similares, como tintura de iodo a 7 % e "tintura de iodetos" (também conhecido como "iodo descolorizado"), não são adequados.

4.2 - Biodiesel

Princípio de "Química Verde"

Use recursos renováveis. Procure processos que usem matérias-primas renováveis, como substâncias derivadas de plantas, em vez de materiais não recicláveis como o petróleo e o gás natural,

Articulação com conteúdos Curriculares

- Propriedades características dos materiais
- Reacções químicas
- Combustão
- Química Orgânica
- Sínteses

Actividade Prática Laboratorial 1: "Produzindo biodiesel"[43]

O biodiesel é uma mistura de esteres de metilo de ácidos gordos. Pode ser feito facilmente a partir do óleo de cozinha. Uma quantidade considerável de combustível pode ser produzida a partir desta experiência, para ser queimado numa actividade posterior, embora não seja suficientemente puro para ser utilizado como combustível em carros ou camiões. A síntese é uma reacção química simples que produz biodiesel e glicerol. O óleo de cozinha é misturado com metanol, enquanto o hidróxido de potássio é adicionado como um catalisador. Os produtos separam-se em duas camadas, com o biodiesel na parte superior. O biodiesel é separado e lavado, estando então pronto para a experiência seguinte.

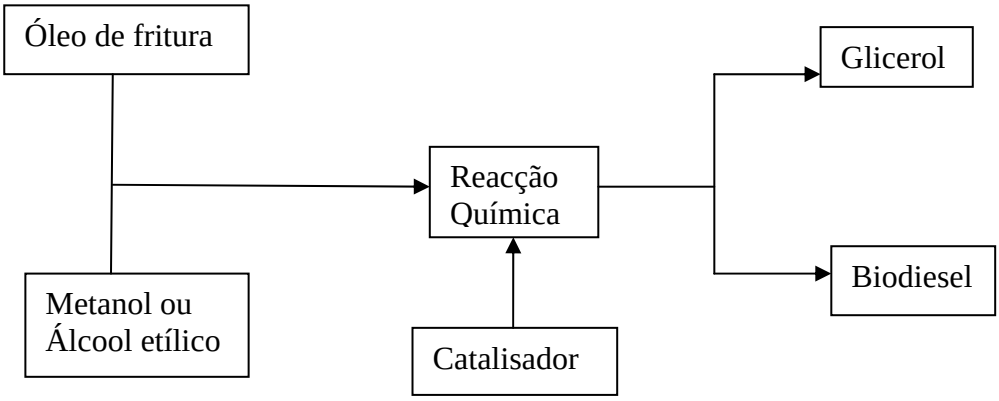


Figura: 15 - Diagrama da produção do biodiesel

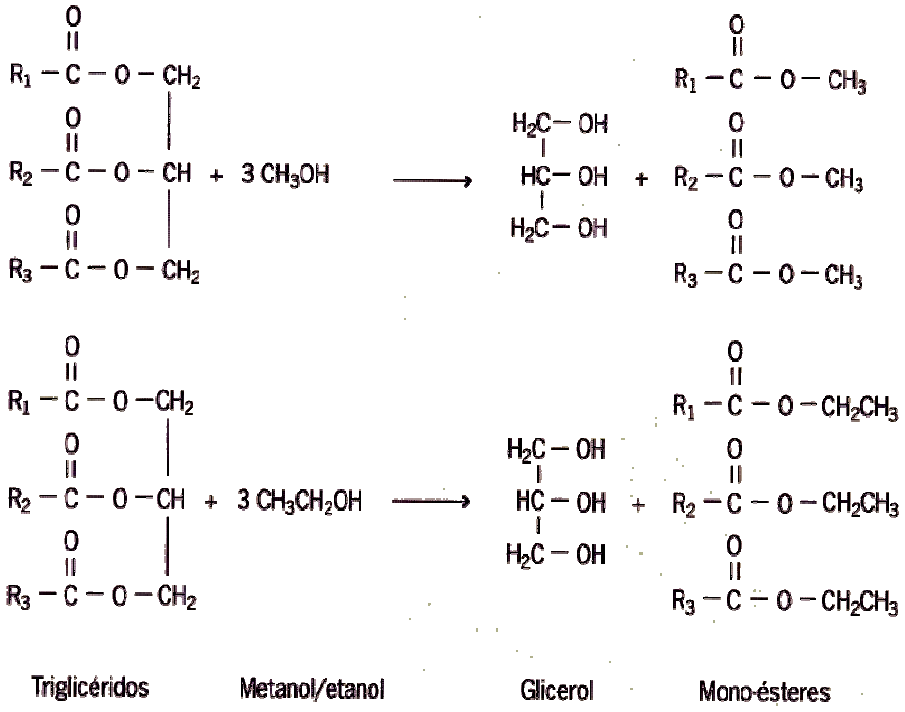


Figura 16 - Reacção de transesterificação

Materiais

- Balança de laboratório
- 1 ampola de decantação de 250 mL
- 2 provetas de 100 mL
- 1 pipeta graduada de 25 mL
- 1 pipeta graduada de 100 mL
- 5 pipetas de Beral
- água destilada
- 100 mL de óleo vegetal
- 15 de mL de metanol

(Notas de Aviso: Inflamável, perigoso, tóxico por ingestão)

- 1 mL de solução de hidróxido de potássio (KOH) 9 M

(Notas de Aviso: Em contacto com a pele causa queimaduras severas, é fortemente corrosivo, muito prejudicial se ingerido, extremamente perigoso para os olhos, liberta grandes quantidades de calor enquanto a solução está a ser preparada. Coloque o recipiente em banho de gelo durante a preparação da solução.

Segurança

- Devem ser usados óculos de protecção e avental.
- O metanol é inflamável e venenoso. Elimine o excesso deixando evaporar na hotte.
- O hidróxido de potássio é corrosivo. Elimine o excesso de hidróxido de potássio neutralizando com ácido clorídrico 3 M e coloque a solução neutralizada no esgoto adicionando grandes quantidades de água.

Procedimento

1 - Meça 100 mL de óleo vegetal.

2 - Cuidadosamente adicione 15 ml de metanol.

3 - Lentamente adicione 1 mL de KOH 9 M.

4 - Agite a mistura durante 10 minutos.

5 - Deixe a mistura assentar e separar-se.

6 - Cuidadosamente remova a camada superior usando uma pipeta.

7 - Lave o produto usando 10 mL de água destilada. Misture.

8 - Deixe a mistura assentar e separar-se.

9 - Cuidadosamente remova a camada superior usando uma pipeta.

10 - Meça a quantidade de biodiesel que recolheu e compare-a com a quantidade de óleo vegetal de que partiu.

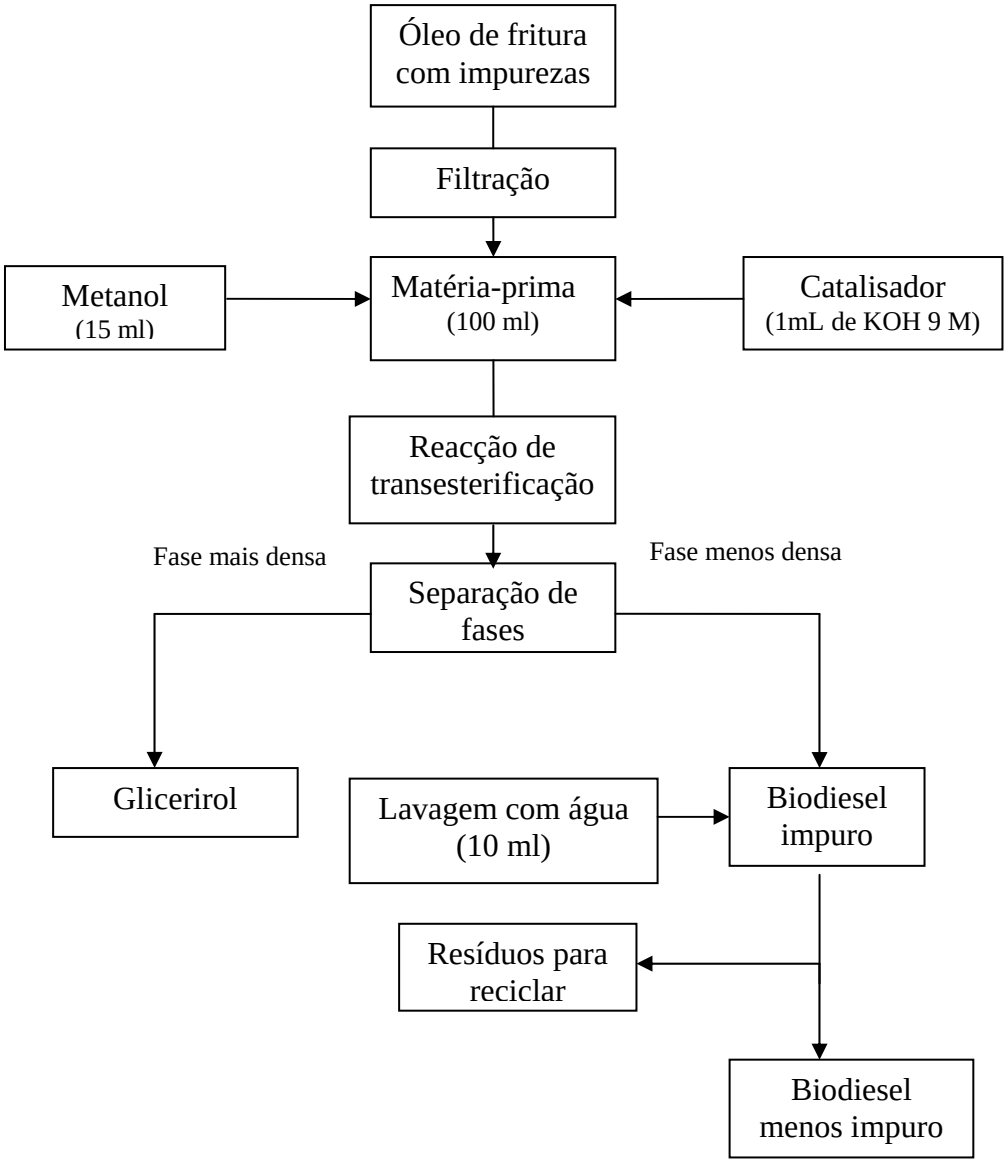


Figura 17 - Fuxograma representativo da produção do biodiesel

Figura 18 - Produção do Biodiesel

Questões

1 - Quais as alterações que observou entre as características iniciais dos materiais (óleo de cozinha, metanol, e solução de hidróxido de potássio) e os produtos finais (biodiesel e glicerol)?

2 - Quais as observações que permitiram concluir que ocorreu reacção química?

3 - Qual a finalidade da lavagem no passo 7 do procedimento?

4 - Na produção comercial do biodiesel, 1200 kg de óleo vegetal produzem 1100 kg de biodiesel. Calcule o rendimento do processo comercial e compare com o obtido no seu processo.

Actividade Prática Laboratorial 2. Testando o biodiesel

Como se compara o biodiesel com outros combustíveis? Será que produzir um combustível a partir de uma fonte alternativa, só por si já é uma ideia de louvar? Há muitos factores a ponderar na decisão de usar combustíveis alternativos, como por exemplo se as características físicas deste, são ou não, melhores que as do tradicional.

Nesta actividade laboratorial o biodiesel e alguns outros combustíveis são testados e comparados no que se refere à fuliginosidade e acidez.

Materiais

- Funil de vidro (não plástico) pequeno (aproximadamente 7 cm diâmetro)
- 2 Kitassatos de 250 mL ou um tubo de vidro grosso
- 1 rolha para ajustar aos Kitassatos
- 10 mL indicador universal
- 2 mL de querosene
- 1 bomba de vácuo
- 2 pedaços de mangueira para filtração com 35 cm
- Tubo de vidro largo (aproximadamente 20 mm de diâmetro) com cerca de 15 cm e com uma rolha ajustada em cada extremidade
- 2 pequenos tubos de vidro (4 cm) dobrados com ângulos de 90º para se ajustarem ás rolhas (um dos tubos deve estender-se até ao fundo de frasco de filtração)
- 2 suportes universais e garras
- Lã de aço
- 2 pratos de metal pequenos para colocar a amostra

Aviso de segurança: Este procedimento envolve a queima de dois tipos de líquido combustível. Certifique-se ao armazenar o combustível se os recipientes são aprovados para tal fim. Tenha extintores de fogo à mão em caso de necessidade.

Procedimento

1 - Colocar 125 mL de água destilada num frasco de filtração de 250 mL e adicionar 10 mL de indicador universal. A solução deveria ser violeta ou da cor mais básica da gama de cores do indicador universal. Se tal não acontecer, adicione uma gota NaOH 0,1 M e suavemente agite o frasco.

2 - Coloque 10 mL de solução preparada no passo 1 num tubo para tubo-controle e etiquete. Guarde este controle aparte, para mais tarde comparar.

3 - Faça a montagem ilustrada na figura 18.

4 - Abra então a torneira de água para que a trompa aspire o ar contido no frasco. Marque ou anote a posição do manípulo da torneira. Assim poderá, mais tarde, reproduzir a sucção à mesma taxa de fluxo. Observe as bolhas de gás entrando no tubo do indicador universal.

5 - Deixe a reacção decorrer até a solução virar para amarelo. Registe o tempo e todas as alterações que observa no funil (ponto A), no tubo (ponto B), e no indicador universal.

6 - Renove a solução do indicador universal e repita a experiência com biodiesel. Coloque 2 mL de biodiesel sobre uma almofada de lã de aço colocada num recipiente metálico.

7 - Abra a água e inflame o biodiesel. Posicione o funil directamente em cima do combustível ardente, para capturar os fumos da queima do combustível. Deixe decorrer a reacção até o indicador universal mudar para amarelo.

8 - Registe o tempo e o que acontece no funil (ponto A), no tubo (ponto B), e no indicador universal.

9 - Renove o material e repita a experiência usando 2 mL de gás branco ou querosene (estes são muito parecido ao combustível diesel).

10 - Registe o tempo e as observações no funil (ponto A), no tubo (ponto B), e no indicador universal.

11 - Desmonte e limpe todo o material.

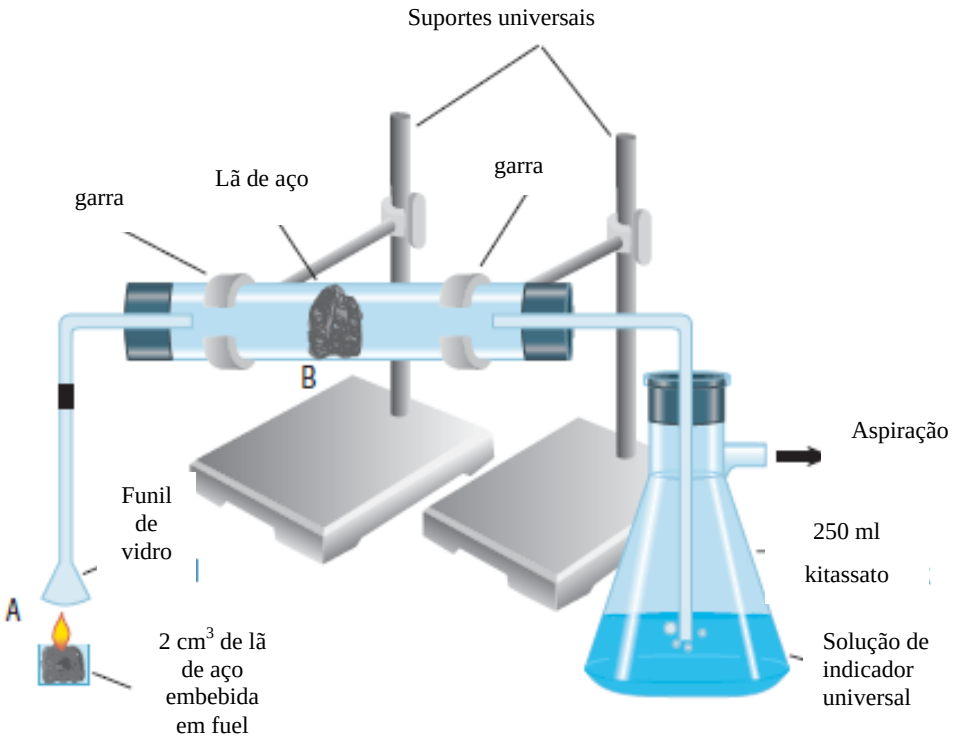


Figura 19 – Montagem para testar o biodiesel

Questões

1 - Compare o tempo que o indicador universal levou para mudar de cor em cada teste. Justifique as diferenças observadas.

2 - Compare a quantidade de fuligem recolhida no funil (ponto A) e no tubo (ponto B) em cada das experiências efectuadas.

Actividade 3. Potencial dos biofueis

Se nós quiséssemos substituir diesel de petróleo por biodiesel, quanto biodiesel poderíamos fazer? Um limite é a quantidade de terrenos disponíveis para a cultura e crescimento de plantas para a produção de óleo destinados a serem convertidos em biodiesel.

Os Estados Unidos usam anualmente aproximadamente 30 biliões de galões de diesel e são produzidos aproximadamente 225 milhões de toneladas de sementes de oleaginosas, que incluem sementes de soja, algodão, girassol e sementes de canola. O Feijão-soja tem um conteúdo aproximado de 20% em óleo, variando este valor para as outras espécies.

Dados adicionais são fornecidos abaixo. Use qualquer dos dados que necessite e responda à primeira questão desta actividade.

Quantidades nos Estados Unidos

São necessárias 41 libras de feijão-soja para fazer 1 galão de diesel de soja.

1 tonelada de feijão-soja faz 47,33 galões de óleo

1 alqueire de feijão-soja corresponde a 60 libras

Em massa o feijão-soja contém aproximadamente 20% de óleo

60 libras de feijão-soja dão origem a 1,42 galões de óleo

1 acre produz em média 38,1 alqueires de feijão-soja (dados de 2000)

1 hectare de feijão-soja produz 54,4 galões de óleo (dados de 2000)

Em 1992 o rendimento do feijão-soja era aproximadamente 10% mais alto que médias prévias.

Agricultura nos Estados Unidos

2.2 milhões de fazendas e quase 990 milhões de hectares (47.3% colheitas, 52.6% armazenados) 74 milhões de hectares estão em excesso

Energia nos Estados Unidos

O óleo de soja rende 117,093 BTUs por galão; a gasolina rende 114,264 BTUs por galão

O óleo de soja requer 23,620 BTUs por galão

Gasolina requer para uma quantia semelhante de BTUs

Volume usado nos Estados Unidos

30 bilhões galões de diesel são usados por ano

18 milhões de barris de petróleo são usados por dia (aproximadamente 6.6 bilhões barris por ano)
42 galões de petróleo por barril
277 biliões de galões de petróleo por ano

Fontes

www.afdc.doe.gov/altfuel/biodiesel.html
www.newton.dep.anl.gov/natbltn/500-599/nb543.htm
www.afdc.doe.gov/questions.html

Questões

1 - De acordo com os dados fornecidos, poderiam os Estados Unidos esperar cultivar suficiente feijão-soja para substituir o diesel de origem fóssil por biodiesel? Apresente os seus cálculos.
2 - Use a web e outros recursos para pesquisar sobre o uso anual de diesel e produção de sementes de óleo no Reino Unido e Alemanha. Compare a viabilidade de substituir o diesel fóssil por biodiesel em cada destes países.
3 - Quais as semelhanças e diferenças entre os três países relativamente ao uso de diesel e ao investimento de programas sustentáveis para o uso de biodiesel?
4 - É o biodiesel realmente verde? Apresente pelo menos um argumento a favor e outro contrário à da ideia de que biodiesel é um combustível “mais verde”.

4.3 – Sabões e Detergentes

Princípio de química verde

Procure solventes mais seguros. Elimine o uso de solventes tóxicos para dissolver materiais reagentes.

Articulação com conteúdos curriculares

Este módulo pode ser usado como aula de enriquecimento para ilustrar a aplicação de uma química inovadora de prevenção abordando tópicos como solventes, moléculas polares e não polares, e surfactantes. A realização destas actividades permitirão aos alunos entender melhor estes princípios da QV. Nós exploramos estes conceitos usando a água como modelo em vez de CO_2 líquido, porque é muito mais fácil de demonstrar os princípios usando água. (Poderá ser necessário ajudar os estudantes a estabelecerem conexões entre os modelos que são apresentamos baseados na água e os processos de lavagem a seco baseados em CO_2.) Os estudantes são então apresentados ao CO_2 líquido e como este serve de solvente no novo processo de lavagem a seco.

A ideia de que o CO_2 pode ser um solvente, parecerá incomum aos estudantes que estão mais familiarizados com o CO_2 só no estado gasoso ou no estado sólido (como gelo seco). Finalmente é discutido, o papel dos surfactantes, que aumentam a capacidade do CO_2 dissolver os óleos e gorduras da roupa suja. O assunto estudado nesta actividade está relacionado com os tópicos de química introdutória seguintes:

- Mudança de fases
- Polaridade
- Solubilidade e propriedades dos solventes
- surfactantes

Actividade 1. Investigações de solubilidade e surfactantes—Sabões e detergentes

O processo standard de lavagem a seco utiliza o solvente orgânico, per-clororetileno (PERC), o qual não é bom para a saúde do homem nem para o ambiente. Uma alternativa a este processo que recentemente tem sido desenvolvida usa como detergente o dióxido de carbono líquido (CO_2) como solvente. O novo método usa um solvente barato, facilmente reciclável e requer menos energia global. Estas breves investigações sobre solubilidade e surfactantes são a base para entender como o novo processo funciona, demonstrando seus princípios através do processo familiar de limpeza, molhando com água e sabão ou detergente.

Como o sabão afecta uma mistura de óleo e água?

Para esta investigação, será necessário disponibilizar um pequeno tubo de teste, um frasco conta-gotas de água e duas pipetas de plástico contendo os outros líquidos que serão usados: óleo de cozinha (um líquido amarelado claro, pálido) e um sabão líquido de lavar pratos ou detergente.

• Coloque alguns mililitros de água no tubo de teste e adicione aproximadamente 1/2 mL de óleo. Rolhe o tubo, misture invertendo o tubo várias vezes, e coloque o tubo no suporte deixando-o em repouso durante alguns segundos. Registe as suas observações até não se notarem alterações.

• Adicione aproximadamente 1/2 mL do detergente ao tubo teste. Rolhe o tubo e misture invertendo o tubo várias vezes. Tente não criar muita espuma. Deixe o tubo repousar e observe. Registe as suas observações até não observar qualquer alteração.

Questões

1 - Suponha que estava a comer uma pizza, e uma gota do molho caiu sobre a sua camisa. Como poderia remover da camisa, a nódoa de molho?

2 - Perante a situação descrita anteriormente, suponha que resolve tentar remover a mancha do molho empapando a parte manchada da camisa com água. Será este o

melhor procedimento? Utilize os resultados obtidos e os seus conhecimentos para explicar a sua opção.

3 - Ao não conseguir remover a nódoa resolve usar sabão ou detergente juntamente com água para a remover. Será este o melhor procedimento? Com base nos resultados obtidos na actividade justifique o procedimento.

Como surfactantes afectam os solventes?

Sabões e detergentes pertencem a uma classe de substâncias chamadas surfactantes. Quando misturados na água, as moléculas destas substâncias mudam as propriedades superficiais da água, de tal um modo que a água pode espalhar-se ou molhar a superfície mais efectivamente. Para um solvente dissolver substâncias, tem que entrar em contacto com elas. Se o solvente se situar apenas na superfície, pouca será a quantidade de soluto que será capaz de dissolver.

Quais as propriedades que os surfactantes possuem, que actuam sobre a superfície da água? (O efeito de um surfactante é mais difícil de mostrar usando CO_2 líquido, pelo que se ilustra como os surfactantes actuam com água. As ideias são basicamente as mesmas.)

Para esta actividade, deverá possuir algumas moedas de cêntimos limpas, pipetas de plástico finas, cotonetes de algodão, toalhas de papel, e uma garrafa conta-gotas de água.

Deverá também ter algumas substâncias para testar: sabonete líquido ou detergente, sabão sólido, um pedaço de parafina (cera sólida), óleo de cozinha, açúcar, água mineral com gás (água com CO_2 dissolvido), um lápis de carvão suave (o carvão do lápis é grafite, a qual é muitas vezes usada como um agente de secagem, especialmente em ambientes frios), uma solução aquosa de sal de mesa, e possivelmente outros materiais que o seu professor lhe forneça. Trabalhe nesta actividade, em grupos de dois assim o seu parceiro poderá adicionar as gotas do líquido enquanto observa o que está acontecendo.

Examine um cêntimo, e esfregue-o entre os seus dedos. Registe o que lhe parece na superfície em termos de incerteza, viscosidade ou qualquer outra característica que detecte. Coloque um cêntimo limpo numa toalha de papel. Encha uma pipeta fina com água, segure-a verticalmente directamente sobre o cêntimo, e

cuidadosamente adicione uma gota de água de tempo em tempo à superfície do cêntimo. Contabilize o número de gotas que pode adicionar á superfície antes de as gotas se espalharem. Registe o número de gotas que adicionou. Repita a experiência pelo menos mais duas vezes ou até que tenha a certeza que sua experiência é tão reprodutível quanto possa ser.

Agora perspective um conjunto de experiências para determinar os efeitos que as substâncias testadas apresentam no número de gotas de água que poderá adicionar a um cêntimo antes que a gota se destrua. Primeiro, escreva um breve esboço de seus procedimentos e confira-os com o professor. Então proceda às experiências.

Prepare uma tabela de dados que mostre os resultados de todas as suas experiências, inclusive determinações repetidas e o número médio de gotas no centavo para cada substância testada.

Questões

1 - Em média, quantas gotas de água pura poderiam ser adicionadas à superfície do cêntimo limpo?

2 - Qual a substância testada que teve o maior efeito no número de gotas de líquido que poderia ser adicionadas a um centavo? Quantas gotas poderam ser adicionadas por este processo?

3 - Com base nos seus dados, como poderia caracterizar o efeito do surfactante nas várias substâncias testadas?

4 - Quais das substâncias testadas tiveram um efeito pequeno ou nulo no número de gotas de líquido que poderia ser adicionadas ao centavo? Como poderia caracterizar os efeitos surfactantes destas substâncias?

Actividade 2. Preparação de gás carbónico líquido a partir do gelo seco

Provavelmente está familiarizado com o dióxido de carbónico como um gás do ar ou um sólido denominado gelo seco. Embora possa parecer estranho pode-se pensar no CO_2 como um solvente de limpeza a seco, pois é possível obter CO_2 no estado líquido através de vários meios. Nesta actividade, usaremos gelo seco como uma fonte e veremos como pode ser convertido da fase sólido à líquida.

Precauções ao trabalhar com gelo seco: O CO_2 congela a –70 °C. Se o gelo seco for tocado, gela a pele rapidamente, destruindo o tecido cutâneo. Porque os danos resultantes são semelhantes aos de uma queimadura, algumas pessoas têm a ideia pré-concebida de que gelo seco "queima". Mas o efeito de gelo seco na pele é de facto uma ulceração. Siga cuidadosamente as instruções de seu professor usando luvas e espátulas ou colheres para manusear o gelo seco.

Os estudantes devem usar óculos de segurança como protecção para esta actividade.

Se o CO_2 congelado é colocado à pressão e temperatura ambiente, ele passa directamente à fase gasosa num processo chamado sublimação. O gelo seco é peculiar neste aspecto, porque a maioria das substâncias mudam do estado sólido para líquido e só depois para gás. Isto não significa que o CO_2 não possa existir como um líquido, mas simplesmente não o encontramos vulgarmente neste estado, à pressão atmosférica normal (1 atm).

A Figura 20 apresenta o diagrama de fase para o CO_2. Embora seja um gás à temperatura ambiente, podemos obtê-lo líquido perto ou após o ponto triplo. Isto pode ser demonstrado colocando uma pequena quantidade de gelo seco numa pipeta grande de plástico segurando-a fechada. O gelo seco irá sublimar, levantando a pressão e liquefazendo o CO_2 sólido.

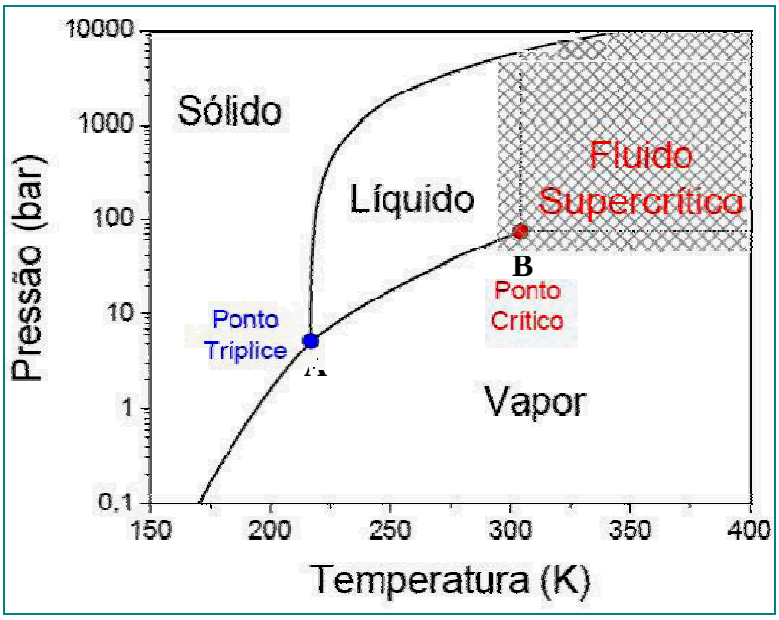


Figura 20 - Diagrama de pressão versus temperatura para o CO_2

1 - Corte a extremidade final de uma pipeta de plástico. Adicione 4-5 pedaços de gelo seco, do tamanho de um bago de ervilha, à pipeta de Beral. Coloque a pipeta num saco de sanduíche com fecho permitindo apenas a extremidade gotejar. Parcialmente feche a abertura de modo a mantê-la no lugar. Usando um par de alicates, segure a extremidade final da pipeta. Pode ser útil dobrar o fim da pipeta, uma ou duas vezes para fechar a abertura de forma que nenhum gás escape.

2 - Uma vez que o CO_2 se tenha liquefeito, abrande o aperto dos alicates de forma a aliviar a pressão. Registe as suas observações.

3 - Repita este processo variando a pressão para verificar quantas transições pode observar.

4 - Quando terminar, guarde os materiais que lhe foram fornecidos pelo seu professor.

Questões

1 - Desenhe linhas no diagrama de fase do CO_2 e trace as transições de fase que acabou de demonstrar.

2 - O que aconteceu à quantidade de CO_2 sólido que segurou e à pressão da pipeta?

3 - Pensando no processo de fusão do CO_2, que condições devem ser estabelecidas para formar CO_2 sólido no ar a partir da sua forma gasosa?

4 - Questão de desafio: Usando as melhores estimativas poderá fazer ou prever as condições dentro da pipeta de Beral, use a equação dos gases ideais para calcular a pressão gerada pelo CO_2.

Actividade 3. Dióxido de carbono líquido para uma limpeza a seco mais segura

Na Actividade 1, perguntou-se como uma gota de molho poderia ser removida da sua camisa, e se água seria efectiva na sua remoção. Como já deve saber, é muito difícil lavar uma mancha de molho usando apenas água.

Isto porque as nódoas e óleos são materiais não polares, enquanto água é um solvente polar. Recorda-se os princípios de solubilidade que sugerem que as substâncias se dissolvem melhor em solventes "semelhantes". Assim, materiais polares dissolverão em solventes polares, e materiais não polares dissolverão em solventes não polares. Porém, materiais não polares não dissolvem prontamente em solventes polares. Este é o problema, é difícil para o nosso solvente polar (água) lavar a mancha não polar de molho de pizza que caiu na camisa.

A água sozinha não removerá a nódoa, mas se usarmos água e sabão talvez consigamos remover a mancha. O sabão actua como um surfactante para remover o óleo e as manchas de molho, de acordo com a premissa de que “semelhante dissolve semelhante”. Um surfactante é normalmente uma molécula de cadeia longa, que possui uma extremidade similar á polaridade do material que vai ser dissolvido e a outra extremidade semelhante á polaridade do solvente. Os sabões típicos possuem longas cadeias de carbono, as quais possuem uma cabeça aniónica (quer dizer, um parte carregada negativamente) na extremidade da cadeia (Figura 21). A longa cadeia carbonada é relativamente não polar e por isso pode ser misturada com a nódoa. A cabeça catiónica é relativamente polar e então possui uma atracção intermolecular para o solvente polar (água).

Os surfactantes funcionam porque as suas moléculas apresentam uma estrutura esférica denominada micela. Os surfactantes podem dispersar partículas não polares em solventes polares (e vice-versa). No caso da mancha da nossa camisa,

o sabão coloca-se á volta da mancha de gordura, permitindo a água (a qual é atraída para a cabeça iónica da molécula do sabão) remover a mancha da camisa.

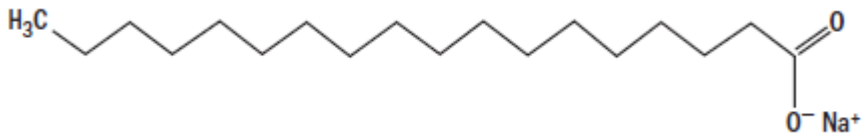


Figura 21 – Estrutura de um sabão

No entanto que fazer se a camisa na etiqueta possuir a indicação "Só limpeza a seco" e a água danificar o artigo? Se este for o caso, deverá levar a camisa a limpar a seco. Muitas das substâncias de limpeza a seco usam solventes orgânicos denominados Percloroetileno (PERC) para remover manchas das fábricas. O PERC é um solvente não polar, que rapidamente remove as manchas de gordura. No entanto o PERC é conhecido por contaminar as águas e ser carcinogéneo para o homem. Assim o PERC é um removedor muito bom de manchas em artigos delicados de vestuário, mas é também prejudicial para o ambiente.
Joseph M. DeSimone da Universidade de Carolina do Norte, tem desenvolvido polímeros que actuam como surfactantes e em que o CO_2 líquido pode ser usado mais eficazmente como um solvente de limpeza a seco.

Diagrama de fase para CO_2

O CO_2 pode existir em diferentes estados que dependem da temperatura e pressão. Um diagrama de fase prevê a representação gráfica dos estados do material CO_2 sob várias pressões e temperaturas (Figura 20). À temperatura pressão ambientes (~1 atm, 298 K), o CO_2 é um gás. Porém, se aumentamos a pressão, o CO_2 torna-se um líquido). Ponto A é conhecido como o ponto triplo para o CO_2; neste ponto (–56 °C e 5.1 atm), CO_2 existe simultaneamente como um gás, líquido, e sólido. No ponto B (31 °C e 73 atm), CO_2 existe como um fluido supercrítico No estado supercrítico, o CO_2 tem uma viscosidade semelhante à de um gás e uma densidade semelhante à de um líquido.

CO_2 como um solvente

O CO_2 é uma molécula não polar. Embora o princípio geral "semelhante dissolve semelhante" possa prever que o CO_2 deveria ser capaz de dissolver substâncias não polares. - e de facto dissolve muitas - muitos óleos e gorduras não são muito solúveis em CO_2. No entanto os surfactantes aumentam a solubilidade dos óleos e gorduras no CO_2, do mesmo modo que os sabões aumentam a solubilidade de substâncias não polares na água, tornando o CO_2 um solvente de limpeza mais eficiente. O CO_2 líquido conjuntamente com o surfactante tem vindo a substituir o PERC que é prejudicial para o ambiente.

Questões

1 - Explique por palavras próprias como o sabão actua como um agente de limpeza.
2 - Faça uma pesquisa sobre a tecnologia DeSimone e explique como esta actua como um agente de limpeza, quando o CO_2 é usado como solvente. Na sua discussão explique as similaridades de actuação, com o sabão e a água na limpeza.
3 - As tecnologias de limpeza a seco pelo líquido CO_2 começaram a ser usadas para substituírem o PERC. Aceda à página da Agência de Protecção Ambiental da Prevenção da Poluição e Tóxicos dos Estados Unidos (U:S: Enviromental Protection Agency´s Office of Pollution Prevention and Toxics) www.epa.gov/opptintr/chemfact/f_perchl.txt., leia as informações sobre o solvente PERC e depois escreva um pequeno resumo sobre o uso do PERC como solvente comercial.
4 - Como a tecnologia dos polímeros de DeSimone é um exemplo de Química verde? Relacione sua resposta com os princípios da química verde.

Para o aluno aprofundar os seus conhecimentos

1 - O processo de DryWash é outra tecnologia recentemente desenvolvida que usa o CO_2 para limpar a seco roupas. A terra é removida das roupas através da sua agitação com jactos de fluídos a altas velocidades que borrifam uma solução de

CO_2 líquido a alta pressão (imagine uma mangueira de jardim). As pressões altas causam encolhimento e relaxamento da roupa, promovendo a remoção de terra e sujidade. Elementos adicionados ao CO_2 líquido facilitam a remoção de manchas e deixam a roupa com um odor fresco e limpo. Os testes mostraram que o processo o DryWash não produz resíduos perigosos que requeiram um manuseamento especial, e eliminam o uso de solventes orgânicos encontrados na maioria das operações de limpeza a seco.

2 - Em 1997, Joseph M. DeSimone da universidade da Carolina do norte ganhou o prestigiado prémio da Presidential Green Chemistry Challenge por este trabalho no desenvolvimento e aplicação de surfactantes para o CO_2.

Um tensioactivo para o CO_2 supercrítico deverá possuir duas funcionalidades:

- CO_2 - fílica (com afinidade com o CO_2);
- CO_2 - fóbica (sem afinidade com o CO_2).

DeSimone sintetizou copolímeros contendo as porções CO_2– fílica e CO_2– fóbica

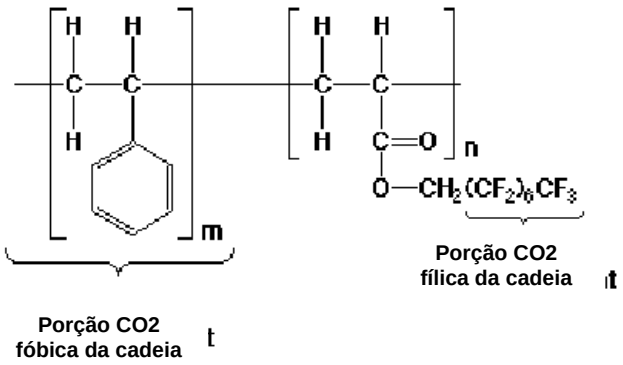


Figura 22 – Exemplo de copolímero sintetizado por DeSimone [44]

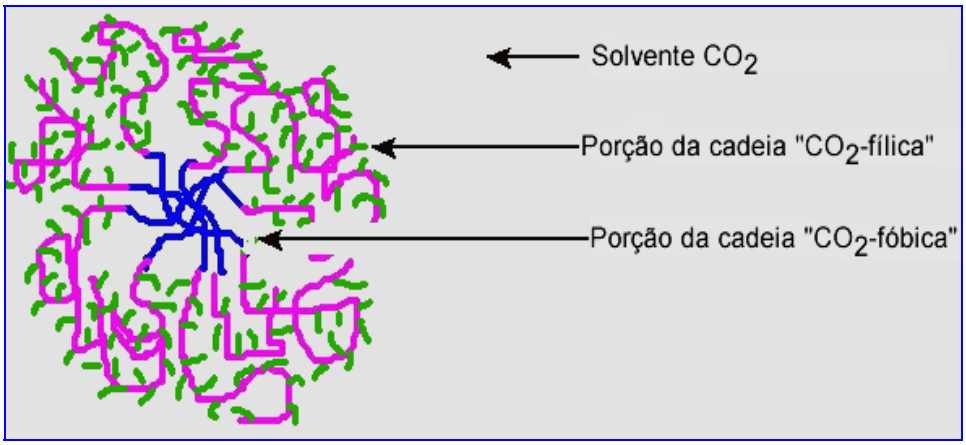


Figura 23 - Zonas fóbicas e fílicas dos polímeros [45]

4.4 - Prevenindo os Resíduos - Métricas em Química verde

4.4.1. Economia dos átomos

Um dos objectivos principais da "Química Verde" é reduzir a quantidade de poluição gerada em processos químicos. Reacções nas quais, uma grande proporção dos átomos dos reagentes terminem em produtos residuais fazem um uso pouco efectivo dos recursos e elevam os custos de produção. Enquanto o rendimento em percentagem é considerado frequentemente uma medida da eficiência de como os reagentes são usados na produção do produto final, ele negligencia a medida da fracção de átomos dos reagentes que terminam no produto desejado, versus quantos terminam em produtos que são considerados desperdício. Uma maneira de fazer esta medição é olhar para a economia em átomos de uma reacção. A economia atómica é uma relação que nos permite saber qual a percentagem de átomos dos reagentes que se encaminharam para o produto desejado.
O conceito de economia atómica foi desenvolvido por Barry Trost, um professor de química da Universidade de Stanford que recebeu em 1998, um prémio Presidential Green Chemistry Challenge, por este trabalho.

Princípio de química verde

Economize em átomos. Projecte reacções nas quais todos ou a maioria dos átomos que iniciam o processo terminem no produto desejado, em lugar de terminarem em desperdício ou em subprodutos.

Articulação ao currículo

Economia de átomos é uma ideia útil para ser apresentada em cursos de química introdutória. Verificamos muitas vezes que os alunos apresentam conceitos alternativos relativamente à produção de materiais, quando procuramos ensinar conceitos como o de rendimento e estequiometria das reacções. Se numa

experiência um grupo de alunos obteve um rendimento de 99% de um produto específico, pode pensar que isso é óptimo em todos os aspectos. Contudo, este tipo de raciocínio ignora o facto de que muitos outros produtos e reagentes podem não ter contribuído para os cálculos.

Esta actividade tem a finalidade de permitir aos alunos avaliarem a importância tanto dos produtos desejados, como dos não desejados. Introduz, assim um princípio da "Química Verde ", usando exemplos específicos relatados nos seguintes tópicos de um currículo de Química.

- Reacções Químicas
- Lei da conservação da matéria
- Rendimento
- Estequiometria

Actividade prática em sala de aula (APSA) 1 - O que é um produto "desperdício"?

Considere a declaração seguinte:

Um químico sugere que é impossível "lançar fora" qualquer coisa. O químico continuará a dizer, que não há nenhuma coisa como "desperdício". Obviamente, nós no nosso dia-a-dia desperdiçamos muitos artigos. O que será, que o químico quis dizer ao afirmar que as coisas não podem ser lançadas fora?

Questões

1 - A Lei de Conservação da matéria estabelece que " a matéria não pode ser criada nem destruída". Como é que esta lei se relaciona com a declaração feita pelo químico"?

2 - Os químicos por vezes referem-se a "subprodutos" em vez de "desperdício". Quais as vantagens e desvantagens do uso deste termo? Dê um exemplo de cada.

3 - Em média, nós temos um certo número de átomos no nosso corpo, que poderiam ter sido encontrados no corpo de um dinossauro. Explique como tal poderia acontecer.

Actividade prática em sala de aula (APSA) 2 - Contando átomos: Como poderemos calcular a economia de átomos de uma reacção química simples?

Os químicos podem construir moléculas sabendo as regras de como os átomos se combinam. Todas as reacções químicas podem ser explicadas através da quebra de ligações e da formação de novas ligações. Uma molécula orgânica simples como o propeno é composta por três átomos de carbono e seis de hidrogénio, possuindo uma ligação dupla entre dois átomos de carbono. Há mais que uma maneira de produzir propeno. Nesta actividade deverá considerar-se duas reacções diferentes que conduzem ao propeno (Figuras 24 e 25) e usaremos os Kits de modelos moleculares para investigar como o conceito de economia atómica pode ilustrar a "Química Verde".

Reacção 1

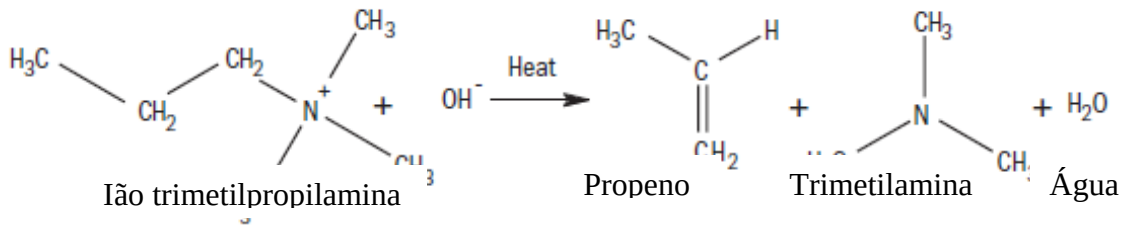


Figura 24 - Síntese do Propeno

Reacção 2

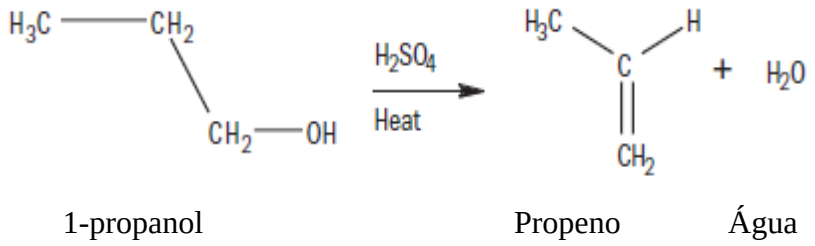


Figura 25 - Síntese do Propeno

(a) Use o kit de modelos moleculares para construir o ião trimetilpropilamina. Quando esta substância é aquecida, decompõe-se em propeno como é mostrado na figura. Depois de o professor ter verificado que construíste correctamente a molécula, conta o número de cada tipo de átomos na molécula.

(b) Quando o professor der o sinal, “calor” quebre o modelo em partes. Construa uma molécula de propeno separadamente. Coloque o resto dos átomos numa caixa marcada como “produtos de desperdício”. Conte o número e tipo de átomos na molécula de propeno e o número e tipo de átomos no “caixa desperdício”. Quando terminar desmonte o modelo.

(c) Use o kit de modelos para fazer a molécula 1-propanol. Quando esta molécula é aquecida com ácido sulfúrico, como catalisador, também forma propeno (d) Quando o teu professor indicar, quebra a tua molécula aparte e constrói uma molécula de propeno. Coloca o resto dos átomos numa caixa marcada "Produtos de desperdício". Quando terminar desmonte o modelo.

Questões

1 - Compare o peso molecular dos átomos na "caixa desperdício" na reacção 1 e o peso molecular dos átomos presentes "na caixa desperdício" na reacção 2. Este não é o processo pelo qual o propeno é produzido em larga escala, mas suponha que a reacção 1 é o modo convencional de produção do propeno. Qual é a economia atómica desta reacção? Calcule através da expressão:

$$\%EA = \frac{peso\ molecular\ do\ produto\ desejado}{peso\ molecular\ de\ todos\ os\ produtos} \times 100$$

2 - Quais as vantagens que se poderiam verificar, se a reacção 2 fosse oferecida como uma alternativa verde para a produção de propeno? Qual a percentagem em economia atómica desta reacção?

Actividade prática em sala de aula 3 - Economia Atómica no mundo real — Ibuprofeno

Na actividade de contagem dos átomos, foram modeladas reacções químicas e colocados os átomos não utilizados numa " caixa de desperdício". Nas reacções químicas, os átomos que não constam no produto desejado são considerados desperdício. Estes desperdícios são análogos aos da "caixa desperdício" da actividade anterior.

Ao pretenderem fazer moléculas complexas (como as usadas nos fármacos e nos pesticidas), os engenheiros químicos ligarão várias reacções de forma a estabelecerem uma síntese química. Cada passo na síntese pode ser visto como uma reacção individual. Como se verificou na actividade de contagem dos átomos, os átomos na reacção podem terminar no produto final ou descarregados na "caixa de desperdícios".

Olhemos a vulgar síntese do ibuprofeno (um ingrediente activo no leque de drogas Advil e Motrin). A síntese é exibida na Figura 26. Os átomos assinalados a verde encontram o seu caminho no passo seguinte da síntese. Os átomos assinalados a castanho não são usados no passo seguinte e podem ser considerados como desperdícios. Estes átomos não usados são análogos aos átomos que foram colocados na "caixa de desperdícios" na actividade de contagem de átomos.

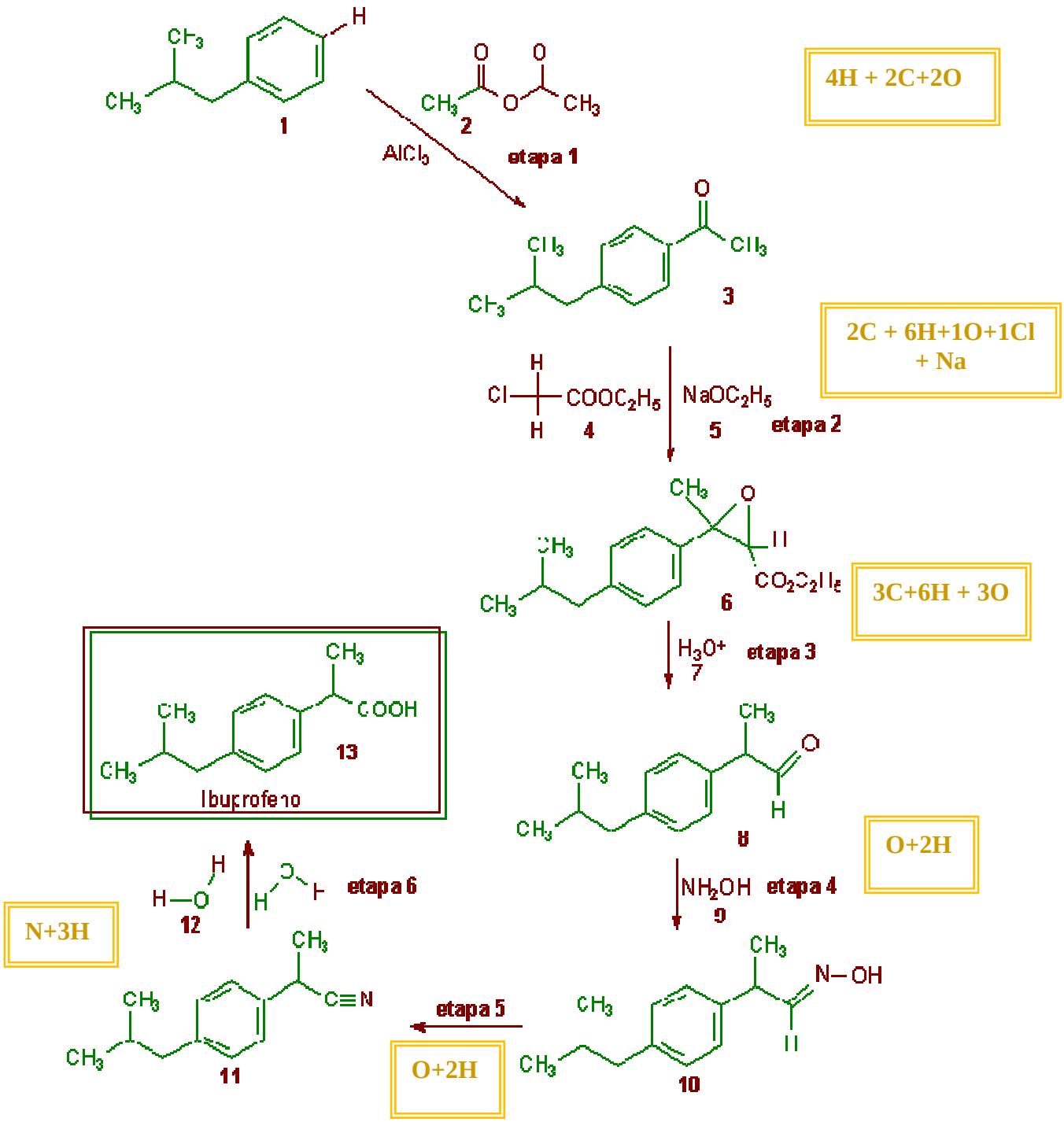


Figura 26 - Boots Co. - Síntese do ibuprofeno 1960

No início dos anos noventa, a BHC Co. desenvolveu uma nova síntese para o ibuprofeno. Esta nova síntese cria de longe menos desperdícios, devido ao facto de poucos serem os átomos encontrados, pelo caminho, na "caixa de desperdícios". Esta síntese é ilustrada na figura 27.

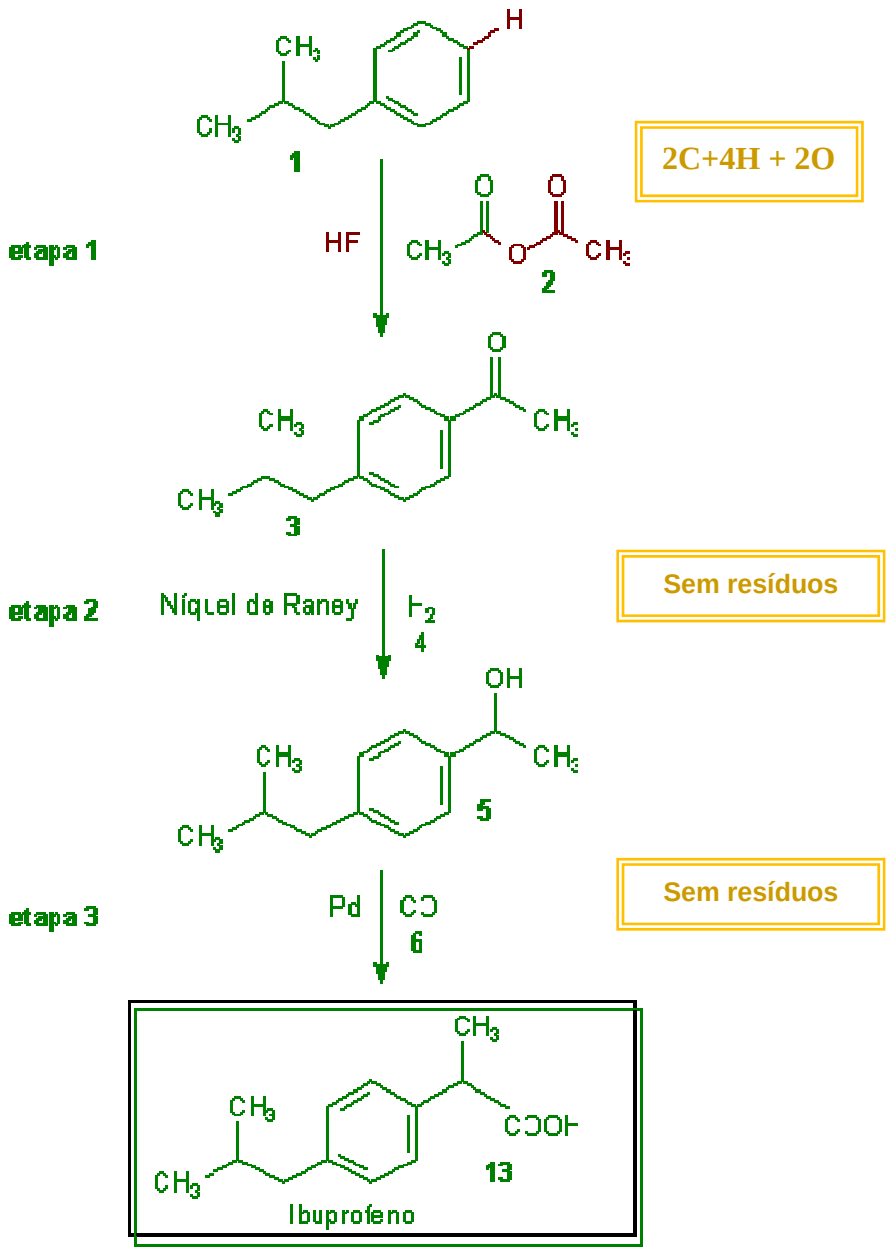


Figura 27 - BHC Co. síntese do ibuprofeno 1990

Questões

1 - Calcule a massa molar do ibuprofeno. Calcule então, a massa molar de todos os átomos na "caixa de desperdício" presentes na Figuras 26 e 27.

2 - Calcule a economia atómica para cada síntese.

Todos os anos, são produzidos pelo mundo inteiro aproximadamente 30 milhões de libras de ibuprofeno. Calcule a quantidade de desperdícios que são produzidos por cada método. Quais são as poupanças em desperdícios, usando a síntese BHC do ibuprofeno?

Pré-requisitos

Se uma reacção química tem uma baixa economia atómica, poucos dos átomos dos materiais de partida, finalizam no produto desejado e muitos terminam em produtos de desperdício. Uma das maneiras dos químicos poderem melhorar esta situação é investigar diferentes reacções químicas - passos alternativos de síntese - para obterem o produto. Quando tentam fazer moléculas orgânicas complexas, os químicos podem, muitas vezes, sintetizar o mesmo produto de vários modos. Escolhendo um método com menos passos e menos produtos intermediários, os químicos podem melhorar a economia atómica. É um pouco como dirigirmo-nos a um supermercado, podemos ir pelos caminhos principais, ou pelos becos e ruelas. De qualquer modo, terminamos no supermercado, mas o tempo e recursos usados são diferentes para cada viagem.

Barry Trost da Universidade de Stanford desenvolveu o conceito de economia atómica, mas a indústria e academia no início não o adoptaram. A ideia de melhorar a economia atómica ganhou uma aceitação mais larga nas companhias, quando estas se aperceberam de que produzindo menos desperdício, economizavam mais dinheiro, prevenindo os custos das exigências de controlo de poluição, para além dos benefícios ambientais inerentes.

Hoje, a maioria das indústrias reconhece a importância da economia atómica. O caso ideal em economia atómica é, todos os átomos dos reagentes finalizarem no produto desejado.

Considerando que hoje a maioria dos produtos químicos são orgânicos, é importante saber como a química orgânica básica influencia decisões na economia atómica. Quando nós olhamos para as reacções orgânicas comuns (isto é, as de rearranjo, adição, substituição, e de eliminação), achamos que alguns tipos de reacções são inerentemente mais económicas em átomos do que outras.

Uma reacção de rearranjo é uma das que altera as conexões e arranjo dentro da molécula. Porque este tipo de reacção simplesmente altera o modo como os átomos são conectados numa molécula (nenhum átomo nos materiais iniciais são perdidos), é considerada uma reacção económica de átomos por natureza. As reacções de adição, também são económicas em átomos. Nas reacções de adição, grupos são adicionados à molécula, normalmente através de ligações dupla ou tripla. Desde que todos os átomos basicamente sejam incorporados no produto final, a economia atómica é 100%.

Nas reacções de substituição, um átomo (ou grupo de átomos) é substituído por outro átomo (ou grupo de átomos). Os átomos que são substituídos não são usados no produto final, as reacções de substituição são menos átomo - económicas que as referidas anteriormente.

Nas reacções de eliminação, uma molécula inicial quebra-se em pequenas moléculas. Considerando que pelo menos uma das partes não pertence aos produtos desejados, este tipo de reacção é também mais baixa em economia atómica, do que os outros tipos.

A economia de átomos é uma ferramenta útil na avaliação de como se pode utilizar eficazmente os materiais iniciais nas reacções de síntese. Mas outros aspectos também devem ser considerados se nós pretendermos considerar uma reacção como sendo "verde". Alguns destes incluem:

- a natureza do desperdício produzido: É o desperdício tóxico ou ambientalmente prejudicial?
- a quantidade de energia necessária para fazer a reacção ocorrer. Será que a reacção requer quantidades excessivas de energia?
- o uso de regentes auxiliares. Será que a síntese requer solventes, ou o uso de quantidades significantes de materiais para extrair ou purificar o produto?
- o rendimento da reacção. É o rendimento do produto obtido alto, ou a maioria do produto desejado é perdido como desperdício?
- a selectividade da reacção: É o produto desejado produzido preferencialmente em relação aos produtos laterais não desejados?

4.4.2 – O Factor E como uma métrica em “Química Verde”

1 - Actividade Prática em Sala de Aula (APSA) - O Factor E como uma métrica em “Química Verde” [45]

No início dos anos noventa do século passado Roger Sheldon sugeriu o cálculo de métricas para comparar a quantidade de resíduos produzidos num processo com a quantidade de produto pretendido. Esta métrica simples foi denominada por Sheldon como **Factor E** e é definida pela expressão matemática:

$$Factor\ E = \frac{massa\ dos\ resíduos}{massa\ do\ produto}$$

O ***Factor-E*** é uma medida da quantidade de resíduos produzidos num processo, em comparação com a quantidade de material útil obtido.
Na prática, pode ser difícil medir a quantidade de resíduos gerados de forma directa. Em vez disso, poderíamos, medir a quantidade de material introduzido no sistema e subtrair a massa de material obtido à saída do sistema. No caso mais simples, a única saída do sistema seria o produto final. Se os materiais (por exemplo, solventes ou catalisadores) são reciclados, podem também serem incluídos nos materiais à saída do sistema.

$$Factor\ E = \frac{(massa\ dos\ resíduos\ à\ entrada\ do\ sistema - massa\ dos\ materiais\ à\ saída\ do\ sistema)}{massa\ do\ produto\ desejado}$$

O princípio da química verde direcciona para reduzir os resíduos ao invés de os tratar. O melhor processo é aquele em que nenhum resíduo é produzido. Todos os materiais que entram no sistema são usados no produto final, ou todos são reciclados. Neste caso, o ***Factor E*** é zero, conduzindo ao desafio: "Meta zero”.

Nesta demonstração, vamos imaginar que uma determinada pessoa só escolheu comer M & M's de cor verde eliminando os demais. Nesse caso, podemos considerar que a entrada no sistema é um simples saco de M & M's e que a saída

são apenas os M & M's de cor verde. Os sacos apresentados na tabela 8, mostram um intervalo de *Factores E* permitindo a sua fácil visualização.

Tabela 8 - Valores de Factor E para diferentes indústrias

Factor E	Modelo de M & M	Indústria de segmento
0,1		Petroquímica
1		Químicos a Granel
10		
100		Química Fina
250		Farmacêutica

Questões:

1 – Analise e comente os dados apresentados na tabela 8 para o Factor E.

2 – Determine, o valor real do Factor E, em cinco vulgares sacos de M & M's. Registe os valores que encontrou e tire conclusões.

Para o aluno aprofundar os seus conhecimentos

Como discutido acima, a maneira mais comum para melhorar o ***Factor E*** é reciclar alguns dos materiais que vão para um processo. Este exemplo ilustra uma outra maneira de melhorar o ***Factor E***: procurar usos alternativos para os subprodutos. Neste caso, talvez possa encontrar um amigo que esteja disposto a não comer os M & M's de cor verde (tentar a experiência, para verificar!). Se assim for, então poderá incluir o outro M & M's como produto útil e assim, o ***Factor–E*** irá aproximar-se de zero, mas não será exactamente zero a menos que se encontre também um uso alternativo para o saco vazio.

2- Actividade Prática Laboratorial (APL): "A preparação de um Sabão" [46]

Actividade adaptada do Journal of Chemical Education

O método de produção que se apresenta está de acordo com os métodos artesanais dos Appalachian que consta no "*The foxfire BooK*" e em muitos livros de produção artesanal de sabão. A produção de sabão pode ser realizada numa simples sessão de laboratório, e o rendimento do produto é suficiente para que os alunos possam guardar uma amostra do sabão produzido.

A saponificação inicia-se tratando as gorduras ou óleos com uma solução aquosa de base, de modo a converter os ésteres dos ácidos gordos de cadeias longas em carboxilatos. A figura 28 traduz a reacção que é denominada saponificação

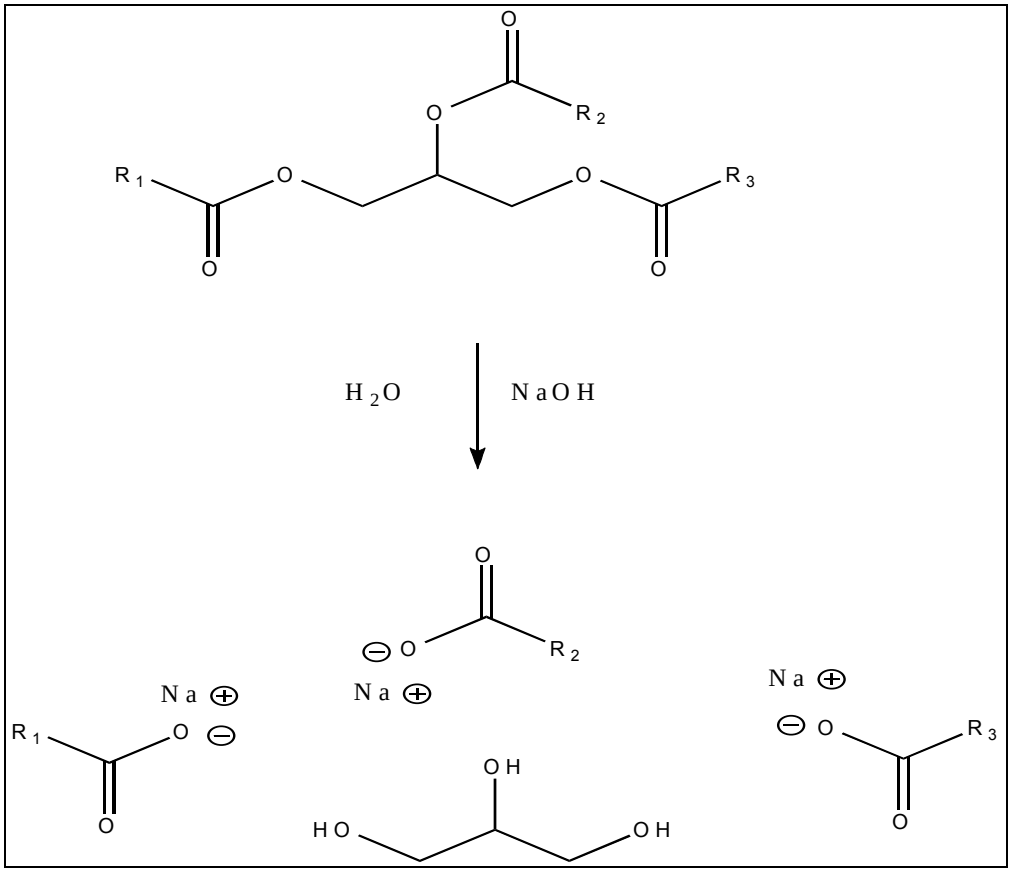


Figura 28 - Saponificação das gorduras

A natureza dos sabões depende das gorduras e óleos utilizados no processo da saponificação bem como dos materiais adicionados (por exemplo, corantes, fragrâncias, conservantes, exfoliantes) durante o processo. O método tradicional usa gordura animal, como sebo (gordura de carne de bovino fundida) ou banha (gordura de porco fundida) e muito poucos aditivos para reforçar o aspecto estético do sabão.

Deve haver cuidado ao usar o sabão final, uma vez que pode ser bastante duro, mesmo quando devidamente preparado e curado. Os alunos devem utilizar o produto mais como agente de perfumaria do que de limpeza.

Seguidamente será útil pedir aos alunos para analisarem o processo à luz dos doze princípios de “Química Verde”. O método é mais relevante no que diz respeito ao seguinte princípios:

Prevenção de resíduos

O método apresentado produz muito poucos resíduos, excepto para a pequena quantidade de sabão que não pode ser raspada a partir do momento em que é produzido, no entanto, a massa de resíduos é muito pequena, portanto, o ***Factor E*** para este processo é próximo de zero.

- ***Economia de átomos***

Economia de átomos mede o número de átomos nas matérias-primas de uma reacção que terminam no produto final. Por exemplo, uma reacção de adição tem uma economia de átomos de 100 % porque todos os átomos de partida, figuram no produto final. Em contrapartida, nas reacções de substituição e de eliminação, a economia de átomos é inferior a 100 %. No processo de preparação do sabão aqui apresentado, todos os átomos de partida do processo são incorporados na barra de sabão final. Assim, a economia do átomo é um perfeito 100 %.

- ***Utilização de matérias-primas renováveis***

Os óleos utilizados na produção de sabão são materiais renováveis. As experiências originais focaram o uso de gordura de bacon no sabão, uma vez que esta é a gordura mais vulgarmente usada em tradições Apalache. Este é um material especialmente útil uma vez que é o produto de resíduos de um processo (de cozinha), que tem sido referido como matéria-prima renovável num outro processo (produção de sabão).

A produção de uma quantidade prática de sabão permite que os alunos explorem o caminho dos químicos "melhorar a química através do poder transformador dos princípios e práticas Verdes ".

Actividade - Preparação de um Sabão

Cuidados:

- A preparação e utilização de soluções de hidróxido de sódio, são perigosas.
- Usar luvas, óculos e trabalhar na hotte.
- A dissolução do hidróxido de sódio na água, liberta muito calor.
- Cuidado com os salpicos nos olhos ou na pele, a solução é corrosiva.
- Não inalar os vapores libertados nas soluções.

Procedimento:

Forrar uma pequena caixa de papelão com papel para congelar, para que possa funcionar como molde para o preparado do sabão. Tenha o cuidado de não vincar o papel nos cantos, pois pode abrir fissuras, que permitiriam a que o preparado derramasse. Pode reforçar as extremidades do molde com fita-cola.

Dissolva 245 g de NaOH em cerca de 500 ml de água, agitando sempre de modo a prevenir a formação de uma massa sólida no fundo do recipiente. A solução ficará um pouco quente. Arrefeça a solução num banho de água fria até a temperatura atingir os 35-40 ºC.

Transferir 1,0 Kg de sebo sólido e 1,0 Kg de óleo de soja líquido para um recipiente metálico galganizado. Numa placa de aquecimento, aqueçer a mistura, agitando sempre até que a gordura sólida derreta. Seguidamente arrefecer o líquido obtido, até à temperatura de 35-40 ºC. Agitar continuamente ao mesmo tempo que o preparado vai resfriando, de modo a evitar a formação de massa sólida sobre a superfície interna do recipiente metálico.

***Nota**: As primeiras três tarefas (preparação de a caixa com linhas, preparação da solução de hidróxido de sódio e preparação das gorduras) podem ser executadas por três grupos de trabalho diferentes.*

Assim que as gorduras derretidas atinjam a temperatura adequada, adicionar cuidadosamente a solução de hidróxido de sódio, agitando sempre. Agitar o mais vigorosamente possível, sem haver salpicos. Enquanto agita, raspe frequentemente

o líquido dos lados e leve-o para a parte de baixo da mistura. Agite continuamente até que a mistura se torne suficientemente espessa, isto é, que forme linhas sobre a superfície. São necessários cerca de 90 minutos, embora possa variar um pouco para que tal aconteça. Certifique-se de agitar bem durante esta fase de rastreamento, mas não continue para lá desse ponto, pois pode tornar-se difícil colocar o sabão no molde.

Enquanto a agitação progride, outros alunos podem ir preparando os ingredientes adicionais. Duas mãos-cheias de farinha de aveia dão ao sabão um aspecto interessante. Esfarelar com as mãos a aveia até que ela adquira uma textura fina média. Logo que o sabão atinja o rastreamento de fases, junte a farinha de aveia à mistura, mexendo bem. Se desejar, adicione 15-30 mL de óleos essenciais num fluxo lento e estabilizado com contínua agitação. A cor final para o sabão pode ser definida pela adição de pequenas quantidades de especiarias (por exemplo, canela ou cacau em pó) ou pela dissolução de um crayon (lápis de cera) em 10-20 mL de óleo de soja quente. Mistura bem todos os materiais.

Deitar o sabão no molde e cobrir a parte superior com Toalhas, contraplacado ou qualquer outro material isolante. Deixe o sabão no molde pelo menos 24 horas. Durante este tempo a saponificação continuará. Aguarde até que a barra de sabão atinja a consistência de uma argila mole (geralmente 2-7 dias).

Remova o sabão da caixa suavemente, removendo o revestimento de papel. O sabão é convenientemente dividido em barras. Como alternativa, podem ser cortadas finas fatias e laminadas em bolas de sabão. Evitar o contacto com a pele, uma vez que o sabão bruto nesta fase, pode ainda ser bastante alcalino.

Em poucos dias podem aparecer em algumas superfícies do sabão, um resíduo pulverulento de carbonato de sódio ou de hidróxido de sódio que não reagiu. Usando uma faca afiada, raspar esta camada fina da superfície do sabão.

Permitir o sabão curar sobre toalhas de papel e secagem durante 4-6 semanas antes de ser usado.

***Cuidados*:** O sabão seco final pode ainda ser relativamente duro e cuidados devem ser tomados na utilização do produto final, especialmente no caso de indivíduos com pele sensível. O produto final pode conter hidróxido de sódio, um irritante severo. Tome cuidado para evitar o contacto com os olhos. É recomendável que o produto final, seja utilizado apenas para fins decorativos,

embora quando devidamente preparado como descrito, pode ser obtido um produto adequado para o uso como sabão de mãos.

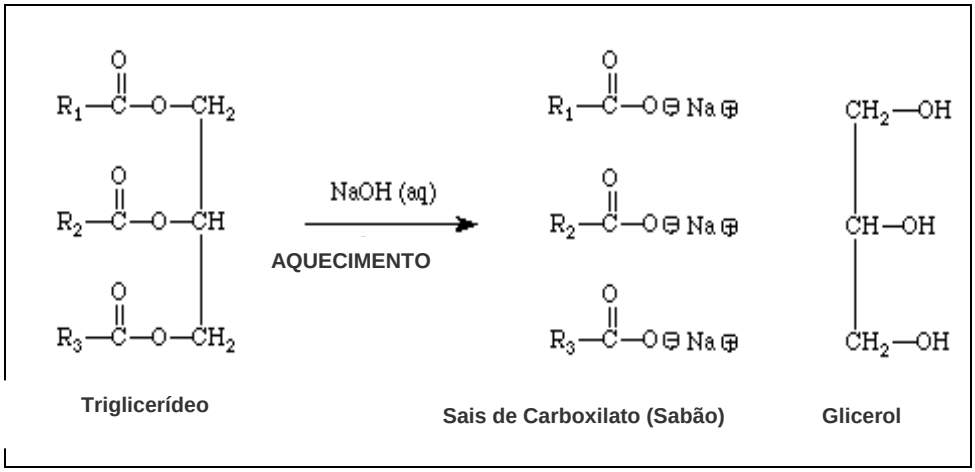


Figura 29 - Saponficação dos esteres dos ácidos gordos

Secção adicional - Usando Substitutos de gordura de bacon.

I. Multiplique o montante de NaOH necessário para a gordura de toucinho 2.0 kg pelo factor de conversão para determinar a quantidade necessária para 2.0 kg de um óleo ou gordura diferente.

Sebo de carne de bovino	1.012
Óleo de canola	0.898
Oleo de rícino	0.927
Manteiga de cacau	0.996
Óleo de coco	1.377
Óleo de milho	0.987
Crisco (sólido)	0.986
Banha	1.000
Azeite	0.975
Óleo de amendoim	0.987
Óleo de cártamo	0.987
Óleo de gergelim	0.966
Óleo de soja	0.979
Óleo de girassol	0.970

II. Exemplo: 2.0 kg de óleo de coco requerem 250 g de NaOH x 1.377 = 344.3 g NaOH.

III. Ao usar mais do que uma gordura ou óleo, calcular a média ponderada dos montantes de NaOH necessário. Por exemplo, para substituir 2.0 kg da gordura de toucinho, 2.0 kg de uma mistura de sebo bovino, óleo de canola e azeite proceder como no exemplo a seguir:

1.0 kg de sebo de bovino. (50 % em peso)
700 g de óleo de canola (35 % em peso)
300 g de azeite (15 % em peso)

IV. Calcule a quantidade de NaOH exigido para cada óleo ou gordura:

sebo de de bovino 250 g de NaOH x 1.012 = g 253.0 NaOH
óleo de canola 250 g de NaOH x 0.898 = g 224.5 NaOH
azeite 250 g de NaOH x 0.975 = g 243.8 NaOH

V. Calcule a média ponderada de todos os valores:

sebo de carne de bovino 50 % x g 253.0 NaOH = g 126.5 NaOH
óleo de canola 35 % x g 224.5 NaOH = g 78.6 NaOH
azeite 15 % x g 243.8 NaOH = g 36.6 NaOH

VI. que soma um total de 241.7 g de NaOH.

VII. Faça uma pesquisa para a recolha de informações mais detalhadas.

A actividade apresentada anteriormente requer mais etapas no procedimento, sendo mais adequada para alunos do ensino secundário podendo mesmo ser integrada como uma actividades de projecto laboratorial. Se pretendermos introduzir os mesmos princípios da QV, para alunos do ensino básico como uma actividade de um clube de ciência ou na disciplina de Área de Projecto será aconselhável os alunos realizarem um protocolo experimental mais simples, que será apresentado seguidamente.

3- Actividade Prática Laboratorial (APL): "Preparação de Sabão e Sabonetes-2"

Segurança:

- As soluções concentradas de NaOH são corrosivas.
- Usar luvas e óculos de segurança

Material e reagentes:

- Placa de aquecimento
- Copo de vidro ou cápsula de porcelana
- Óleo vegetal ou gordura animal como banha de porco
- Proveta de 100 ml
- Tina de vidro
- Toalhas de papel
- Conta-gotas
- Solução saturada de cloreto de sódio
- Etanol
- Solução aquosa de hidróxido de Sódio 6 mol/dm^3
- Corante de culinária
- Perfume sem álcool
- Gelo

Procedimento:

1. - Ligar uma placa de aquecimento na posição média.

2. - Num copo ou numa cápsula de porcelana, misturar 50 g de um óleo vegetal (ou de uma gordura animal, como banha de porco), 50 cm^3 de etanol e 65 cm^3 de solução NaOH (aq) (6 mol/dm^3).

3 - Colocar na placa e ferver, mexendo (para reduzir a espuma), até obter uma mistura pastosa.

4 - Retirar da placa e colocar numa vasilha com gelo e água para mais rápido arrefecimento.

5 - Adicionar 250 cm^3 de solução saturada de cloreto de sódio e misturar bem.

6 - Filtrar e lavar a massa sólida com água.

7 - Entre toalhas de papel, espremer e moldar o sabão obtido, podendo adicionar-se um perfume (que não tenha álcool) e ou um corante usado em culinária.

Cuidado: NÃO UTILIZAR OBJECTOS DE ALUMÍNIO POIS ESTE REAGE COM A SODA CÁUSTICA (Hidróxido de Sódio)

4.5 - Necessitamos de Conservar a Energia - Usando pequenas quantidades de energia para os processos químicos

Ter em conta as exigências de energia necessárias para um processo e encontrar modos para minimizar a energia, são considerações muito importantes em Química Verde. Nos laboratórios escolares, a energia necessária para reacções químicas é muitas vezes suprida pelo aquecimento de sistemas reagentes que usam o queimador de Bunsen, placa de aquecimento, ou forno. Esta actividade tem como finalidade consciencializar os alunos sobre considerações energéticas dos processos laboratoriais.

Na actividade é solicitado aos alunos que determinem experimentalmente e comparem as quantidades de energia necessárias para aquecer um gobelé com água por três métodos diferentes. Esta actividade ajudará os alunos a optarem no laboratório, sempre que possível, por processos em termos energéticos, "mais amigos do ambiente"

Esta actividade foi adaptada de um artigo do *Journal of Chemical Education* por Michael P. Jansen. [46]

Princípio da química verde

Despender a menor quantidade de energia. Use métodos que minimizem a energia necessária para uma reacção ocorrer. Por exemplo, algumas reacções podem ser aceleradas através de catalisadores ou por radiações de microonda, para que a menor quantidade de energia seja necessária na globalidade do processo. Os catalisadores têm a grande vantagem de serem reutilizáveis, pois não são consumidos durante o processo.

A energia pode ser conservada pela alteração das condições da reacção, de modo a que introduzida no sistema reactivo tenha a maior eficiência, e as perdas sejam mínimas.

Articulação do currículo

- energia
- velocidade da reacção
- termoquímica / termodinâmica

Actividade Prática Laboratorial (APL) – A energia para os processos químicos

Actividade 1- "Aquecendo com um bico de Bunsen"

Um modo comum de aquecer materiais no laboratório é usar um bico de Bunsen. O combustível vulgarmente usado é o gás natural ou o gás butano, que é misturado com o ar no tubo queimador e produzindo uma chama na sua extremidade. O gás natural é constituído principalmente por metano (CH_4). A combustão completa do metano no ar é representada pela equação seguinte:

$$CH_4\ (g) + 2O_2\ (g) \rightarrow .2H_2O\ (g) + CO_2\ (g)$$

Esta reacção é muito exotérmica, e a mistura completa do gás natural com o ar no tubo queimador do bico, assegura a que a reacção seja relativamente completa. Quando se aquece um material à chama, nem todo o calor libertado na reacção de combustão, é absorvido pelos materiais que são aquecidos. Parte do calor é perdida para o meio exterior e pelo recipiente.
A eficiência do processo pode ser calculada através:

$$\%\ Eficiência = \frac{Calor\ absorvido\ pelo\ material}{Calor\ fornecido\ pela\ queima\ do\ gás\ natural} \times 100$$

Nesta actividade os alunos irão determinar qual a eficiência do aquecimento de uma amostra de água usando o bico de Bunsen.

1 - Usando a equação balanceada, calcule a quantidade de energia (ΔH_r) para a combustão do CH_4 a partir das entalpias padrão de formação (ΔH_f^o) tabeladas e acessíveis em qualquer manual escolar.

$$\Delta H_r = (\Sigma\Delta H_f \text{ produtos}) - (\Sigma\Delta H_f \text{ dos reagentes })$$

2 – Pesquise um método que permita determinar a quantidade de gás natural que é debitado na conexão à sua bancada por unidade de tempo. Siga as seguintes instruções:

1 metro de mangueira, uma tina ou balde para colocar a água, um cronómetro ou relógio com ponteiro de segundos, uma garrafa de refrigerante com 2 L de capacidade e uma variedade de recipientes volumétricos.

3 – Faça o planeamento e preste particular atenção à segurança de como vai guardar o gás natural que mediu. Quando toda a experiência estiver planeada e documentada, mostre ao professor para verificação e aprovação. Registe os resultados durante o procedimento para posteriormente serem usados na conclusão da actividade.

4 - Coloque um balão com uma quantidade de água cuidadosamente medida (entre 175 e 225 mL) num suporte para aquecimento com o bico de bunsen. Meça a temperatura inicial da água, e comece a aquecer com o queimador de Bunsen. Comece a cronometrar o tempo.

5 - Aqueça a água até a temperatura atingir os 30ºC-50ºC. Meça a temperatura final para o mais perto de 0,1ºC. Registe o tempo quando terminar o seu aquecimento.

6 - Calcule a quantidade de calor absorvido pela água, a quantia de calor libertado por combustão, e a percentagem de eficiência do processo de aquecimento. Use as equações seguintes nos seus cálculos.

$$\text{Calor absorvido pela água} = \text{massa de água (g)} \times \Delta T \times \frac{4.18\ J}{g \times ºC}$$

$$calor\ absorvido\ água = massa\ de\ água(g) x\ \Delta T \times 4{,}18 \frac{J}{g \times ºC}$$

$$calor\ libertado\ por\ combustão = \frac{L(gás)}{s} \times \frac{1mol(gás)}{22{,}4L(gás)} \times \frac{J(calculado)}{mol(gás)}$$

$$\%\ Eficiência = \frac{Calor\ absorvido\ pelo\ material}{Calor\ fornecido\ pela\ queima\ do\ gás\ natural} \times 100$$

Questões

1 - A partir dos dados registados por si e pelos seus colegas, calcule a média de eficiência. Analise e discuta os resultados em termos de precisão (analise os que difiram significativamente da média).

2 - Várias suposições de simplificação foram feitas durante a actividade. Liste algumas destas suposições, e analise o impacto que estas poderão ter tido nos resultados.

3 - Alguns laboratórios de escolas secundárias usam propano ou etanol como combustível para aquecimentos. Quais as modificações que deveriam ser introduzidas se o gás utilizado fosse o propano?

4 - Que modificações poderiam ser feitas às instruções laboratoriais para melhorar a eficiência do aquecimento?

Actividade 2. "Aquecendo com uma placa eléctrica"

Outros meios típicos de aquecimento no laboratório são o uso de uma placa eléctrica. Nesta secção, fará uma experiência à descrita anteriormente na Actividade 1 para determinar a eficiência de uma placa eléctrica.

1 - A energia fornecida pelo aquecimento da placa depende da sua categoria.
Olhe para o fundo e os ou lados da placa para verificar a sua potência em watts.

2 - Sabendo que um watt $=1\,J/s$ nós podemos calcular a quantidade total de energia fornecida pela placa, usando a equação seguinte:

$$Energia\ libertado\ pelo\ microondas = potência\ da\ placa \times tempo \times \frac{1\ J/s}{1\ watt}$$

3 - Usando um procedimento semelhante ao da actividade anterior, aqueça uma amostra de água e use os resultados para calcular a eficiência da placa eléctrica no aquecimento da água.

Questões

1 - A partir dos dados registados por si e pelos seus colegas, calcule a média de eficiência. Analise e discuta os resultados em termos de precisão (analise os que difiram significativamente da média).

2 - Compare a conveniência e a segurança do aquecimento com uma placa de aquecimento e com um bico de Bunsen. Quais são as vantagens e desvantagens de cada método?

Actividade 3. "Aquecendo com um forno de microondas"

Os fornos de microondas foram durante muito tempo apenas usados em casa, mas agora estão a ser amplamente usados em laboratórios científicos. Use as experiências e informações recolhidas das actividades anteriores para determinar a eficiência do aquecimento de uma amostra de água usando o microondas.

1 - Registe a potência do microondas em Watts.
2 - Sabendo que um watt = 1 J/s poderá calcular a quantidade total de energia fornecida pelo microondas, usando a equação seguinte:

$$Energia\ libertado\ pelo\ microondas = potência\ da\ placa \times tempo\ \times \frac{1\ J/s)}{1\ watt}$$

Usando um procedimento semelhante ao descrito na Actividade 1, aqueça uma amostra de água e use os resultados para calcular a eficiência do microondas no aquecimento da água.

Questões

1 - A partir dos dados registados por si e pelos seus colegas, calcule a média de eficiência. Analise e discuta os resultados em termos de precisão (analise os que difiram significativamente da média).

2 - Compare os resultados obtidos pelos diferentes métodos de aquecimento. Qual o que lhe pareceu mais e menos eficiente? Estão os resultados de acordo com o esperado?

Actividade 4. "Comparando os custos ambientais do aquecimento"

Os dados recolhidos permitem determinar a eficiência dos vários tipos de aquecimento, mas não determinam o custo total de aquecimento.
Assim não parece ser muito correcto escolher a electricidade em vez do gás natural, se as fontes que produzem a electricidade são mais poluentes do que as do gás natural.

1 - A partir das suas facturas mensais de electricidade e de gás calcule o custo em euros, de cada experiência que realizou.
Calcule o custo para o aquecimento em 10 ºC de uma amostra de água por cada método. Se na sua área residencial o gás natural estiver disponível, use preço médio nacional ou substitua pelo preço do propano. Qual fonte de energia mais e menos cara?

2 - Há vários processos para gerar electricidade e produzir gás natural. Alguns exigem menos energia para produzir do que outros. Usando a Web e outras fontes, investigue qual a fonte que tende a requerer menos energia e que menos contribui para a poluição total do ambiente local.

3 - Usando a informação que recolheu relativo a eficiência, custo em euros e custo ambiental faça recomendações no sentido de minimizar a energia usada nos aquecimentos, no laboratório da escola.

Pré-requesitos

Todas as reacções químicas envolvem alterações de energia. Por exemplo, as reacções de combustão libertam energia na forma de calor e de luz. Este é um exemplo de uma reacção exotérmica - emite energia. Uma reacção endotérmica absorve energia do meio exterior. Se uma reacção é exotérmica ou endotérmica na globalidade, a energia para iniciar o processo teve que ser fornecida a partir dos reagentes. Lembre-se de que tem de usar um fósforo ou qualquer outro meio, para iniciar a queima da madeira, embora uma vez a reacção iniciada, a energia libertada é suficiente, para continuar o processo. Muitas reacções químicas requerem uma introdução contínua de energia para as acelerar, caso contrário progrediriam tão lentamente que não era funcionais.

A energia exigida para iniciar uma reacção é denominada de “Energia de Activação”. No laboratório, é frequentemente fornecida, aquecendo a mistura reaccional com um bico de Bunsen ou placa eléctrica. No entanto raramente pensamos nos processos das reacções ocorrerem com maior eficiência de energia. A produção de energia requer o uso de combustíveis fósseis como gasolina, carvão, ou metano. O Uso ineficiente destes recursos desperdiça energia. Em processos industriais nos quais as reacções ocorrem em larga escala, podem ser necessárias quantidades consideráveis de energia para iniciar e sustentar o processo químico. Assim, é importante nestes casos considerar, como poderemos projectar e levar a cabo reacções de modo a diminuir a energia necessária.

Os catalisadores são substâncias que reduzem a energia necessária para as reacções químicas sem serem usados no processo. Embora os catalisadores sejam frequentemente usados em processos industriais, mais estudo são necessários, para saber, como os usar mais extensamente de forma a diminuir a quantidade de energia consumida. As radiações microondas podem por vezes acelerar as reacções de um tal modo, que a energia necessária seja muito menor.

A história do processo de Haber para produção de amónia é um exemplo interessante da importância das considerações sobre energia, nas reacções química. Nos finais do século XIX, a procura por novas fontes de fertilizantes, aumentou em função do crescimento acelerado da população mundial. Havia algum receio que sem novas provisões, os recursos esgotassem. A necessidade dos fertilizantes, compostos que contêm nitrogénio na forma que as plantas podem usar, estimulou as pesquisas de como o Nitrogénio contido no ar poderia ser convertido numa forma utilizável pelas plantas. O ar contém cerca de 79% nitrogénio e poderia ser uma fonte inesgotável para a produção de fertilizantes.

Foi descoberto que o nitrogénio podia reagir com o hidrogénio para produzir amónia, a qual poderia ser usada na produção de fertilizantes:

$$N_2 + 3H_2 \rightarrow .2NH_3$$

No entanto a reacção era demasiado lenta e ineficiente para ser utilizada na indústria. O químico alemão Fritz Haber inventou um processo no qual os gases poderiam reagir na presença de um catalisador ferro. O uso do catalisador baixou a energia de activação da reacção fazendo com que ocorresse de um modo suficientemente rápido, tornando possível aplicá-la industrialmente. Embora a pesquisa de Haber inicialmente se tenha focado na produção de amónia para explosivos, o processo pode também ser aplicado à produção de amónia para fertilizantes. É ainda usado para ajudar a produzir em larga escala quantidades de amónia para fertilizantes, necessários para o alimentar 6 biliões de pessoas na terra.

As enzimas são catalisadores biológicos que aumentam a velocidade dos processos químicos nos sistemas vivos, como os do corpo humano. As enzimas são grandes moléculas de proteínas que catalisam reacções essenciais à vida, que são requisitadas na maior parte dos processos químicos das células vivas.

Notas instrutivas da actividade 1 – "Aquecimento com um bico de Bunsen"

Introduzindo a noção de que alguns métodos de aquecimento são mais eficientes e assim "mais verdes" que outros, permite aos alunos fazerem considerações energéticas acerca dos processos laboratoriais, particularmente os das reacções químicas. Diminuir as exigências energéticas permite benefícios ambientais de diversas formas, o que é particularmente importante na indústria química, onde muitos processos necessitam que seja introduzida grandes quantidades de energia. Os alunos adquirem também a noção da importância de fazer uma química mais verde nos laboratórios escolares. Os alunos por vezes pensam que os problemas ambientais são apenas devido às grandes corporações e indústrias. Estas actividades ajudam o aluno a desenvolver a ideia de que as melhorias em relação ao ambiente podem ser feitas a diferentes níveis.

Nesta actividade, os estudantes são solicitados a fazerem uma abordagem investigativa ao planearem parte do procedimento. A quantidade de gás a recolher das tubagens de gás do laboratório é deixado ao critério do aluno. O procedimento típico da recolha de gás é por deslocamento de água. Enche-se um recipiente graduado com água, inverte-se numa tina de água e faz-se borbulhar o gás no seu interior. A água é deslocada pelo gás permitindo os estudantes observarem o volume de gás recolhido.

Nota de segurança: Atendendo a que gás recolhido é inflamável, é essencial que não haja chamas por perto.

CAPÍTULO 5 – CONSIDERAÇÕES SOBRE ALGUMAS DIFICULDADES NA INTEGRAÇÃO DA QUÍMICA VERDE NOS CURRICULA

O sucesso da Química Verde passa por ser adoptada amplamente por todos os que lidam directamente ou indirectamente com produtos químicos. Neste ponto a educação tem um papel fundamental. Jovens educados dentro dos princípios da Química Verde serão adultos do amanhã mais responsáveis em relação às questões ambientais, estarão mais bem informados e preparados para a tomada de decisões e para serem cidadãos mais activos e proactivos no exercício da sua cidadania. A Química Verde não se limita à acção dos químicos ou dos químicos industriais, mas deve estar presente nas nossas atitudes diárias, daí fazer todo o sentido, esta filosofia ser adoptada e implementada nos níveis de ensino básico e secundário. Uma das dificuldades da sua implementação no ensino básico e secundário passa por não haver disponíveis experiências de demonstração e de trabalhos práticos adequados e devidamente elaborados para estes níveis de ensino, que possam ser incluídos nos conteúdos programáticos de disciplinas das áreas das ciências e que constem em manuais escolares, de modo a serem facilmente adoptados em sala de aula ou no laboratório das nossas escolas. Com este trabalho espera-se dar um modesto contributo para de alguma forma tentar colmatar esta falha.

Outro aspecto a realçar nas dificuldades da implementação da Química Verde nas escolas passa também pela falta de formação dos professores nesta área. Não podemos esquecer que o primeiro artigo abordando o tema em Portugal só apareceu em 2001. Portanto, a Química Verde em Portugal é relativamente recente e tem estado consignada aos laboratórios de investigação e às faculdades. Neste momento começaram a sair das nossas faculdades os primeiros jovens professores que na sua formação tiveram contacto com o tema. No entanto, sabemos que grande parte do corpo docente das nossas escolas básicas e secundárias, corresponde a uma faixa etária acima dos quarenta anos, que na sua grande maioria, de uma forma formal não teve contacto com o tema. Perante esta situação, é urgente que o Ministério da Educação, juntamente com as faculdades promova

acções de formação para professores das áreas das ciências sobre Química Verde de modo a facilitar a sua introdução nas escolas. Não podemos esquecer que esta questão é por vezes uma das maiores dificuldades na implementação de novos temas e novas estratégias no ensino das ciências e em particular no da química. Num mundo em que o conhecimento, ciência e tecnologia evoluem a passos largos, há a necessidade dos professores em geral, e ainda mais, os das áreas científicas fazerem formação contínua. Seria desejável que voltassem às faculdades periodicamente para fazerem módulos de actualização dos seus saberes e competências. Muito se tem apostado na formação de professores nas áreas das ciências da educação, mas parece-me que tem havido algum descuido com a formação e actualização das áreas científicas. Um professor segundo a minha modesta opinião não poderá "ensinar bem", isto é, ajudar e orientar o aluno a desbravar o caminho da aprendizagem e do conhecimento se ele próprio tropeça muitas vezes nesse mesmo caminho.

Outra das dificuldades que se fazem sentir no ensino da química prende-se com implementação das actividades laboratoriais. É de consenso geral que o trabalho experimental devidamente contextualizado e explorado contribui para a formação e desenvolvimento do aluno nos diferentes domínios: cognitivo, social e motor. No entanto muitas são as dificuldades que se deparam aos professores quando no terreno, procuram realizar actividades práticas laboratoriais nas suas aulas. Podemos enumerar o número excessivo de alunos por turma, a grande heterogeneidade dos alunos das turmas, alunos indisciplinados e mal comportados, laboratórios mal equipados e em número insuficiente para o número de alunos da escola, dificuldades do professor com a realização das actividades, etc. Nesta área também era importante o Ministério da Educação disponibilizar mais acções de formação, de modo a permitir a actualização dos professores em relação a novos temas, a novas técnicas e instrumentos de análise.

Neste trabalho optou-se por seleccionar na literatura disponível um leque de actividades práticas de sala de aula e de laboratório, que devidamente contextualizadas e integradas nos temas dos programas poderão, ser sujeitas a diferentes níveis de aprofundamento e de exploração quer se destinem a alunos do ensino básico, ou do secundário. Por exemplo a actividade de produção do biodiesel ou a dos sabões e sabonetes tanto poderá ser realizada por alunos do ensino básico como secundário, apenas dependerá do nível de exploração que o professor

pretender. Estas actividades também são adequadas para serem exploradas como projectos, para as disciplinas de Área Projecto do ensino básico quer do 12º ano. Poderá ainda ser utilizada num espaço menos formal, como num “Clube de Ciência”. Neste trabalho deu-se ainda um enfoque às métricas em Química Verde, como o conceito de economia de átomos e do factor E. Estes conceitos poderão facilmente ser incluídos em actividades laboratoriais de síntese, que já constam no programa de Química do 12º ano. A par da determinação clássica do rendimento da reacção os alunos poderão determinar a economia de átomos, o factor E e analisarem a “verdura” da reacção em relação a estes parâmetros. Seria uma estratégia simples e que permitiria integrar com grande facilidade estes conceitos tão importantes em Química Verde com actividades que já constam nos programas.

Espera-se assim, que este trabalho venha a ajudar outros docentes a aplicarem conceitos de Química Verde nas suas aulas, que autores de manuais escolares encontrem uma fonte de materiais para os seus livros e que de alguma maneira se possa contribuir para um melhoramento do ensino da Química em Portugal, e para a formação de cidadãos e futuros químicos mais preocupados com o meio ambiente.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

[1] - http://www.clubofrome.org/] consultado em 20/04/2009

[2] - http://www.epa.gov/greenchemistry consultado em 15/02/2009

[3] - http://www.chemsoc.org/networks/gcn/awards.htm consultado em 18/03/2009.

[4] - P. Tundo et al., *Pure Appl. Chem.* 72(7), p.1207-1228, 2000

[5] - http://www.ufpel.tche.br consultado em 16/03/2009

[6] - P. T. Anastas e J. C. Warner, "Green Chemistry theory and Practice, cit, pag. 30 University Press, Oxford, 1998

[7] - M. Poliakoff e P. Anastas *Nature,* **2001**, *413*, 257-262.

[8] - J. Lenardão Green Chemistry *Química Nova*, **2003**, *26*, 123-129

[9] - http://www.epa.gov/greenchemistry/pubs/pgcc/winners/aa98a.html consultado em 16/03/2009.

[10] - March, J.; *Advanced Organic Chemistry*, 4th ed., Wiley: New York, 1992

[11] – Sheldon, R. A.; *Chem. Ind.(London)* **1997**, 12.

[12] - http://www.epa.gov/oppt/greenchemistry/pubs/pgcc/winners/dgca98.html consultado em 15/02/2009.

[13] - J. F. Brennecke, E. J. Maginn, *AIChEJournal*, **2001**, *47*, 2384-2389.

[14] - K. R. Seddon, *J. Chem. Tech. Biotechnol.*, **1997**, *68*, 351-356.

[15] - Fredlake et al. *J. Chem. Eng.* Data. 2004*)* 49, 954-964.

[16] - Dupont, J. (2004): On the Solid, Liquid and Solution Structural Organization of Imidazolium Ionic Liquids. *J. Braz. Chem. Soc.* 15(3), 341- 350.

[17] - http://www.nd.edu/~ed/Research/IL_simulations.html

[18] -Earle, M. J., Seddon, K. R. (2000): Ionic liquids. Green solvents for the future. *Pure Appl. Chem. 72(7),* 1391-1398

[19] - Davis, J. H., Fox, P. A. (2003): From curiosities to Commodities: Ionic Liquids Begin the Transition. *Chem. Comm*. 11, 1209-1212.

[20] - http://www.isis.rl.ac.uk/isis2001/highlights/roomtemperature.htm

[21] - http://www.epa.gov consultado em 16/03/2009

[22] - Clark, J. H.; Rhodes, C. N. *Clean synthesis using porous inorganic solid catalysts and supported reagents*; RSC Clean Technology Monographs: Cambridge, **2000**. Capítulos 1 e 4.

[23] - Hagen, J. *Industrial Catalysis: A Practical Approach*, 2nd Ed.; Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA: Weinheim, **2006**. Capítulo 1, pp. 1-13.

[24] - Figueiredo, J. L.; Ramôa Ribeiro, F. *Catálise Heterogénea*; Fundação Calouste Gulbenkian: Lisboa, **1989**.

[25] - Gusevskaya, E. V. Organometallic catalysis: some contributions to organic synthesis, *Quím. Nova*, **2003**, *26*, 242-248.

[26] - Bhadury, S; Mukesh, D. *Homogeneous Catalysis: Mechanisms and Industrial N Applications*; John Wiley & Sons: New York, Chichester, Weinheim, Brisbane, Singapore, Toronto, **2000**. Capítulos 1 e 2.

[27] - Clark, J. H.; Macquarrie, D. J. *Handbook of Green Chemistry & Technology*; Blackwell Science Ltd.: Oxford, **2002**

[28] - Flavia Martins da Silva, Paulo Sérgio Bergo de Lacerda e Joel Jones Junior "Desenvolvimento Sustentável e a Química Verde" *Quim. Nova,* Vol. 28, No. 1, 103-110, 2005

[29] - N. Winterton, "Twelve More Green Chemistry Principles", *Green Chem.* **3** (2001) G73-5.

[30] – Machado, Adélio A. S. C., "Das Dificuldades da Química Verde aos Segundos doze Princípios" *QUÍMICA* 110 – 33-39 JUL/SET 2008

[31] - Almeida, A. M. (1995).*Trabalho experimental na educação em ciência. Epistemologia, representações e prática dos professores.* Tese de Mestrado em Ciências da Educação da Faculdade de Ciências e Tecnologia da Universidade Nova. Monte da Caparica.

[32] - HODSON, D. (1993). Re-thinking Old Ways: Towards a More Critical Approach to Practical work in School Science. *Studies in Science Education*, 22, 85-142.

[33] - ALMEIDA, A. Papel do Trabalho Experimental na Educação em Ciências. *Comunicar Ciência***,** v.1, n.1. Lisboa: Ministério da Educação, 1998.

[34] - FIGUEIREDO, M. R. D.T.; VIANA C. A. N.; MAIA, M. E. (2001). Uma Abordagem Investigativa do Trabalho Experimental no Ensino da Química a Alunos Não-Químicos na Universidade, *ENSEÑANZA DE LAS CIENCIAS* NÚMERO EXTRA. VII CONGRESO

[35] - LUNETTA, V. The school science laboratory: Historical perspectives and context for contemporary teaching. In: FRASER, B. J. & TOBIN, K. G. (Eds.). *International Handbook of Science Education*. Boston/London: Kluwer Academic Publishers, 1998, p. 349-264.

[36] - BYBEE, R. Teaching science as inquiry. In: MINSTRELL, J. & VAN ZEE, E. (Eds.). *Inquiring into inquiry learning and teaching in science*. Washington, DC: American Association for the Advancement of Science, 2000, p. 20-46.

[37] - HOFSTEIN, A. & LUNETTA, V. The laboratory in science education: Foundation for the 21 st century. *Science Education*, v.88, p. 28-54. 2004

[38] - HODSON, D. Experiments in science and science teaching. *Educational Philosophy and Theory*, v.20, n.2, p. 53-66. 1988.

[39] - Woolnough, B. (1991). *Setting the scene. In* Woolnough, B. (Ed.), *Practical science*. Milton Keynes: Open University Press.

[40] - Pedrinaci, E., Equeiros, L. & Garcia, E. (1992). *El trabajo de campo y el aprendizaje de la Geologia*. Alambique, 2, 37-45.

[41] – Castro, L. B. & Ricardo, M. M.C, (1993).*Gerir o Trabalho de Projecto* (5º ed.) Lisboa, Portugal: Texto Editora

[42] **-** http://jchemed.chem.wisc.edu/Journal/Issues/2002/Jan/ consultado em 15/04/2004.

[43] – "Introduction to Green ChemistrY,2002). ", U.S.A publicado pela American Chemiical Society, pg13-18

[44] **–** DeSimone, Joseph M. *Design and Application of Surfactants for Carbon Dioxide,* a proposal submitted to the Presidential Green Chemistry Challenge Awards Program, 1997 (http://www.epa.gov) acedido em 16/02/2007

[45] **-** American Chemical Society, http://www.acs.org acedido em 15/02/2007

[46] **-** Soapmaking, JCE Classroom Activity: #14," *J. Chem. Educ.*, **1999**, 76, 192A

[47] - Jansen, Michael P. *J. Chem. Educ.* **1997,** *74,* 212–214.