

MSc

2.^o
CICLO

FCUP
2015

U.PORTO

Sínteses Verdes no Ensino Secundário

Telma Margarida Veiga Fernandes

FC

U.PORTO
FC FACULDADE DE CIÊNCIAS
UNIVERSIDADE DO PORTO

Sínteses Verdes no Ensino Secundário

Telma Margarida Veiga Fernandes

Dissertação de Mestrado em Física e Química em Contexto Escolar

Departamento de Química e Bioquímica

2015

M

S

C

M

S

C

U.PORTO
FC FACULDADE DE CIÊNCIAS
UNIVERSIDADE DO PORTO

M

S

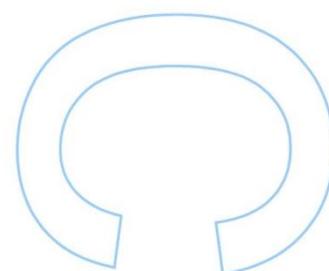
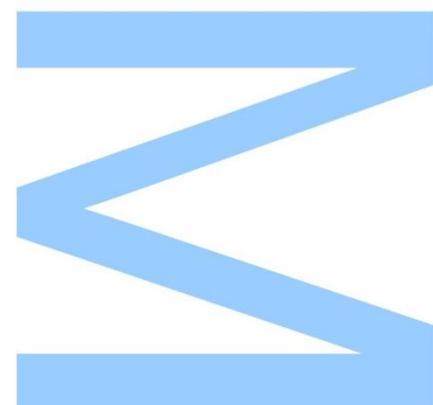
C

Sínteses Verdes no Ensino Secundário

Telma Margarida Veiga Fernandes
Mestrado em Física e Química em Contexto Escolar
Departamento de Química e Bioquímica
2015

Orientador

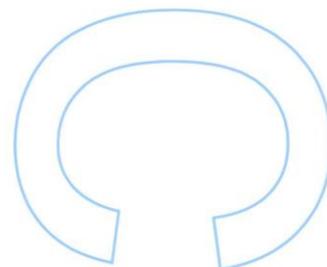
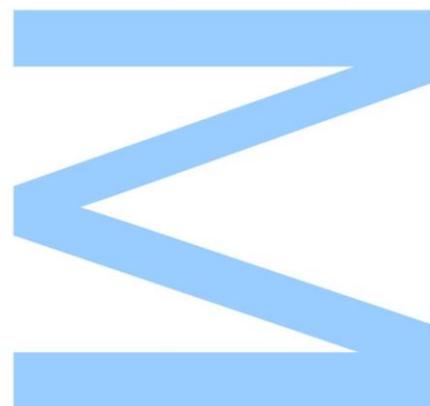
Professora Doutora Gabriela Ribeiro do Departamento de Química e Bioquímica da Faculdade de Ciências da Universidade do Porto



Todas as correções determinadas pelo júri, e só essas, foram efetuadas.

O Presidente do Júri,

Porto, ___/___/___



Agradecimentos

“A dúvida é o princípio da sabedoria!”

Aristóteles

A dúvida foi sempre um sentimento presente na minha vida pessoal e profissional. Este trabalho não teria sido possível sem a existência de dúvidas e de pessoas que me ajudaram a esclarecê-las. Este espaço é dedicado a estas pessoas que, de alguma forma, me auxiliaram e marcaram o meu caminho, contribuindo para a realização desta dissertação.

Gostaria de agradecer:

À Professora Doutora Gabriela Ribeiro, orientadora da dissertação, pelo apoio, pela partilha de saber e pelas valiosas contribuições para o trabalho. Acima de tudo, obrigada por me acompanhar neste caminho e por me encorajar sempre que me sentia desanimada.

Ao meu marido, Paulo Pisco, pelo amor, incentivo, compreensão e encorajamento, durante todo este período. Sem ele não teria sido possível a concretização deste sonho.

Aos meus filhos, Eduardo e Sofia, pelo amor incondicional e por preencherem o meu coração. Muitas vezes foram ultrapassados por este projeto e, no entanto, nunca deixaram de me sorrir! A eles dedico este trabalho e sonho concretizado!

Aos meus pais, por acreditarem sempre em mim e naquilo que faço e por todos os ensinamentos de vida. Espero que esta etapa, que agora termino, possa, de alguma forma, retribuir todo o carinho e apoio que me oferecem.

À minha melhor amiga, Dulce Vaz, por ter caminhado comigo, pela amizade e afeto e, especialmente, pelos intermináveis desabafos ao telemóvel.

À minha colega do Agrupamento de Escolas Mem Martins de Sintra, Alda Pires, por ter disponibilizado algumas das suas aulas, de Química Aplicada, na turma em estudo.

Aos alunos do 10^o ano do curso profissional de Técnico de Análise Laboratorial, do Agrupamento de Escolas de Mem Martins, do ano letivo 2014/2015, que participaram no estudo, pelo empenho, interesse e carinho, contribuindo para a realização de uma parte da dissertação.

A todos os meus alunos, ex alunos, amigos e colegas pelo apoio e incentivo constantes.

LISTA DE ABREVIATURAS

AE	Economia atómica percentual
AU	Utilização atómica percentual
CEE	Eficiência elementar percentual do elemento carbono
CV	Círculo Verde
EI	Métrica de energia
EV	Estrela Verde
GHS	Globally Harmonized System
IPE	Índice de Preenchimento da Estrela
IT	Métrica de tempo
MI	Intensidade de Massa
MV	Matriz Verde
QV	Química Verde
Reagl	Intensidade de Reagentes
RME	Eficiência de Massa da Reação
SDS	Safety Data Sheets
SI	Intensidade de Solventes
XEE	Eficiência elementar percentual do elemento X

RESUMO

Neste trabalho avaliou-se a verdura, através da Estrela Verde (EV), de protocolos encontrados na literatura de duas sínteses orgânicas, benzalacetofenona e biodiesel. Para a síntese da benzalacetofenona foi também feita avaliação da verdura com métricas de massa, energia e tempo.

Sintetizou-se o composto benzalacetofenona utilizando o protocolo otimizado mais verde, fazendo alterações com vista a melhorar a verdura e utilizando as métricas da Química Verde (QV) referidas anteriormente, para avaliar as alterações introduzidas. A EV mostrou-se uma métrica útil e eficaz para avaliação prévia da verdura de experiências, uma vez que abarca os 12 Princípios da Química Verde de uma forma global e sistemática, permitindo a visualização de aspetos a otimizar para conseguir uma maior verdura. Após melhoria da verdura e optimização do procedimento, elaborou-se um protocolo final para a síntese da benzalacetofenona.

Para a síntese do biodiesel optimizou-se a verdura de protocolos encontrados na literatura procedendo a alteração nos mesmos, substituindo o metanol pelo etanol. Tratando-se de uma atividade de projeto laboratorial, no 12º ano do ensino secundário da área de Ciências e Tecnologias, pretendeu-se com esta alteração eliminar/minimizar os elevados perigos para a saúde humana, ambiente e acidente químico apresentados pelo metanol. Salienta-se que o protocolo proposto num manual escolar utiliza, como reagente, metanol, sendo este o procedimento utilizado para a síntese do biodiesel nas escolas. As alterações introduzidas não corresponderam, na prática, aos resultados esperados uma vez que não se conseguiu a separação de fases desejada (fase mais densa – glicerol e fase menos densa – biodiesel). No entanto, sintetizou-se o biodiesel utilizando o protocolo mais verde encontrado na literatura que usa como reagentes estequiométricos, óleo vegetal e etanol. Elaborou-se um protocolo final a partir do protocolo implementado, introduzindo, naquele, testes de identificação do biodiesel.

Concluiu-se que os protocolos elaborados, para as sínteses da benzalacetofenona e biodiesel, têm interesse pedagógico pois apresentam procedimentos experimentais simples e cujos conteúdos, relativos às reações de compostos orgânicos, são exigidos nos currículos do ensino profissional do curso de Técnico de Análise Laboratorial, na disciplina de Química Aplicada e no 12º ano do ensino secundário da área de Ciências e Tecnologias, na disciplina de Química. Conseguiu-se elaborar protocolos conducentes para a segurança dos alunos e

professores, podendo os mesmos ser implementados em sala de aula. Na mesma linha de trabalho implementou-se o protocolo elaborado, para a síntese do biodiesel, numa turma do 10^o ano do ensino profissional do curso de Técnico de Análise Laboratorial. O objetivo principal deste trabalho foi divulgar os princípios e ferramentas da Química Verde aos alunos. Concluiu-se que este objetivo foi atingido através da implementação da atividade laboratorial. Os alunos aderiram com entusiasmo e empenho às atividades propostas, tendo sido o resultado final bastante satisfatório, e, conducente ao desenvolvimento do processo de aprendizagem da Química Verde (QV).

ABSTRACT

In this work we evaluated the vegetables through the Green Star (GS), protocols found in the literature of two organic syntheses, benzalacetophenone and biodiesel. For the synthesis of benzalacetophenone assessment was also made with vegetable metric mass, energy and time.

We synthesized the benzalacetophenone compound using the greenest optimized protocol, making changes, in order to improve the greenery and using the metric of Green Chemistry (GQ) mentioned above, to assess the changes made. The GS proved to be a useful and effective metric to prior assessment of the experiences of greenery, as it covers the 12 Principles of Green Chemistry in a comprehensive and systematic way, allowing the visualization of aspects to optimize, to get more greenness/greenery. After improving greenery and procedure optimization, a final protocol for the synthesis of benzalacetophenone was elaborated.

For the synthesis of biodiesel we optimized the greenery of protocols found in the literature proceeding with their changes, including replacing methanol by ethanol. As it is the case of a laboratory project activity, compulsory in the 12th form/grade of secondary education of the science and technology area, with this change we intended to eliminate/minimize the high risk to human health, environmental and chemical accident presented by methanol. It must be pointed out that the proposed protocol in a textbook uses methanol. It should be noted that the proposed protocol uses a textbook, as a reagent, methanol, which is the procedure used for the synthesis of biodiesel in schools. The changes did not correspond in practice to the expected results since they did not get the desired phase separation (more dense phase - glycerol and less dense phase - biodiesel). However, biodiesel was synthesized using the greener protocol found in the literature used as stoichiometric reagents, vegetable oil and ethanol. We worked out a final protocol from the protocol implemented by introducing, in that, biodiesel identification tests.

We concluded that the elaborated protocols for the synthesis of benzalacetophenone and biodiesel, have pedagogical interest as they present simple experimental procedures and whose contents relating to the reactions of organic compounds, are required in the vocational education curricula of the Laboratory Analysis Technician course, in the Applied Chemistry subject and in the 12th form of secondary education, of the Science and Technology area in the

chemistry subject. It was possible to develop protocols conducive to the safety of students and teachers and the same can be implemented in the classroom. In the same line of work we implemented the elaborated protocol for the synthesis of biodiesel in a class of the 10th form of the Analysis Laboratory Technician vocational course. The main objective was to disseminate the principles and tools to Green Chemistry students. It was concluded that this goal was achieved through the implementation of laboratory activity. Students joined with enthusiasm and commitment to the proposed activities and the end result was quite satisfactory and conducive to the development of Green Chemistry learning process (GQ).

ÍNDICE

Lista de abreviaturas.....	vii
Resumo.....	ix
Abstract.....	xi
Índice	xiii
Índice de figuras.....	xv
Índice de esquemas	xvii
Índice de tabelas	xix
CAPÍTULO 1 – Introdução.....	1
1.1. Química Verde	1
1.1.1. Avaliação da Verdura.....	4
1.1.1.1. Métrica holística - Estrela Verde	4
1.1.1.2. Métricas de massa, energia e tempo	7
1.2. Objetivos da tese	11
1.3. Estrutura da tese.....	11
1.4. Bibliografia	13
CAPÍTULO 2 – Trabalho Experimental.....	17
2.1. Benzalacetofenona	18
2.1.1. Introdução.....	18
2.1.1.1. Constituição química	18
2.1.1.2. Aplicações	20
2.1.1.3. Exemplos de Chalconas	20
2.1.1.4. Síntese de Chalconas.....	21
2.1.2. Objetivos.....	23
2.1.3. Metodologia	23
2.1.3.1. 1ª Fase: Otimização dos protocolos	25
2.1.3.2. 2ª Fase: Realização e otimização da síntese.....	31
2.1.4. Resultados experimentais e discussão	37
2.1.5. Conclusões da síntese da benzalacetofenona	40
2.2. Biodiesel	42
2.2.1. Introdução.....	42
2.2.1.1. Constituição Química.....	42
2.2.1.2. Aplicações	43

2.2.1.3. Síntese do Biodiesel	43
2.2.2. Objetivos	45
2.2.3. Metodologia	46
2.2.3.1. 1ª Fase – Otimização dos protocolos	46
2.2.3.2. 2ª Fase - Realização da síntese.....	57
2.2.4. Resultados experimentais e discussão	59
2.2.5. Conclusões da síntese do Biodiesel	62
2.3. Bibliografia.....	64
CAPÍTULO 3 – Implementação no Ensino Secundário	69
3.1. Objetivos	69
3.2. Caracterização da escola	69
3.3. Metodologia	70
3.4. Análise de resultados e discussão	74
3.4.1. Registo de dados experimentais efetuados pelos alunos e cálculo da densidade	74
3.4.2. Documento de avaliação da verdura química e análise de resultados	74
3.4.3. Questionário de avaliação dos alunos da atividade.....	79
3.5. Conclusões	86
3.6. Bibliografia	88
CAPÍTULO 4 – Conclusões Finais.....	91
ANEXOS.....	95
Anexo I.....	95
Anexo II – Protocolo 2A para a síntese da benzalacetofenona.....	99
Anexo III – Protocolo 2B para a síntese da benzalacetofenona.....	103
Anexo IV – Protocolo 3A para a síntese da benzalacetofenona	107
Anexo V – Protocolo 3B para a síntese da benzalacetofenona	111
Anexo VI – Protocolo 3A para a síntese da benzalacetofenona (maior rendimento)	115
Anexo VII – protocolo para a síntese da benzalacetofenona para alunos.....	119
Anexo VIII – Protocolo para a síntese do biodiesel para os alunos	125
Anexo IX - Avaliação de verdura e análise de resultados	133
Anexo X – Questionário de avaliação dos alunos da atividade.....	137

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1 - Verdura das Estrelas.....	6
Figura 2 - Estrutura fundamental das chalconas	18
Figura 3 - Estereoisómeros de chalconas (exemplo apresentado – benzalacetofenona).....	19
Figura 4 - Fórmula estrutural básica das chalconas (R e R' grupos substituintes)..	19
Figura 5 - Fórmula de estrutura de chalcona com propriedade anticancerígena	21
Figura 6 - Fórmula de estrutura de chalcona com propriedade anti-inflamatória	21
Figura 7 - Fórmula de estrutura de chalcona com propriedade antidiabética.....	21
Figura 8 - Fórmula de estrutura de chalcona com propriedade inibidora da enzima β -lactamase	21
Figura 9 - Esquema geral de síntese de chalconas.....	22
Figura 10 – Equação 1: síntese do 1,3-difenil-2-propen-1-ona (benzalacetofenona)	31
Figura 11 - Métrica SI parcelizada para as fases de reação e work up ($SI = SI(RS) + SI(WS)$)	38
Figura 12 - Métrica SI parcelizada para cada solvente para os protocolos 2A, 2B, 3A e 3B ($SI = SI_{(etanol)} + SI_{(água)}$)	39
Figura 13 - Métricas parcelizadas para os reagentes (MI) para os protocolos 2A, 2B, 3A e 3B	39
Figura 14 - Equação geral da reação de transesterificação.....	45
Figura 15 - Equação 1 - Síntese do biodiesel.....	47
Figura 16 - Equação 2 - Síntese do biodiesel.....	57
Figura 17 - Reação de saponificação	59
Figura 18 - Separação de fases (Fase menos densa - biodiesel; Fase mais densa - glicerol) para o protocolo C	60
Figura 19 - Teste de combustão do biodiesel.....	60
Figura 20 - Teste de combustão do óleo vegetal.....	60

ÍNDICE DE ESQUEMAS

Esquema 1 - Representação gráfica do modelo usado para as etapas e fases de uma síntese química: A e B, reagentes estequiométricos; P, produto; C, coproduto	7
Esquema 2 - Métricas de massa	7
Esquema 3 - MI parcelizada entre Reagl e SI nas fases de reação (RS) e workup (WS)	10
Esquema 4 - Diagrama que ilustra a metodologia seguida	24
Esquema 5 - Diagrama que ilustra as alterações realizadas nos protocolos com objetivo de melhorar o aspeto cristalino do produto obtido.....	32
Esquema 6 - Diagrama de realização experimental da síntese de benzalacetofenona para o protocolo 3A	36
Esquema 7 - Matérias primas do biodiesel	43
Esquema 8 - Etapas da produção do biodiesel	44
Esquema 9 - Diagrama que ilustra a metodologia seguida para a síntese do biodiesel	46
Esquema 10 – Diagrama de realização experimental da síntese do biodiesel para o protocolo C	58

ÍNDICE DE TABELAS

Tabela 1 - Os Doze Princípios da Química Verde	2
Tabela 2- Métricas de massa	8
Tabela 3 - Resumo dos protocolos recolhidos.....	26
Tabela 4 - Comparação entre as EV obtidas para as fases de reação, de isolamento do produto, de purificação e para o processo global nos vários protocolos	27
Tabela 5 - EV global obtida por combinação das EV das diversas fases da Tabela 3.	30
Tabela 6 - Resumo dos protocolos 1, 2A, 2B, 3A e 3B elaborados	34
Tabela 7 - Comparação entre as EV obtidas para as fases de reação, de isolamento do produto, de purificação e para o processo global nos protocolo 2B e 3A.....	35
Tabela 8 – Métricas de Massa para a síntese de benzalacetofenona	37
Tabela 9 - Métricas de massa para os solventes nas fases de reação e workup....	38
Tabela 10 - Resumo dos protocolos recolhidos para a síntese do biodiesel.....	48
Tabela 11 - Comparação entre as EV obtidas para as fases de procedimento prévio, reação, isolamento do produto, purificação e para o processo global nos vários protocolos	49
Tabela 12 - Comparação entre as EV obtidas para as fases de procedimento prévio, reação, isolamento do produto, purificação e para o processo global nos protocolos em que era proposto o metanol e nos protocolos onde se substituiu o metanol por etanol	55
Tabela 13 - Resultados obtidos após realização das atividades experimentais.....	59
Tabela 14 - Resultados obtidos da solubilidade do glicerol e biodiesel em etanol, hexano e água	61
Tabela 15 – Planificação do trabalho desenvolvido na turma 10°CPTAL do Agrupamento de Escolas de Mem Martins	71
Tabela 16 - Registo de dados experimentais efetuados pelos alunos para a síntese do biodiesel.....	74
Tabela 17 - Tipos de erros na pontuação dos princípios.	75
Tabela 18 - Avaliação da verdura com base nos princípios.....	76
Tabela 19 - Cálculo da métrica Fator E e reflexão sobre a verdura da síntese com base no valor obtido	77

Tabela 20 - Cálculo da métrica RME e reflexão sobre a verdura da síntese com base no valor obtido	78
Tabela 21 - Conhecimento prévio do conceito de QV	79
Tabela 22 - Aprendizagem percebida nas aulas teóricas/práticas sobre conteúdos lecionados	80
Tabela 23 - Interesse percebido nas aulas.....	80
Tabela 24 - Conhecimento da química envolvida na síntese realizada	81
Tabela 25 - Aprendizagem percebida na atividade laboratorial "Síntese de biodiesel"	81
Tabela 26 - Nível de satisfação sobre a realização da atividade laboratorial - Síntese de biodiesel	82
Tabela 27 - Atividades que mais gostaram de realizar.....	82
Tabela 28 - Atividades que menos gostaram de realizar.....	83
Tabela 29 - Dificuldades percebidas na atividade laboratorial.....	83
Tabela 30 - Nível de inovação da proposta de trabalho apresentada.....	84
Tabela 31 - Nível de inovação da atividade "Avaliação prévia da verdura do protocolo"	84
Tabela 32 - Nível de inovação da atividade "Construção da EV"	85
Tabela 33 - Nível de inovação da atividade "Cálculo de métricas de massa".....	85

CAPÍTULO 1 – INTRODUÇÃO

1.1. QUÍMICA VERDE

A Química Verde (QV) surge, nos anos 80/90 do séc. XX,¹ como um tipo proativo da Química para o ambiente, que consiste em praticar a química de tal forma que evite a produção de poluentes e resíduos tóxicos, e o uso de substâncias perigosas para a saúde humana e dos restantes seres vivos.² A QV pode ser definida como o desenho, desenvolvimento e implementação de produtos químicos e processos para reduzir ou eliminar o uso ou formação de substâncias nocivas à saúde humana e ambiente.³ Representa a possibilidade de processos químicos, que geram problemas ambientais, serem substituídos por processos menos poluentes ou, de preferência, não poluentes. São diversos os termos para definir esta ideia: tecnologia limpa, prevenção primária, redução na fonte, química ambientalmente benigna, química limpa, economia atómica, ou ainda, o mais usado, “green chemistry”.^{3,4}

Os objetivos básicos da QV foram definidos nos doze Princípios da QV (apresentados na Tabela 1) de natureza qualitativa, formulados por Anastas e Warner⁵ e têm sido usados na implementação da química de forma a torná-la uma atividade com menor impacto ambiental, menores danos para a saúde, menores perigos de acidente químico e com maior eficiência energética e económica⁶. Estes doze Princípios precisam ser seguidos quando se pretende implementar a QV numa indústria ou instituição de ensino. Apresenta-se a seguir uma discussão mais detalhada dos doze Princípios.

Tabela 1 - Os Doze Princípios da Química Verde

Os Doze Princípios da Química Verde
P1 - Prevenção
P2 – Economia atómica
P3 – Sínteses menos perigosas
P4 – Planificação a nível moléculas de produtos mais seguros
P5 – Solventes e outras substâncias auxiliares mais seguras
P6 – Planificação para conseguir eficiência energética
P7 – Uso de matérias primas renováveis
P8 – Redução de derivatizações
P9 – Catalisadores
P10 – Planificação para a degradação
P11 – Análise para a prevenção da poluição em tempo real
P12 – Química inerentemente mais segura quanto à prevenção de acidentes

Evitar a produção de resíduos (Princípio 1) é sem dúvida a maneira mais eficiente de minimizar o impacto ambiental de uma atividade industrial. Ambientalmente e economicamente é desfavorável o tratamento de resíduos. A partir do momento em que se investe em tecnologias mais limpas de produção (evitando a produção de resíduos), não há necessidade de investimentos maiores no tratamento de resíduos.

O Princípio 2 (Economia atómica) destaca o conceito de eficiência atómica. Deve procurar-se desenhar metodologias sintéticas que possam maximizar a incorporação dos átomos dos materiais de partida no produto final. Em geral, a eficiência de uma reação química é determinada pelo seu rendimento em percentagem. No entanto, este cálculo de eficiência, não considera todo o material (resíduos e coprodutos) obtido além daquele que se pretende.

O Princípio 3 (Sínteses menos perigosas) indica que deve procurar-se planificar processos de modo a usar e produzir substâncias não tóxicas (ou pouco tóxicas) para a saúde humana e ambiente.

O Princípio 4 (Planificação a nível molecular de produtos mais seguros) refere que os produtos químicos devem ser planificados a nível molecular de modo a cumprir as funções desejadas e a minimizar a sua toxicidade. Este princípio não tem aplicação em contexto escolar pois, nas sínteses realizadas, não se planifica a criação de novos produtos químicos.

O Princípio 5 (Solventes e outras substâncias auxiliares mais seguras) destaca o uso de substâncias auxiliares (entende-se como substâncias auxiliares todas as

substâncias utilizadas à exceção dos reagentes estequiométricos, produtos e coprodutos da reação). Deve evitar-se o uso destas substâncias ou, quando usadas, devem ser inócuas. O uso destas substâncias faz aumentar a quantidade produzida de resíduos. Muitas reações utilizam grandes quantidades de solventes orgânicos que são, geralmente, tóxicos e a sua reutilização pouco viável.⁷

O Princípio 6 (Planificação para conseguir eficiência energética) destaca a energia necessária para a realização da reação química. Uma reação será eficiente, em termos energéticos, se for realizada à pressão e temperatura ambientais. Muitos procedimentos requerem aquecimento e/ou arrefecimento e/ou pressão diferente da ambiente.

O Princípio 7 (Uso de matérias primas renováveis) destaca o uso de fontes renováveis de matérias primas. Deve, sempre que possível, usar-se materiais derivados de plantas e outras fontes biológicas renováveis ou materiais reciclados.

O Princípio 8 (Redução de derivatizações) quando aplicado em contexto escolar considera o número de etapas realizadas durante a reação química. Entende-se por etapas as operações realizadas até isolar o produto⁸. Quanto maior for o número de etapas maior é a quantidade utilizada de solventes, substâncias auxiliares e reagentes estequiométricos.

O Princípio 9 (Catalisadores) salienta o uso de catalisadores. Em geral, reações que utilizam catalisadores, e se possível inócuos, são mais verdes. Este princípio defende a importância da utilização de catalisadores nas reações no entanto, deve-se ter atenção aos perigos apresentados pelos mesmos. Catalisadores que apresentem perigos para a saúde humana, ambiente e acidente químico prejudicam a verduza do procedimento.

O Princípio 10 (Planificação para a degradação) evidencia a produção de substâncias degradáveis. Se as substâncias produzidas não forem degradáveis, no fim do seu uso, vão persistir no ambiente.

O Princípio 11 (Análise para a prevenção da poluição em tempo real) alerta para a necessidade de controlar, em tempo real, o processo de síntese de modo a evitar a formação de substâncias perigosas. Este princípio não tem aplicação em contexto escolar pois não se analisam, em tempo real, os processos das sínteses realizadas.

O Princípio 12 (Química inerentemente mais segura quanto à prevenção de acidentes) alerta para o uso de substâncias e processos sem perigos de acidente químico.

1.1.1. AVALIAÇÃO DA VERDURA

O conceito⁹ de verdura é pouco claro e muito complexo, difícil de definir, mas está relacionado¹⁰ com a extensão em que as características da química praticada suportam o desenvolvimento sustentável. A verdura química está relacionada com a verdura das reações químicas, com os processos de fabrico, com os reagentes, produtos e coprodutos formados, etc. Por exemplo, uma síntese química pode ser considerada verde¹⁰ se (i) os reagentes estequiométricos, as substâncias auxiliares, produto formado e os coprodutos não apresentarem efeitos nocivos para os humanos e ambiente; (ii) existir uma boa incorporação dos átomos dos reagentes no produto; (iii) o processo utilizado não envolver utilização de energia; e (iv) os reagentes utilizados forem obtidos a partir de matérias primas renováveis e forem degradáveis. Para avaliar a verdura podem utilizar-se diversas métricas. Em contexto escolar têm sido utilizadas métricas de massa, energia, tempo e métricas holísticas que avaliam o cumprimento dos princípios da QV.

1.1.1.1. Métrica holística - Estrela Verde

A Estrela Verde (EV) é uma métrica holística, de natureza gráfica, que tem por base todos os Doze Princípios da QV (Tabela 1) aplicáveis a cada situação laboratorial em análise (reações de síntese, isolamento do produto, etc) para avaliação da verdura da mesma.¹¹ A seguir efetua-se um breve descrição desta métrica, tendo sido, a mesma, usada nesta dissertação para aferir previamente a verdura de reações químicas a partir de protocolos.

A EV é constituída por uma estrela de tantas pontas quantos os Princípios da QV em questão na situação laboratorial em análise. O comprimento de cada ponta é tanto maior quanto melhor for o cumprimento do respetivo princípio, de modo que a área da estrela é proporcional à verdura global do processo químico em estudo.^{11,12} Esta ferramenta permite uma visão semiquantitativa da verdura por análise visual, simples e imediata da sua área.

A construção da EV de uma experiência inicia-se com a identificação de todas as substâncias intervenientes: reagentes estequiométricos, solventes, substâncias auxiliares, produtos, coprodutos e resíduos. Nesta dissertação, usam-se as seguintes definições:

- Reagentes estequiométricos – são os reagentes que participam na reação química, e que aparecem nas equações químicas.
- Substâncias auxiliares – são as substâncias que participam na reação química, mas não aparecem nas equações químicas, por exemplo catalisadores, solventes, etc.
- Resíduos – todo o material que vai ser descartado (reagentes em excesso, solventes, substâncias auxiliares, coprodutos), exceto o produto formado.
- Coprodutos – substâncias que se formam na reação, para além do produto.
- Produto – composto que se pretende obter.

Posteriormente para as substâncias, e a partir das informações de perigo do sistema de classificação e rotulagem de produtos químicos (Globally Harmonized System – GHS), constantes nas fichas de dados de segurança, SDS (Safety Data Sheets)¹³, identificam-se os perigos para a saúde humana, ambiente e físicos. A cada substância é atribuída uma pontuação de 1 (benignidade máxima) a 3 (benignidade mínima) para os perigos referidos anteriormente seguindo os critérios previamente definidos (Tabela 1 disponível em¹⁴). Pontuam-se também as substâncias de acordo a sua degradabilidade e se são ou não matérias primas renováveis (Tabela 2 disponível em¹⁴). No caso das informações recolhidas não serem suficientes ou consistentes para algum dos aspetos, usa-se o valor mais penalizador (pontuação 3), por razões de segurança.

A EV é construída, na folha de cálculo excel¹⁵, atribuindo a pontuação 1, 2 ou 3 (máximo de verdura) a cada um dos Doze Princípios da QV, de acordo com os critérios definidos (Tabela 3 disponível em¹⁴). No caso de não haver informações suficientes para pontuar algum dos princípios, atribui-se a pontuação mais penalizadora (pontuação 1), considerando a situação de maior perigo. A área verde da estrela corresponde aos aspetos que são benignos e a parte vermelha corresponde aos aspetos nocivos. A área verde da estrela é proporcional à

benignidade da experiência. Para o máximo de verdura, todos os princípios terão a pontuação 3 e para o mínimo de verdura, todos os princípios terão a pontuação 1 (Figura 1). As EV representadas na Figura 1 apenas apresentam 10 dimensões. Os princípios P4 e P11 não foram pontuados pois as sínteses realizadas no Ensino não formam novos produtos químicos.

A EV é uma ferramenta que permite comparações visuais fáceis no entanto, em certos casos, pode ser difícil a mera comparação visual das estrelas para avaliar o aumento da verdura. Deste modo, para facilitar a comparação, calcula-se a percentagem da área verde da estrela relativamente à área de uma estrela de verdura máxima ($100 \times \text{área verde da estrela} / \text{área verde da estrela de verdura máxima}$). Este valor designa-se por Índice de Preenchimento da Estrela (IPE).¹¹ Assim para a estrela de verdura máxima, IPE = 100,00 % (Figura 1), para a de mínima, IPE = 0,00 % (Figura 1).

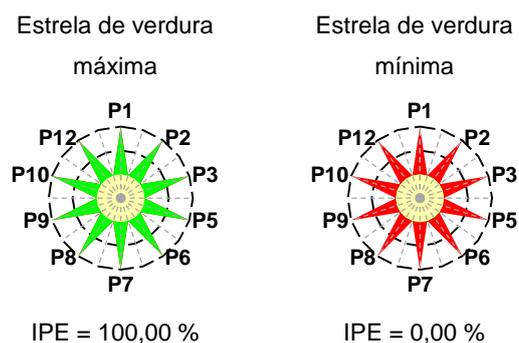


Figura 1 - Verdura das Estrelas

O processo de síntese de um composto não envolve apenas a reação química usada para a sua obtenção, mas também o workup¹⁶. O workup consiste no seu isolamento e purificação. A produção de um composto pode envolver três fases: reação (RS), isolamento (I) e purificação do produto (Pu). Em cada uma destas fases é utilizado um conjunto de materiais e condições específicas que têm influência na verdura do processo.¹⁶ O processo de síntese envolve, em muitos casos, duas etapas (entende-se por etapa as operações realizadas até isolar o produto) e três fases (reação, isolamento e purificação).^{16,17} O processo global (G) inclui as diversas etapas. A primeira etapa inclui as fases de reação (RS) e isolamento (I) e a segunda etapa inclui a fase de purificação (Pu) do produto (Esquema 1).¹⁷

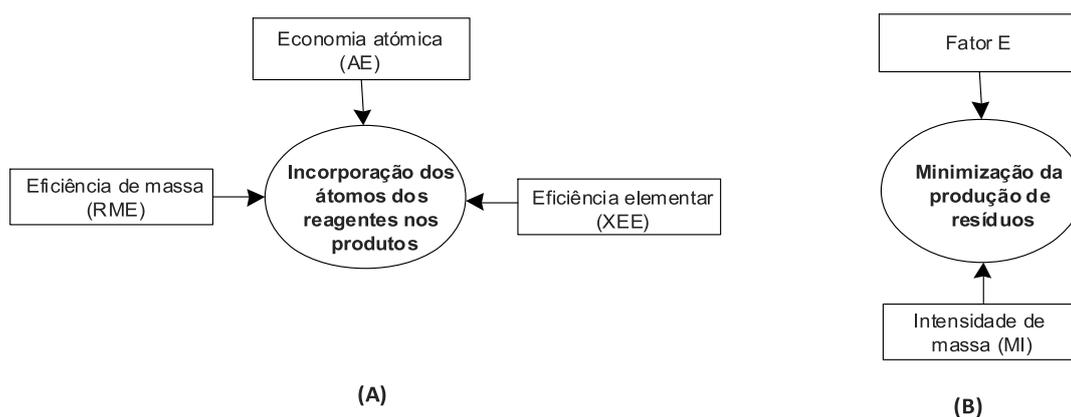


Esquema 1 - Representação gráfica do modelo usado para as etapas e fases de uma síntese química, A e B, reagentes estequiométricos; P, produto; C, coproduto.

1.1.1.2. Métricas de massa, energia e tempo

Métricas de massa

As métricas de massa avaliam a incorporação dos átomos dos reagentes no produto (Esquema 2A) e a quantidade de resíduos formados (Esquema 2B). Estas métricas referem-se aos princípios P2 e P1 respetivamente. As expressões para o cálculo destas métricas apresentam-se na Tabela 2 e precisam-se depois.



Esquema 2 - Métricas de massa

Tabela 2- Métricas de massa

Nome	Expressão	Valor ideal
Economia atômica percentual	$AE = \frac{cM_P}{aM_A + bM_B}$	100%
Eficiência de massa da reação	$RME = \frac{m_P}{m_A + m_B}$	100%
Eficiência percentual do elemento X	$XEE = \frac{n_P n_{XP}}{(n_A n_{XA}) + (n_B n_{XB})}$	100%
Fator E	$Fator E = \frac{m_R}{m_P}$	0
Intensidade de massa	$MI = \frac{m_A + m_B + m_{aux} + m_S}{m_P}$	1
Intensidade de solventes	$SI = \frac{m_S}{m_P}$	0
Intensidade de reagentes	$Reagl = \frac{m_A + m_B + m_{aux}}{m_P}$	1

Nota: a, b, c, coeficientes estequiométricos da reação; M_A , M_B , massa molecular dos reagentes estequiométricos; M_P , massa molecular do produto; m_A e m_B , massa dos reagentes estequiométricos; m_P , massa do produto; m_R , massa dos resíduos; m_{aux} , massa das substâncias auxiliares; m_S , massa dos solventes; n_A e n_B , quantidade química dos reagentes estequiométricos; n_P , quantidade química do produto; n_{XA} e n_{XB} , número de átomos do elemento X na fórmula molecular dos reagentes estequiométricos; n_{XP} , número de átomos do elemento X na fórmula molecular do produto.

Economia atômica percentual (AE)^{10,18} – Define-se como a razão entre a massa molecular do produto e a soma das massas moleculares dos reagentes estequiométricos, expressa em percentagem. O valor desta métrica é teórico.

Esta métrica pode ser calculada pela expressão:

$$AE = \frac{cM_P}{aM_A + bM_B}$$

O valor ideal (máximo) desta métrica é 100%.

Eficiência de massa da reação (RME)^{10,18} – Define-se como a razão entre a massa do produto efetivamente obtida e a massa total de reagentes estequiométricos usada na reação, expressa em percentagem.

Esta métrica pode ser calculada pela expressão:

$$RME = \frac{m_P}{m_A + m_B}$$

O valor ideal (máximo) desta métrica é 100%.

Eficiência elementar percentual do elemento X (XEE)^{10,18} – Define-se como a razão entre a quantidade química do produto obtido, multiplicada pelo número de átomos do elemento X na fórmula molecular, e a soma das quantidades químicas

dos reagentes estequiométricos, multiplicadas pelos números de átomos do elemento X nas fórmulas moleculares, expressa em percentagem.

Esta métrica pode ser calculada pela expressão:

$$XEE = \frac{n_p n_{XP}}{(n_A n_{XA}) + (n_B n_{XB})}$$

O valor ideal (máximo) desta métrica é 100%.

Fator E^{10,18} – Define-se como a razão entre a massa total dos resíduos produzidos e a massa obtida de produto.

Esta métrica pode ser calculada pela expressão:

$$Fator E = \frac{m_R}{m_p}$$

O valor ideal (mínimo) é zero, não havendo produção de resíduos.

Intensidade de massa (MI)^{10,18} – Define-se como a razão entre a massa total de materiais usados num processo (reagentes estequiométricos, solventes, substâncias auxiliares, etc) e a massa obtida de produto.

Esta métrica pode ser calculada pela expressão:

$$MI = \frac{m_A + m_B + m_{aux} + m_S}{m_p}$$

O valor ideal (mínimo) é um, não havendo produção de coprodutos, não serem necessários reagentes auxiliares e admitindo rendimento de 100%.

Intensidade de solventes (SI)¹⁹ - Define-se como a razão entre a massa total de solventes usados num processo e a massa obtida de produto.

Esta métrica pode ser calculada pela expressão:

$$SI = \frac{m_S}{m_p}$$

O valor ideal (mínimo) é zero, não havendo utilização de solventes.

Intensidade de reagentes (ReagI)¹⁹ - Define-se como a razão entre a massa total de reagentes usados (exceto a massa dos solventes) num processo e a massa obtida de produto.

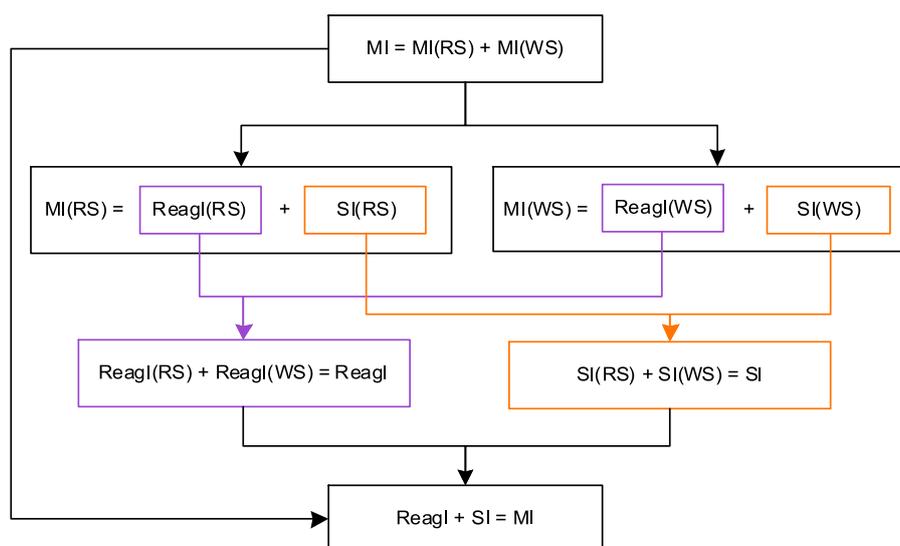
Esta métrica pode ser calculada pela expressão:

$$ReagI = \frac{m_A + m_B + m_{aux}}{m_p}$$

O valor ideal (mínimo) é um, não havendo produção de coprodutos, não serem necessários reagentes auxiliares e admitindo rendimento de 100%.

Parcelização das métricas de massa

A métrica de massa MI pode ser parcelizada entre as métricas de massa Reagl e SI, nas fases de reação (RS, reaction step) e workup (WS, workup step) (Esquema 3).



Esquema 3 - MI parcelizada entre Reagl e SI nas fases de reação (RS) e workup (WS)

Métricas de energia e tempo

Podem ainda ser calculadas as métricas Intensidade de Energia e Intensidade de Tempo. A seguir precisam-se as mesmas.

Métrica energética²⁰ – Define-se como a razão entre a energia utilizada e a massa de produto obtida.

Esta métrica pode ser calculada pela expressão:

$$EI = \frac{\text{energia}_{utilizada}}{\text{massa}_{produto}}$$

Permite avaliar a utilização de energia por experiência. Esta grandeza é expressa neste trabalho em Wh/g.

Métrica de tempo²¹ – Define-se como a razão entre o intervalo de tempo decorrido para a experiência e a massa de produto obtida.

Esta métrica pode ser calculada pela expressão:

$$TI = \frac{\textit{intervalo de tempo}_{\textit{experiência}}}{\textit{massa}_{\textit{produto}}}$$

Esta grandeza é expressa neste trabalho em min/g.

1.2. OBJETIVOS DA TESE

Em artigos publicados^{22,23} refere-se uma vertente limitada das atividades laboratoriais propostas nos antigos programas²⁴ da disciplina de Física e Química A dos 10º e 11º anos de escolaridade. No sentido de contribuir para o desenvolvimento de atividades laboratoriais mais verdes que incluam sínteses para o ensino secundário, definiu-se como objetivo principal do presente trabalho, elaborar protocolos mais verdes para sínteses de compostos. Selecionaram-se as sínteses de benzalacetofenona e biodiesel.

Os objetivos específicos do trabalho que se pretendeu cumprir nesta dissertação foram os seguintes:

- ✓ Introduzir alterações nos protocolos encontrados na literatura, para as sínteses da benzalacetofenona e biodiesel, com vista à melhoria da vertente, utilizando a métrica da QV (EV) para avaliar a vertente resultante dessas alterações;
- ✓ Realizar sínteses utilizando procedimentos adequados ao ensino da Química no ensino secundário regular e profissional do curso de Técnico de Análise Laboratorial.
- ✓ Implementar a síntese do biodiesel em sala de aula e avaliar os resultados.

1.3. ESTRUTURA DA TESE

A presente dissertação está organizada em quatro capítulos.

No capítulo 1 apresenta-se uma introdução à Química Verde e dos 12 Princípios da QV. Apresentam-se também as ferramentas de avaliação da vertente: Estrela Verde, métricas de massa, de energia e de tempo. Esta introdução surgiu da necessidade de, antes de iniciar o desenvolvimento do trabalho, se procurar dar

a conhecer todos os conceitos teóricos envolvidos no trabalho. Apresentam-se também os objetivos do trabalho.

No capítulo 2 apresentam-se a seleção das sínteses a realizar, realização experimental e avaliação da verdura através de métricas.

No capítulo 3 apresenta-se a descrição e resultados da implementação da síntese do biodiesel em sala de aula.

No capítulo 4 apresentam-se as conclusões gerais do trabalho desenvolvido.

1.4. BIBLIOGRAFIA

1. Machado, A. A. S. C. (2011). Da génese ao ensino da Química Verde. *Química Nova* 34, 535 – 543.
2. Machado, A. A. S. C. (2004). Química e Desenvolvimento Sustentável. *Boletim SPQ*, 95, 59 – 67.
3. Lernadão, E. J., Freitag, R. A., Dabdoub, M. J., Baptista, C. F. e Silveira, C. (2003). Green Chemistry – Os 12 Princípios da Química Verde e sua inserção nas Atividades de Ensino e Pesquisa. *Química Nova*, 1, 123-129.
4. Ravichandran, S. (2011). Implementation of Green Chemistry Principles into practice. *International Journal of ChemTech*, 3, 1046 – 1049.
5. Anastas, P. T. e Warner, J. C. (1998). *Green Chemistry: Theory and Practice*. Oxford University Press: New York, 30.
6. Borges, M. J. S. P. (2010). *Optimização da Verdura da Síntese do Acetato de n-Butilo*, Dissertação de Mestrado, Faculdade de Ciências da Universidade do Porto, Portugal.
7. Anastas, P. T. e Kirchhoff, M. M. (2002). Origins, Current Status, and Future Challenges of Green Chemistry. *Accounts of Chemical Research*, 35, 686 – 694.
8. Machado, A. A. S. C. (2011). Importância da logística da via de síntese em Química Verde. *Química Nova*, 34 (7), 1291-1297.
9. Ribeiro, M. G. T. C. e Machado, A. A. S. C. (2012). Novas métricas holísticas para avaliação da verdura de reações de síntese em laboratório. *Química Nova*, 35 (9), 1879 – 1883.
10. Machado, A. A. S. C. (2007). Métricas de Química Verde – A Produtividade atómica. *Boletim SPQ*, 107, 47 – 55.
11. Costa, D. A., Ribeiro, M. G. T. e Machado, A. A. S. C. (2010). Uma métrica gráfica para avaliação holística da verdura de reações laboratoriais – Estrela Verde. *Química Nova*, 33 (3), 759-764.
12. Costa, D. A. (2011). *Métricas de avaliação da química verde – aplicação no ensino secundário*, Tese de Doutoramento, Faculdade de Ciências da Universidade do Porto, Portugal.
13. Ribeiro, M. G. T., Yunes, S. F. e Machado, A. A. S. C. (2014). Assessing the Greenness of Chemical Reactions in the Laboratory Using Updated Holistic Graphic Metrics Based on the Globally Harmonized System of Classification and Labeling of Chemicals. *Journal of Chemical Education*, 91, 1901 – 1908.

14. Tabela 1 – Pedagogia da Química Verde – Critérios para construção das EV (versão GHS), <http://pedagogiadaquimicaverde.fc.up.pt/thoughtData/756.html/> (acedido em agosto de 2015)
15. Pedagogia da Química Verde - Educação para a Sustentabilidade – Excel para a construção automática da EV, <http://pedagogiadaquimicaverde.fc.up.pt/index2.html#-760> (acedido em agosto de 2015).
16. Duarte, R. C. C., Ribeiro, M. G. T. e Machado, A. A. S. C. (2014). Avaliação da “microverdura” de sínteses com a estrela verde. *Química Nova*, 37 (6), 1085 – 1093.
17. Duarte, R. C. C., Ribeiro, M. G. T. e Machado, A. A. S. C. (2015). Using green star metrics to optimize the greenness of literature protocols for syntheses. *Journal of Chemical Education*, 92(6), 1024 – 1034
18. Ribeiro, M.G.T. e Machado, A.A.S.C. (2013). Greenness of chemical reactions - limitations of mass metrics. *Green Chemistry Letters and Reviews*, 6 (1), 1-18 disponível em <http://dx.doi.org/10.1080/17518253.2012.669798> (acedido em agosto de 2015)
19. Costa, D. A., Ribeiro, M. G. T. e Machado, A. A. S. C. Dibenzalacetone syntheses – Bring industrial chemistry to the Green Chemistry laboratory (artigo em construção).
20. Cabri, W. e Fabio, R. Di (2000). *From Bench to Market – The Evolution of Chemical Synthesis*, Oxford UP.
21. Borges, M. J. Ribeiro, M. G. T. C. e Machado, A. A. S. C. (2012). Novas métricas laboratoriais de verdura de sínteses: energia e tempo. XVIII Encontro Luso-Galego de Química, Vila Real, 2012, livro de resumos, 209, disponível em http://educa.fc.up.pt/investigacao_artigo.php?id=135 (acedido em agosto 2015).
22. Costa, D. A., Ribeiro, M. G. T. e Machado, A. A. S. C. (2009). Análise da Verdura das Atividades Laboratoriais do 10º Ano do Ensino Secundário, *Química. Bol. S. P. Q.*, 115, 41.
23. D. A., Ribeiro, M. G. T. e Machado, A. A. S. C. (2011). Análise da verdura das atividades laboratoriais do 11º ano do ensino secundário. *Química – Boletim SPQ*, 123, 63 – 72.
24. Ministério da Educação – Departamento do ensino secundário, Programa de Física e Química A, 10º e 11º anos,

http://www.dge.mec.pt/sites/default/files/Secundario/Documentos/Programas/fisica_quimica_a_10.pdf acedido em agosto de 2015

CAPÍTULO 2 – TRABALHO EXPERIMENTAL

Neste capítulo apresenta-se a avaliação de verdures de duas experiências de síntese orgânica Benzalacetofenona e Biodiesel e os resultados da execução laboratorial. Para cada composto sintetizado, faz-se uma introdução teórica, apresentam-se os objetivos e metodologia seguida. Apresenta-se a avaliação da verdures, utilizando a EV, de três e seis protocolos escolhidos na literatura, para a síntese de benzalacetofenona e de biodiesel respetivamente. Posteriormente apresenta-se o trabalho experimental desenvolvido para cada uma das reações de síntese e efetua-se uma breve descrição da mesma, indicando a estratégia seguida, assim como o protocolo utilizado. Depois, para cada uma das experiências, apresentam-se os resultados obtidos, a sua análise/discussão e as conclusões.

O objetivo do trabalho foi sintetizar os compostos supracitados utilizando o protocolo mais verde, fazendo alterações, aos protocolos encontrados na literatura, com objetivo de melhorar a verdures e utilizando métricas de QV, nomeadamente a EV e métricas de massa, de energia e de tempo, para avaliar as alterações introduzidas. Foi também objetivo elaborar, para cada síntese, um protocolo que possa ser utilizado no 12º ano, na disciplina de Química, da área de Ciências e Tecnologias e/ou no ensino profissional de Técnico de Análise Laboratorial.

Estas sínteses foram escolhidas devido ao interesse pedagógico apresentado pelas mesmas. Apresentam procedimentos experimentais simples, nos quais os conteúdos, referentes às reações de compostos orgânicos, são exigidos nos currículos do ensino profissional do curso de Técnico de Análise Laboratorial. Este curso contempla no seu currículo a disciplina de Química Aplicada¹, onde se leciona o módulo II (Grupos Funcionais e Reações dos Compostos Orgânicos), de índole teórico-prático, pelo que estas atividades enquadram-se perfeitamente no mesmo.

Salienta-se que este currículo não apresenta atividades laboratoriais específicas, pelo que o professor tem a liberdade de selecionar as que achar mais adequadas aos conteúdos programáticos.

Estas atividades permitem aos alunos a síntese de compostos de grande interesse social e um contacto mais direto com a indústria química. Salienta-se ainda que a síntese do biodiesel é uma atividade de projeto laboratorial² integrada no currículo da disciplina de Química, do 12º ano, da área de Ciências e Tecnologias.

2.1. BENZALACETOFENONA

2.1.1. INTRODUÇÃO

Nesta secção de trabalho dar-se-à destaque à benzalacetofenona, que pertence à família das chalconas e são compostos que podem ser encontradas na natureza ou sintetizadas pelo Homem. Estes são compostos orgânicos, da família das cetonas, e apresentam grande interesse químico e farmacológico devido às suas atividades biológicas. De seguida faz-se uma breve apresentação das chalconas.

2.1.1.1. Constituição química

Quimicamente³ as chalconas são compostos fenólicos que apresentam, como estrutura fundamental, dois anéis aromáticos (A e B, Figura 2) ligados por um fragmento enona (C, Figura 2) de três carbonos (uma ligação dupla entre átomos de carbono e um grupo funcional cetona - carbonilo), ou seja, são cetonas α,β - insaturadas, em que um anel aromático (anel A, Figura 2) está diretamente ligado ao grupo carbonilo (C=O, Figura 2) e o outro (anel B, Figura 2) ligado ao carbono β .⁴

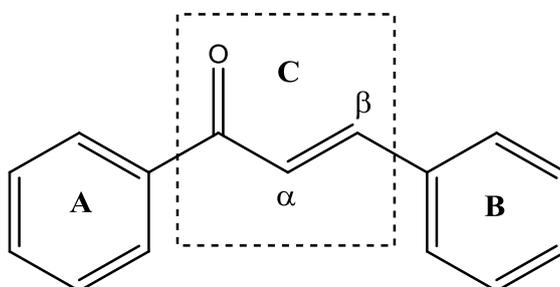


Figura 2 - Estrutura fundamental das chalconas

Esta molécula possui dois estereoisómeros cis e trans (Figura 3). No entanto, estudos⁴ demonstraram que, em extratos vegetais, existe em maior quantidade o isómero trans, uma vez que este é considerado quimicamente mais estável.

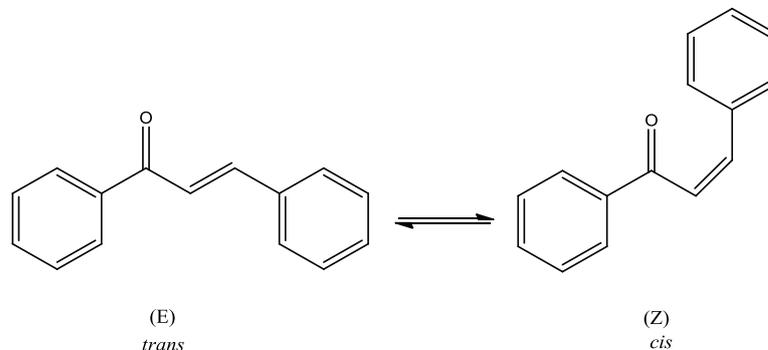


Figura 3 - Estereoisómeros de chalconas (exemplo apresentado – benzalacetofenona)

As chalconas podem ser obtidas através da reação de condensação de Claisen-Schmidt entre cetonas e aldeídos aromáticos.⁴ A enorme gama de atividades das chalconas é em parte atribuída às inúmeras possibilidades de substituições nos seus anéis aromáticos (Figura 4), uma vez que a metodologia de síntese possibilita a obtenção de uma grande variedade de compostos, pois existem inúmeros cetonas e aldeídos aromáticos comerciais que podem ser combinados, fornecendo a variedade estrutural pretendida.

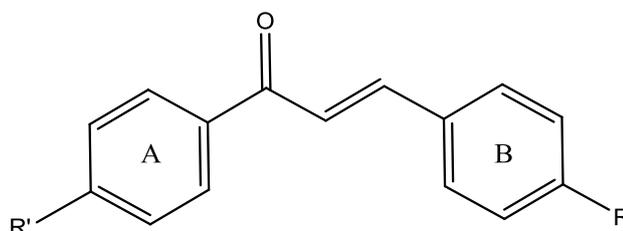


Figura 4 - Fórmula estrutural básica das chalconas (R e R' grupos substituintes)

Biologicamente⁴ as chalconas também podem ser definidas como uma classe de compostos pertencentes à família das fitoalexinas. As fitoalexinas são substâncias resultantes de reações químicas celulares desenvolvidas pelas plantas em resposta a diversos impactos ambientais, incluindo ataques de microorganismos e insetos, radiação ultravioleta, temperatura e humidade. Segundo Ávila⁵, os vegetais desenvolvem mecanismos de defesa contra agentes, como vírus, bactérias, etc, produzindo toxinas (as fitoalexinas) que criam resistência às infeções.

As chalconas podem ser encontradas, na natureza nos vegetais, principalmente nas pétalas das flores, onde tem um importante papel na polinização das plantas, pois a sua cor amarela atrai insetos e pássaros que assim, polinizam outras plantas. Podem ser encontradas também em caules, raízes, folhas, frutos e sementes.⁴

2.1.1.2. Aplicações

Na indústria⁶, as chalconas, possuem aplicações tais como fotoestabilizadores de polímeros, importante na composição de placas de circuito em multicamadas, na utilização geral como filtro solar em loções bronzeadoras, em fotografia a cores, em resinas sensíveis à irradiação e em células coletoras de energia solar.

Devido à facilidade de síntese de chalconas e da sua versatilidade em atividades biológicas, elas são importantes intermediários para a síntese de novos fármacos. Assim, sinteticamente podem ser precursoras de pirazóis, os quais são compostos aromáticos com três átomos de carbono e dois de nitrogénio nas posições 1 e 2 do anel. Estes compostos, tal como as chalconas, apresentam atividades biológicas e farmacológicas muito exploradas, como anticancerígena, antiviral e antibacteriana.⁷

O poder adoçante que algumas chalconas proporcionam tem sido explorado industrialmente. A chalcona Glicirrizina, por exemplo, é comercialmente utilizada como aditivo alimentar no Japão.³

2.1.1.3. Exemplos de Chalconas

As chalconas com substituição de hidrogénios por metoxilos (OCH₃) num dos anéis aromáticos são descritas, na literatura^{4,8}, como potenciais agentes anticancerígenos, anti-inflamatórios, antidiabéticos e inibidores da enzima β -lactamase (Figuras 5 a 8).

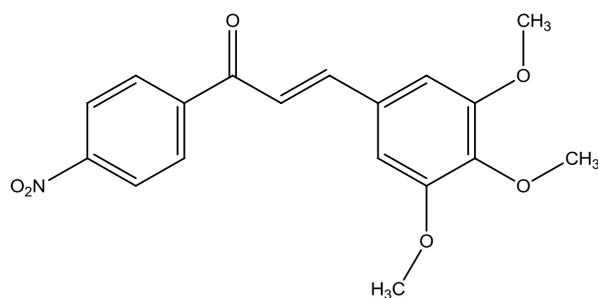


Figura 5 - Fórmula de estrutura de chalcona com propriedade anticancerígena

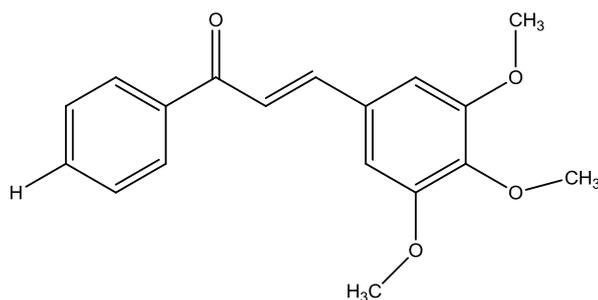


Figura 6 - Fórmula de estrutura de chalcona com propriedade anti-inflamatória

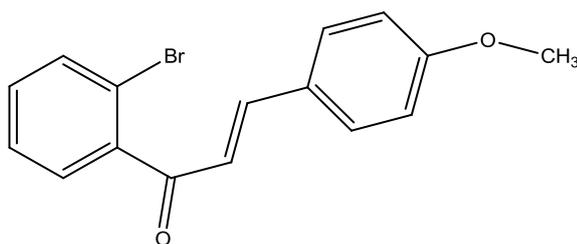
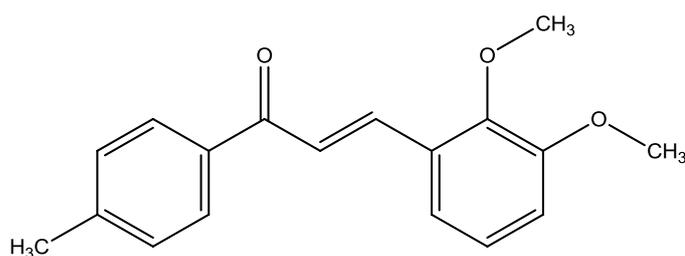


Figura 7 - Fórmula de estrutura de chalcona com propriedade antidiabética

Figura 8 - Fórmula de estrutura de chalcona com propriedade inibidora da enzima β -lactamase

2.1.1.4. Síntese de Chalconas

A síntese^{4,8} das chalconas pode ser feita seguindo diferentes tipos de reação, porém, o método mais utilizado é a condensação de Claisen-Schmidt entre cetonas e aldeídos aromáticos, na presença de catalisadores básicos ou ácidos (Figura 9).

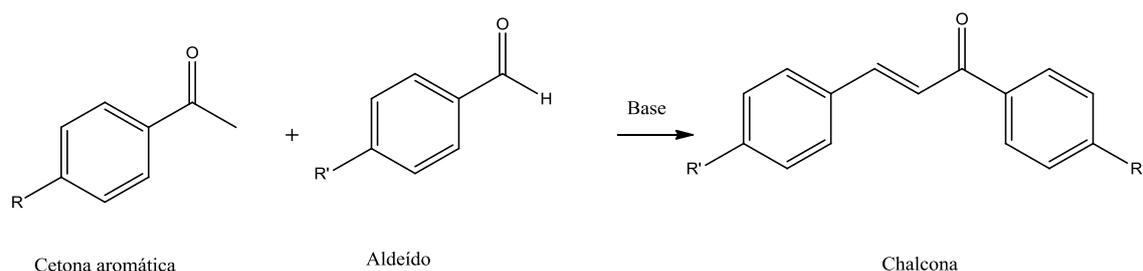


Figura 9 - Esquema geral de síntese de chalconas

Este tipo de reação normalmente ocorre à temperatura de 50°C⁸, no entanto, surge na literatura⁷ temperaturas de reação na ordem dos 25°C (temperatura ambiente). Requer a presença de uma base catalítica, por exemplo, hidróxidos alcalinos.⁸ No entanto, estudos³ revelam um desenvolvimento de novos catalisadores (cloreto de bismuto III de baixa toxicidade – perigos para a saúde: H315 e H319) que aumentaram o rendimento reacional, assim como a adoção de técnicas de irradiação ultrassónica e de microondas permitindo uma otimização do processo.

Também pode ser utilizado o glicerol como solvente na síntese de chalconas.⁹ O glicerol é coproduto da obtenção do biodiesel, consistindo assim um processo biorenovável e de baixíssimo custo.

Como já foi referido, a enorme gama de atividades das chalconas é em parte atribuída às inúmeras possibilidades de substituições nos seus anéis aromáticos (R e R' apresentadas na Figura 4). Substituintes como grupos triazóis (compostos heterocíclicos aromáticos nitrogenados de cinco átomos, contendo um ou mais átomos de nitrogénio)¹⁰ podem possuir características interessantes na química destes compostos, uma vez que são polares e têm demonstrado uma gama de aplicações desde explosivos, agroquímicos e fármacos. Esta maior polaridade pode contribuir para uma melhor dissolução do composto em água sem o auxílio de solventes orgânicos mediadores, os quais habitualmente apresentam toxicidade.¹¹

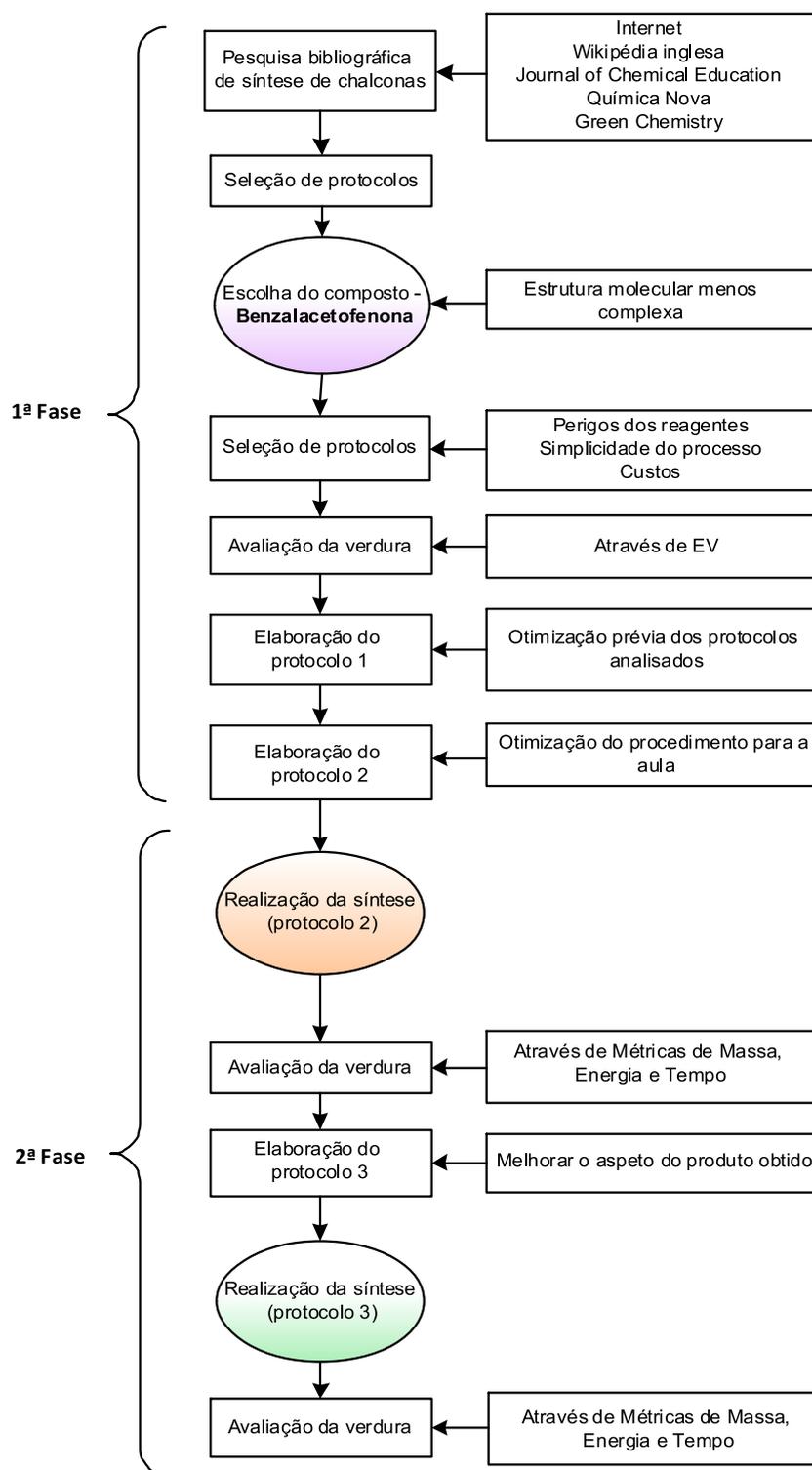
2.1.2. OBJETIVOS

Definiram-se como objetivos para este trabalho:

- ✓ Avaliar a veracidade de protocolos propostos na literatura utilizando a EV e métricas de massa, de energia e de tempo.
- ✓ Comparar as EV obtidas para as fases de reação, de isolamento do produto, de purificação e para o processo global nos vários protocolos.
- ✓ Elaborar um protocolo mais verde, a partir dos protocolos propostos na literatura.
- ✓ Otimizar a veracidade através de alterações ao protocolo elaborado.

2.1.3. METODOLOGIA

O trabalho experimental foi desenvolvido em duas fases. O diagrama seguinte (Esquema 4) esquematiza a metodologia seguida.



Esquema 4 - Diagrama que ilustra a metodologia seguida

A descrição da metodologia vai ser efetuada por duas fases: 1ª fase – Otimização dos protocolos e 2ª fase - Realização e otimização da síntese.

2.1.3.1. 1ª Fase: Otimização dos protocolos

A descrição da 1ª fase vai ser efetuada por duas etapas: 1ª etapa – Seleção e avaliação prévia dos protocolos e 2ª etapa – Elaboração do protocolo a realizar.

Seleção e avaliação prévia dos protocolos (1ª etapa)

Numa primeira etapa foi realizada uma pesquisa bibliográfica, com objetivo de procurar protocolos apropriados à síntese de chalconas, no índice das revistas no Journal of Chemical Education, Química Nova, Green Chemistry e ainda na Wikipédia inglesa. Para a síntese de chalconas, foram encontrados diversos artigos, que foram devidamente analisados. Tendo em conta o nível de ensino alvo (secundário do ensino profissional) foi escolhida, benzalacetofenona, como composto a sintetizar, devido à menor complexidade da estrutura molecular.

Procedeu-se à seleção de protocolos num total de quatro: Faculdade Federal de Pelotas, A¹²; Organic Syntheses, B¹³, Journal of Chemical Education, C¹⁴, e Green Chemistry, D¹⁵, sendo que A, B, C e D representam os respetivos protocolos. Esta seleção teve por base os perigos dos reagentes (obtidos a partir dos SDS recolhidos da base de dados da Sigma Aldrich¹⁶); a simplicidade do processo e os custos envolvidos.

O protocolo D tinha interesse à priori pelo facto de a reação ocorrer na ausência de solvente, o que favorece a verdura do processo, reduzindo o valor de MI. No entanto, pela análise do respetivo protocolo, constatou-se um baixo rendimento devido à existência de reações secundárias¹⁵. Como tal não se realizou a avaliação da verdura deste protocolo.

Para os protocolos de A a C foi feita a avaliação considerando separadamente as fases de reação (R), isolamento (I) e purificação (Pu) do produto, assim como o processo global de síntese (G). As EV usadas apresentam dimensões diferentes pois envolvem operações de diferente natureza quanto aos princípios da Química Verde. As EV referentes à reação química e ao processo global de síntese envolvem apenas dez princípios pelo que apresentam a dimensão de dez pontas. As fases de isolamento e purificação do produto apresentam uma EV com apenas seis pontas, pois como não envolvem reações químicas, não se aplicam os princípios P2 (economia atómica), P3 (sínteses menos perigosas), P8 (redução de derivatizações) e P9 (catalisadores).^{17,18}

As EV foram elaboradas considerando a água como um coproduto. Para o cálculo das EV foi usada a folha de cálculo, Excel, para a EV de 10 pontas¹⁹ (reação e processo global de síntese) e de 6 pontas²⁰ (isolamento e purificação do produto).

Na Tabela 3 apresenta-se o resumo dos três protocolos selecionados e avaliados com a EV, onde constam as quantidades utilizadas de reagentes estequiométricos, solventes e substâncias auxiliares, condições energéticas e outras características importantes do protocolo para cada fase (reação, isolamento e purificação), com indicação do respetivo procedimento (R_i, I_i, Pu_i). O protocolo B apresenta duas opções B1 e B2 conforme é realizada purificação ou não respetivamente.

Os protocolos apresentam procedimentos diferentes para as fases de reação (R1 - R3) e de isolamento (I1 – I3) e dois para a fase de purificação (Pu1 – Pu2).

Tabela 3 - Resumo dos protocolos recolhidos

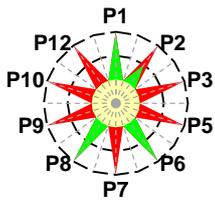
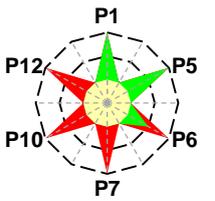
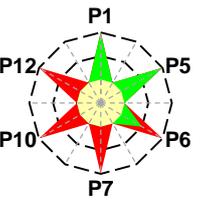
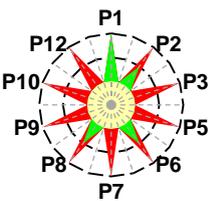
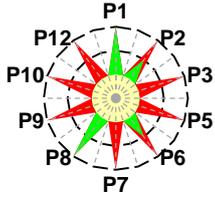
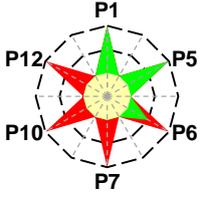
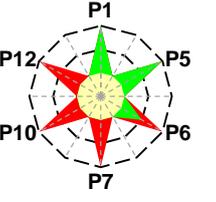
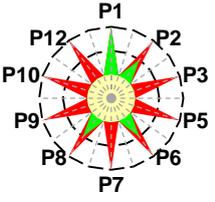
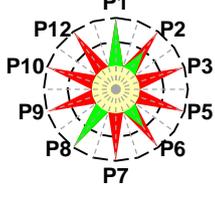
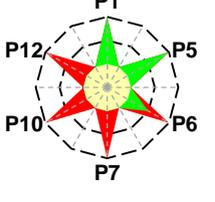
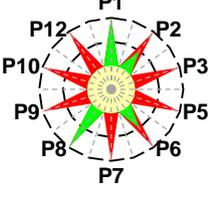
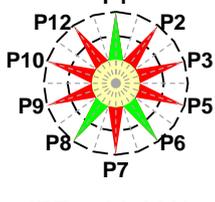
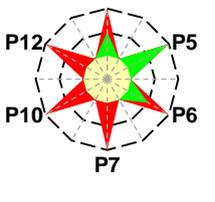
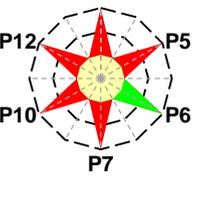
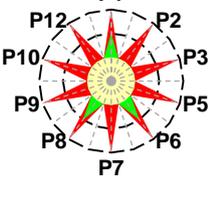
<p>Protocolo A¹² Reação (R₁): equação 1; NaOH (6 mmol); acetofenona (5 mmol); benzaldeído (5 mmol) (escala reduzida), agitação à temperatura ambiente durante 4 h. Solventes: água/etanol (1:1,5) (3 ml) Isolamento (I₁): arrefecimento (banho de gelo). Filtração (sucção), lavagem com água Purificação (Pu₁): recristalização (etanol a quente)</p>
<p>Protocolo B1¹³ Reação (R₂): equação 1; NaOH (5,5 mol); acetofenona (4,3 mol); benzaldeído (4,3 mol) (escala aumentada), com arrefecimento (banho de gelo), agitação à temperatura ambiente durante 2-3 horas, arrefecimento durante 10 h (banho de gelo). Solventes: água/etanol (108,9 mol: 21,7 mol) Isolamento (I₂): centrifugação ou filtração (sucção), lavagem com etanol arrefecido. Purificação (Pu₁): ≡ Pr A</p>
<p>Protocolo B2¹³ Reação (R₂): ≡ Pr B1 Solventes: ≡ Pr B1 Isolamento (I₂): ≡ Pr B1 Purificação: sem purificação</p>
<p>Protocolo C¹⁴ Reação (R₃): equação 1; NaOH (aq) 50% (1,0 ml); acetofenona (1,20 mmol); benzaldeído (0,99 mmol) com 21% de excesso de acetofenona (escala reduzida), agitação à temperatura ambiente durante alguns minutos. Solvente: etanol/água arrefecida a 0°C (1 ml: 2ml) Isolamento (I₃): adição de água arrefecida, filtração (sucção), lavagem com água arrefecida. Purificação (Pu₃): recristalização (metanol).</p>

Nota: Pr – Protocolo; ≡ Idêntico a

Para todos os protocolos identificaram-se os perigos das substâncias envolvidas e construíram-se as EV parcelizadas entre as diversas fases reação (R_i), Isolamento (I_i) e purificação (P_i), onde i refere-se a procedimentos diferentes

embora, em alguns casos, apresentem a mesma EV (Tabela 4) (os dados necessários para a construção das EV encontram-se em ²¹).

Tabela 4 - Comparação entre as EV obtidas para as fases de reação, de isolamento do produto, de purificação e para o processo global nos vários protocolos

Pr	Fases			Global
	Reação	Isolamento	Purificação	
A	R ₁	I ₁	Pu ₁	G ₁
				
	IPE = 35,00% 😊	IPE = 41,67% 😊	IPE = 41,67% 😊	IPE = 25,00%
	R ₂	I ₂	Pu ₁	G ₂
				
IPE = 30,00%	IPE = 41,67% 😊	IPE = 41,67% 😊	IPE = 25,00%	
B2	R ₂	I ₂	Sem purificação	G ₃
			Sem purificação	
	IPE = 30,00%	IPE = 41,67% 😊		IPE = 30,00% 😊
	R ₃	I ₃	Pu ₂	G ₄
				
IPE = 30,00%	IPE = 33,33%	IPE = 16,67%	IPE = 15,00%	

Nota: Pr – Protocolo; R – Reação; I – Isolamento do produto; Pu – Purificação; G – Global; R_i, I_i, Pu_i e G_i correspondem aos diferentes procedimentos encontrados para a reação, isolamento, purificação e processo global, respetivamente; 😊 - Protocolo mais verde

A construção e análise das EV permitem tirar conclusões relativamente à verdura nas fases de reação, isolamento do produto, purificação e ainda para o processo global de cada síntese. Permite ainda identificar os fatores que influenciam a verdura. Estas conclusões são discutidas de seguida para cada uma das fases.

Reação

Para a fase da reação, as EV dos protocolos B1, B2 e C apresentam o mesmo valor de IPE (IPE = 30,00%, Tabela 4) e a EV do protocolo A apresenta o maior valor (IPE = 35,00%, Tabela 4). Nos quatro protocolos, as EV apresentam pontuação máxima nos princípios P1 e P8 porque os resíduos formados (P1) não apresentam perigos para a saúde humana e ambiente e não existem derivatizações, existindo apenas uma etapa (P8). Apresentam ainda pontuação mínima nos princípios P3, P5, P7, P9, P10 e P12 porque é utilizada a substância auxiliar NaOH (H314) que apresenta perigo elevado para a saúde humana e ambiente (P3 e P5) sendo, a mesma substância utilizada como catalisador (P9); não existem substâncias renováveis nem degradáveis (P7 e P10) e é utilizado como solvente/substância auxiliar o etanol (H225), que apresenta um perigo elevado de acidente químico (P12). As EV diferem nos princípios P2 e P6. Nos protocolos A, B1 e B2 o princípio P2 apresenta a pontuação 2 porque é formado um coproduto (água) enquanto que, no protocolo C a pontuação, deste princípio, é diminuída para 1 devido à formação de um coproduto (água) e à utilização de excesso (>10%) de acetofenona. Relativamente ao princípio P6, os protocolos A e C apresentam a pontuação máxima porque a reação é realizada a pressão e temperatura ambientais, e, nos protocolos B1 e B2 a pontuação é diminuída para 2 porque a reação é efetuada com arrefecimento.

Isolamento

Os protocolos A, B1 e B2 apresentam o mesmo valor de IPE para a fase de isolamento (IPE = 41,67%, Tabela 4) enquanto o protocolo C apresenta um valor inferior de IPE (IPE = 33,33%, Tabela 4). Todos apresentam a pontuação mínima nos princípios P7, P10 e P12 porque não são utilizadas substâncias renováveis (P7) nem degradáveis (P10) e porque é utilizado etanol (H225) que apresenta um perigo elevado de acidente químico (P12). Apresentam, ainda, pontuação máxima no

princípio P5 porque os solventes utilizados (água e etanol) não apresentam perigos para a saúde humana e ambiente e pontuação 2, no princípio P6, porque existe arrefecimento dos solventes utilizados. Os protocolos A, B1 e B2 apresentam pontuação máxima no princípio P1 porque os resíduos que se formam (água, solução diluída de NaOH e etanol) não apresentam perigos para a saúde humana e ambiente e o protocolo C apresenta a pontuação 2 devido ao excesso utilizado de acetofenona (H302; H319), que apresenta perigos moderados para a saúde humana e ambiente.

Purificação

Os protocolos A e B1 apresentam a mesma verdura na fase de purificação (IPE = 41,67%, Tabela 4) sendo superior à verdura do protocolo C (IPE = 16,67%, Tabela 4). A diferença de valores, nos três protocolos, encontra-se nos princípios P1, P5 e P6. O protocolo C apresenta a pontuação mínima no princípio P1 devido ao resíduo formado metanol (H225; H301; H311; H331; H370) que apresenta perigos elevados para a saúde humana e ambiente. Nos restantes protocolos a pontuação deste princípio (P1) é máxima pois não são formados resíduos com perigos para a saúde humana e ambiente. O protocolo C apresenta a pontuação mínima no P5 devido à utilização de metanol (H225; H301; H311; H331; H370) que apresenta um elevado perigo para a saúde humana, ambiente e acidente químico, enquanto que nos protocolos A e B1 não se utilizam solventes/substâncias auxiliares com perigos para a saúde humana e ambiente, pelo que a pontuação, deste princípio, é máxima. No protocolo C, o princípio P6 tem pontuação máxima pois a purificação é efetuada a pressão e temperatura ambientais. A pontuação 2 no P6, nos protocolos A e B1, é devido ao aquecimento do etanol. Os princípios P7, P10 e P12 apresentam a pontuação mínima, em todos os protocolos, devido a não serem utilizadas substâncias renováveis (P7) e degradáveis (P10) e devido ao etanol (H225) e metanol (H225; H301; H311; H331; H370) que apresentam perigos elevados de acidente químico (P12).

Global

Através da análise das EV Globais (Tabela 4) pode concluir-se que o protocolo B2 apresenta uma maior verdura, pois apresenta um valor maior de IPE para a EV global. A diferença nos valores de IPE, para as três EV globais nos protocolos A, B1

e B2 deve-se ao princípio P8 pois, não havendo purificação, o princípio é aumentado para 3 (por haver apenas uma etapa). As restantes EV globais apresentam uma pontuação de 2 no princípio P8, pois são consideradas duas etapas (o produto é isolado na fase de isolamento e após a purificação). A maior redução de valor de IPE, no protocolo C, deve-se à pontuação mais baixa dos princípios P1 e P2 devido à formação de resíduos (metanol) com perigo elevado para a saúde e ambiente (P1) e à utilização de excesso de acetofenona superior a 10% (P2).

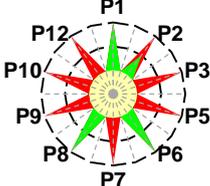
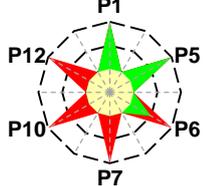
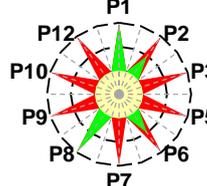
A pontuação de cada princípio na EV global dos protocolos A, B1, B2 e C corresponde à pontuação mínima das EV parcelares (reação, isolamento e purificação) exceto para o princípio P8 como já foi referido.

Elaboração do protocolo a realizar (2ª etapa)

Otimização

Após comparação dos resultados das avaliações para os protocolos encontrados na literatura (Tabela 4), as EV para as fases de reação, isolamento e purificação foram combinadas, de acordo com a metodologia descrita em¹⁸, de modo a obter uma nova estrela global, possivelmente mais verde. Obteve-se a otimização (Tabela 5) com a EV global mais verde (IPE = 30,00%), resultado da combinação entre a EV da reação R1, protocolo A, com a EV da fase isolamento I1 ou I2, protocolos A, B1 e B2 respetivamente e sem purificação (protocolo B2).

Tabela 5 - EV global obtida por combinação das EV das diversas fases da Tabela 3.

Fases			Global
Reação	Isolamento	Purificação	
<p>R₁</p>  <p>IPE = 35,00% 😊</p>	<p>I₁ ou I₂</p>  <p>IPE = 41,67% 😊</p>	<p>Sem purificação</p>	<p>G₅</p>  <p>IPE = 30,00% 😊</p>

A EV global resultante da otimização (Tabela 5) foi comparada com as EV globais dos protocolos (Tabela 4) para confirmar que foi encontrada alternativa mais verde. Esta EV apresenta valor de IPE superior ao das EV globais dos protocolos A, B1 e C e igual no protocolo B2. Isto deve-se à não existência de purificação.

Com base na optimização realizada com as EV (Tabela 5) tomaram-se decisões para a elaboração do protocolo a realizar experimentalmente. Escolheu-se o isolamento I1, protocolo A, porque o tempo de isolamento é menor e apenas utiliza a água como solvente. Foi assim elaborado o protocolo 1 (Anexo I).

Tendo em conta que o protocolo 1 é para ser implementado no secundário (aulas de 100 minutos), houve necessidade de proceder-se à redução do tempo de reação. Esta alteração deu origem ao protocolo 2A (Anexo II) para a síntese da benzalacetofenona. Este protocolo é a replicação do protocolo A mas com diminuição do tempo de reação¹⁴, utilização de excesso de benzaldeído (tendo por base um protocolo experimental relativo à síntese da dibenzilacetona²²) e diminuição na proporção de etanol em relação à água para 1:1. Estas alterações foram efetuadas após cruzamento de informação obtida por pesquisa e não tiveram qualquer influência na verdura do protocolo.

2.1.3.2. 2ª Fase: Realização e otimização da síntese

A síntese da benzalacetofenona pode representar-se pela equação química apresentada na Figura 10. O composto 1,3-Difenil-2-propen-1-ona (benzalacetofenona) (Figura 10, **3**) foi obtido por reação de condensação entre o benzaldeído (Figura 10, **1**) e a acetofenona (Figura 10, **2**).

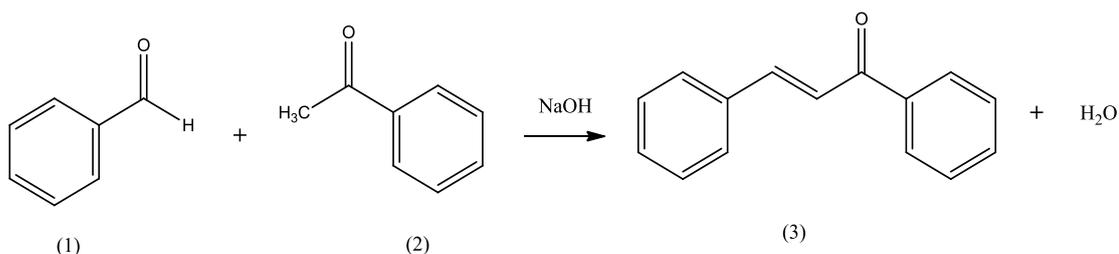
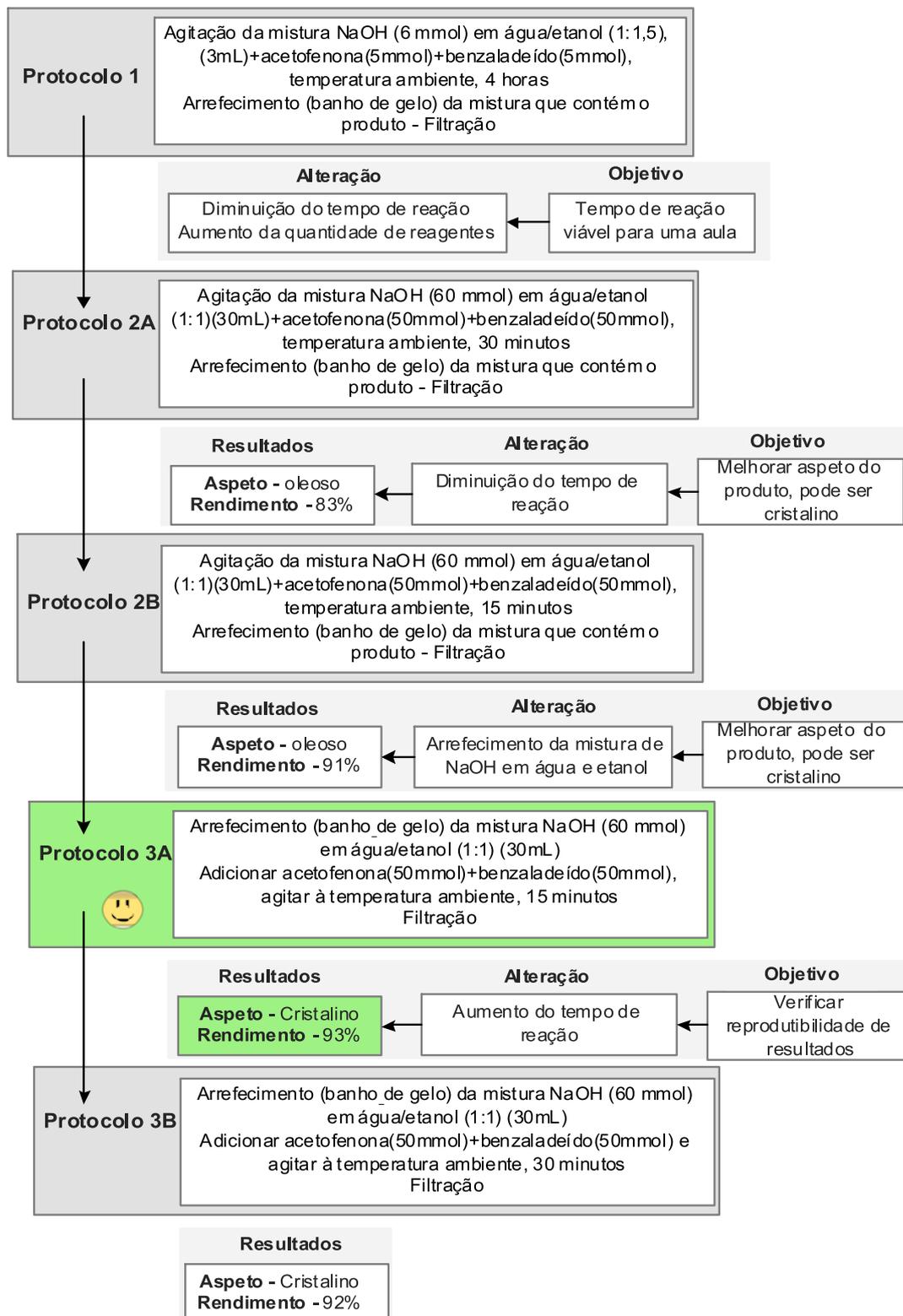


Figura 10 – Equação 1: síntese do 1,3-difenil-2-propen-1-ona (benzalacetofenona)

O trabalho experimental desenvolveu-se de acordo com o diagrama apresentado no Esquema 5.



Esquema 5 - Diagrama que ilustra as alterações realizadas nos protocolos com objetivo de melhorar o rendimento.



Protocolo otimizado.

Protocolo 1 (Esquema 5)

O protocolo 1 não foi implementado devido ao tempo de reação ser excessivo para uma aula no ensino secundário.

Realizaram-se experimentalmente os protocolos 2A, 3B, 3A e 3B (Esquema 5). Para cada protocolo realizaram-se 3 ensaios, controlou-se a temperatura durante todo o processo e mediu-se a energia utilizada com um analisador de potência, de bancada, Peaktech 2510.

Protocolo 2A (Esquema 5)

Dissolveu-se 60 mmol de NaOH em 30 mL de água/etanol (1:1) à temperatura ambiente. Adicionou-se 5,1 mL (50.0 mmol que corresponde a um excesso de 0.5%²²) de benzaldeído e 5.8 mL (49.7 mmol) de acetofenona. A mistura permaneceu sob agitação, à temperatura ambiente, durante 30 minutos. A mistura foi arrefecida num banho de gelo durante 5 minutos. O produto foi filtrado por sucção num funil de Buchner e lavado com 50 mL de água destilada. O sólido obtido foi deixado a secar durante uma semana num exsiccador, sobre sulfato de cálcio anidro, e mediu-se a sua massa até que a variação da mesma entre as medições foi menor que 1%. O produto obtido apresentava um aspeto oleoso.

Protocolo 2B (Esquema 5)

Para melhorar o aspeto do produto repetiu-se o protocolo 2A para o tempo de reação de 15 minutos. Esta alteração deu origem ao protocolo 2B (Anexo III). O produto obtido continuou a apresentar-se oleoso.

Protocolo 3A (Esquema 5)

Foi introduzida nova alteração no protocolo 2B, arrefecimento da mistura de NaOH em água e etanol antes da adição dos reagentes estequiométricos. Esta alteração deu origem ao protocolo 3A (Anexo IV). O produto obtido apresentava aspeto cristalino.

Protocolo 3B (Esquema 5)

Repetiu-se o protocolo 3A para o tempo de reação de 30 minutos para verificar se seria possível aumentar o rendimento. Esta alteração, no tempo de reação, deu origem ao protocolo 3B (Anexo V).

Na Tabela 6 apresentam-se os resumos dos protocolos 1, 2A, 2B, 3A e 3B elaborados.

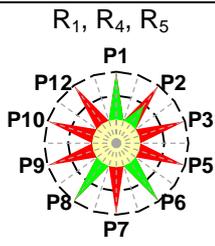
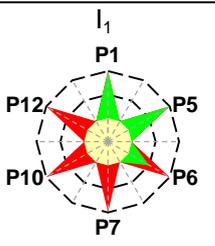
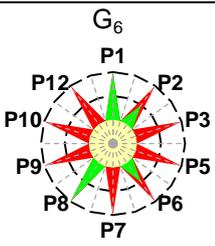
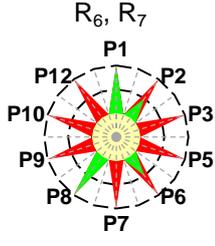
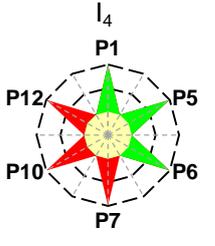
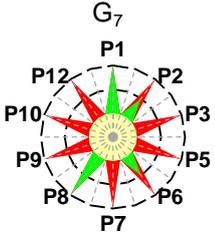
Tabela 6 - Resumo dos protocolos 1, 2A, 2B, 3A e 3B elaborados

<p>Protocolo 1 Reação (R₁): equação 1; NaOH (6 mmol); acetofenona (5 mmol); benzaldeído (5 mmol) (proporções estequiométricas), agitação à temperatura ambiente durante 4 h. Solventes: água/etanol (1:1,5) (3 ml) Isolamento (I₁): arrefecimento (banho de gelo). Filtração (sucção), lavagem com água Purificação: sem purificação</p>
<p>Protocolo 2A Reação (R₄): Equação (1), NaOH (60 mmol): acetofenona (50,0 mmol): benzaldeído (50,2 mmol) com 0,5% de excesso de benzaldeído (escala aumentada), agitação à temperatura ambiente durante 30 minutos. Solventes: água/etanol (1:1) (30 ml) Isolamento (I₁): arrefecimento (banho de gelo) durante 5 minutos. Filtração (sucção), lavagem com água Purificação: sem purificação</p>
<p>Protocolo 2B Reação (R₅): Equação (1), NaOH (60 mmol): acetofenona (50,0 mmol): benzaldeído (50,2 mmol) com 0,5% de excesso de benzaldeído (escala aumentada), agitação à temperatura ambiente durante 15 minutos. Solventes: água/etanol (1:1) (30 ml) Isolamento (I₁): arrefecimento (banho de gelo) durante 5 minutos. Filtração (sucção), lavagem com água Purificação: sem purificação</p>
<p>Protocolo 3A Reação (R₆): Equação (1), NaOH (60 mmol) (arrefecimento, num banho de gelo, da mistura de NaOH em água e etanol): acetofenona (50,0 mmol): benzaldeído (50,2 mmol) com 0,5% de excesso de benzaldeído (escala aumentada), agitação à temperatura ambiente durante 15 minutos Solventes: água/etanol (1:1) (30 ml) Isolamento (I₄): filtração (sucção), lavagem com água Purificação: sem purificação</p>
<p>Protocolo 3B Reação (R₇): Equação (1), NaOH (60 mmol) (arrefecimento, num banho de gelo, da mistura de NaOH em água e etanol): acetofenona (50,0 mmol): benzaldeído (50,2 mmol) com 0,5% de excesso de benzaldeído (escala aumentada), agitação à temperatura ambiente durante 30 minutos Solventes: água/etanol (1:1) (30 ml) Isolamento (I₄): filtração (sucção), lavagem com água Purificação: sem purificação</p>

Simultaneamente na elaboração de um novo protocolo efetuou-se a avaliação da verdura através da EV (dados necessários para a construção das EV encontram-se em Anexo I – Anexo V).

Na Tabela 7 apresentam-se as EV parcelizadas para as diversas fases, reação (R), Isolamento (I) e purificação (Pu), para os protocolos elaborados, 1, 2A, 2B, 3A e 3B.

Tabela 7 - Comparação entre as EV obtidas para as fases de reação, de isolamento do produto, de purificação e para o processo global nos protocolos 1, 2A, 2B, 3A e 3B.

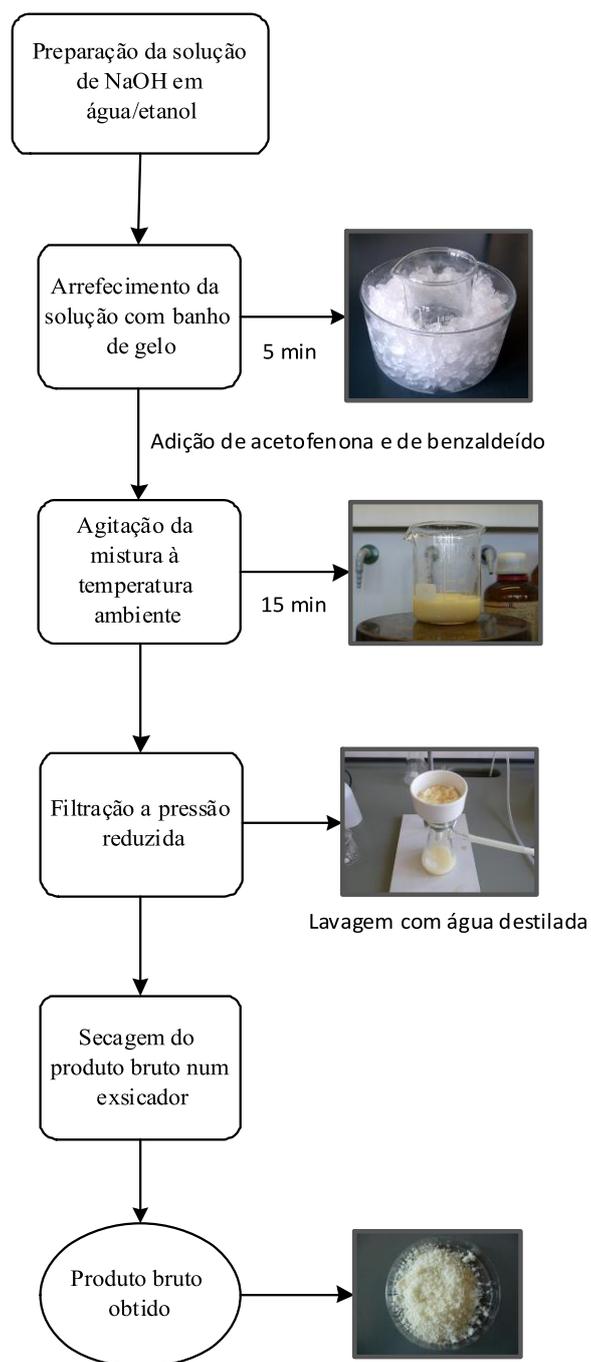
PR	Fases			Global
	Reação	Isolamento	Purificação	
1, 2A, 2B	R ₁ , R ₄ , R ₅  IPE = 35,00% 😊	I ₁  IPE = 41,67%	Sem purificação	G ₆  IPE = 30,00%
	R ₆ , R ₇  IPE = 30,00%	I ₄  IPE = 50,00% 😊	Sem purificação	G ₇  IPE = 30,00%

Nota: Pr – Protocolo; R – Reação; I – Isolamento do produto; Pu – Purificação; G – Global.

Os protocolos 3A e 3B apresentam menor verdura na fase de reação (R₆ e R₇, Tabela 7) e maior verdura na fase de isolamento (I₄, Tabela 7) mas a verdura global não é alterada (G₆ e G₇, Tabela 7). O que provocou esta alteração de verdura entre as fases de reação e isolamento foi que o arrefecimento passou a ocorrer na fase de reação e não na fase de isolamento.

Foram comparados os IPE destes protocolos com outros da literatura²³ onde o protocolo mais verde corresponde a um IPE de 25,00%.

No Esquema 6 apresenta-se o diagrama de realização experimental da síntese de benzalacetofenona utilizando o protocolo 3A (maior rendimento obtido, Anexo VI).

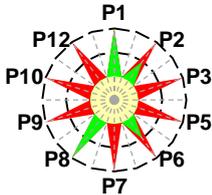


Esquema 6 - Diagrama de realização experimental da síntese de benzalacetofenona para o protocolo 3A

2.1.4. RESULTADOS EXPERIMENTAIS E DISCUSSÃO

Com base nos dados experimentais calcularam-se as métricas de massa, de energia e de tempo (Tabela 8). As métricas foram calculadas considerando a massa de água utilizada durante a reação e isolamento.

Tabela 8 – Métricas de Massa, de Energia e de Tempo para a síntese de benzalacetofenona

Métricas	Protocolo Pr2A	Protocolo Pr2B	Protocolo Pr3A	Protocolo Pr3B
	Tr = 30 min N = 3	Tr = 15 min N = 3	Tr = 15 min N = 3	Tr = 30 min N = 3
Estrela Verde (global)				
IPE (%)	30,00%			
Rendimento (%)	82,8 ± 2,0	90,8 ± 1,4	93,2 ± 1,1	91,6 ± 1,9
Fator E	10,2 ± 0,3	9,1 ± 0,2	8,8 ± 0,2	9,0 ± 0,1
Intensidade de Massa (MI)	11,2 ± 0,3	10,1 ± 0,2	9,8 ± 0,2	10,0 ± 0,1
Economia Atómica (AE) (%)	92,0	92,0	92,0	92,0
Intensidade de solventes (SI)	9,6 ± 0,2	8,8 ± 0,1	8,6 ± 0,1	8,7 ± 0,2
Eficiência de massa relativa (RME)	76,0 ± 1,8	83,4 ± 1,2	85,5 ± 1,0	84,1 ± 1,8
Eficiência do elemento Carbono (CEE) (%)	82,6 ± 2,0	90,6 ± 1,4	92,9 ± 1,1	91,4 ± 1,9
Intensidade de Energia (EI) (Wh/g)	1,54 ± 0,04	1,06 ± 0,02	1,03 ± 0,01	1,15 ± 0,16
Intensidade de Tempo (TI) (min/g)	4,08 ± 0,10	2,13 ± 0,03	2,07 ± 0,02	3,69 ± 0,08

Tr = Tempo de reação; N = Número de ensaios

Os resultados apresentados na Tabela 8 mostram rendimento mais elevado para o protocolo 3A, o que implica que as métricas de massa, Fator E e MI, sejam mais baixas e RME e CEE sejam as mais elevadas (o excesso de benzaldeído mantém-se constante em todos os protocolos, cerca de 0,5 %, e a massa dos solventes e NaOH também se mantêm constantes).

O protocolo 3A também apresenta os mais baixos valores para as métricas de tempo e energia atendendo que o tempo de reação é reduzido relativamente a 2A e 3B e inferior a 2B e porque o rendimento é mais elevado (sendo que as massas dos reagentes são semelhantes).

Na Tabela 9 apresentam-se os valores de SI nas fases de reação e workup. Os resultados obtidos apresentam-se nas Figuras 11 e 12.

Tabela 9 - Métricas de massa para os solventes nas fases de reação e workup

Passos	Métricas	Protocolo	Protocolo	Protocolo	Protocolo
		Pr2A	Pr2B	Pr3A	Pr3B
		Tr = 30 min N = 3	Tr = 15 min N = 3	Tr = 15 min N = 3	Tr = 30 min N = 3
Reação (RS)	SI(etanol)*	0,14 ± 0,00	0,12 ± 0,00	0,12 ± 0,00	0,12 ± 0,00
	SI(água)	0,18 ± 0,00	0,16 ± 0,00	0,16 ± 0,00	0,16 ± 0,00
Workup (WS)	SI(água)	9,33 ± 0,23	8,51 ± 0,13	8,29 ± 0,10	8,44 ± 0,17
SI	SI*	9,65 ± 0,23	8,79 ± 0,13	8,57 ± 0,10	8,72 ± 0,17

*SI = Intensidade de solventes; SI = SI(etanol)(RS) + SI(água)(RS) + SI(água)(WS)

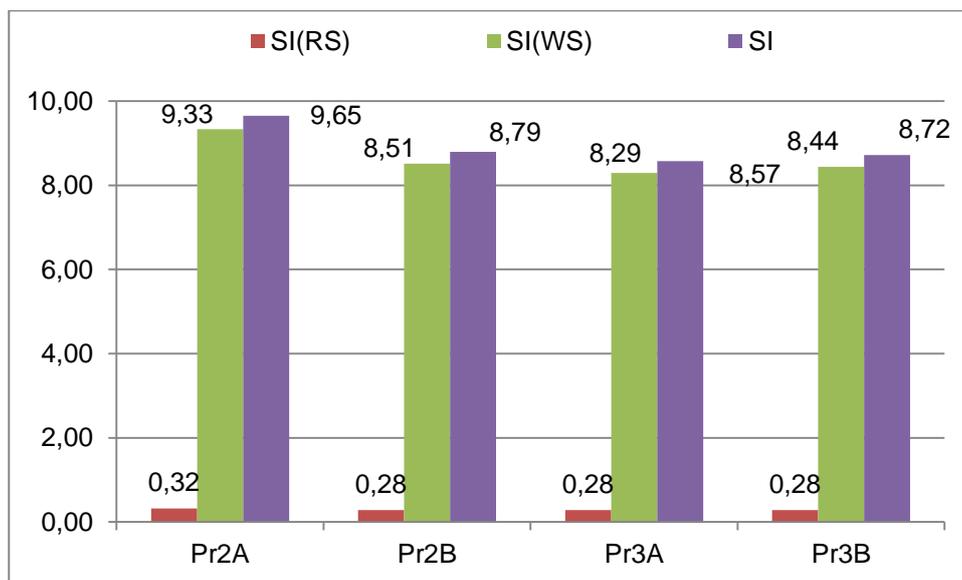


Figura 11 - Métrica SI parcelizada para as fases de reação e work up (SI = SI(RS) + SI(WS))

A Figura 11 indica que o valor de SI global é devido essencialmente à quantidade de solventes utilizada na fase de workup, SI(WS).

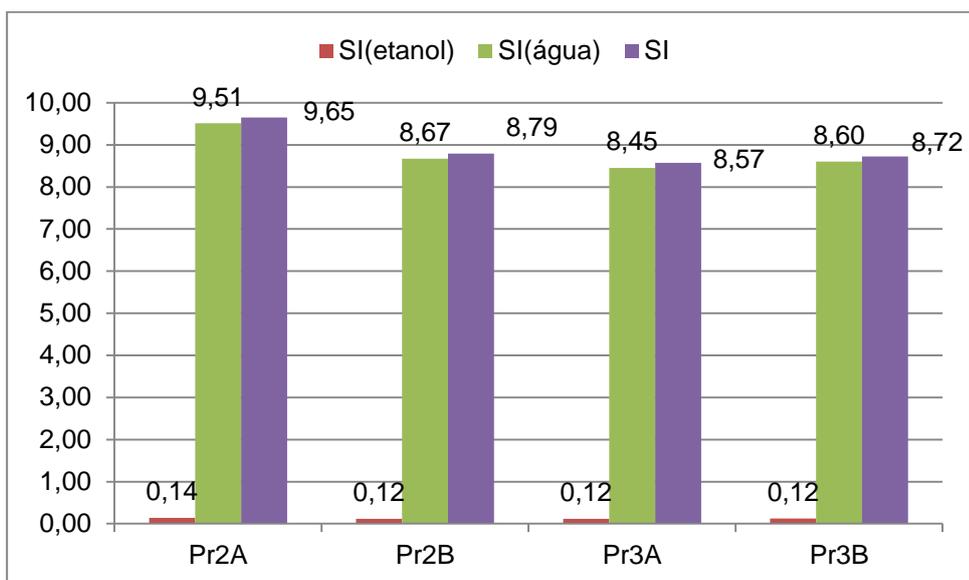


Figura 12 - Métrica SI parcelizada para cada solvente para os protocolos 2A, 2B, 3A e 3B ($SI = SI_{(etanol)} + SI_{(água)}$)

A Figura 12 indica que o valor de SI é devido essencialmente à quantidade de água utilizada, SI(água).

A métrica MI foi parcelizada entre as métricas SI e Reagl. Os resultados obtidos apresentam-se na Figura 13.

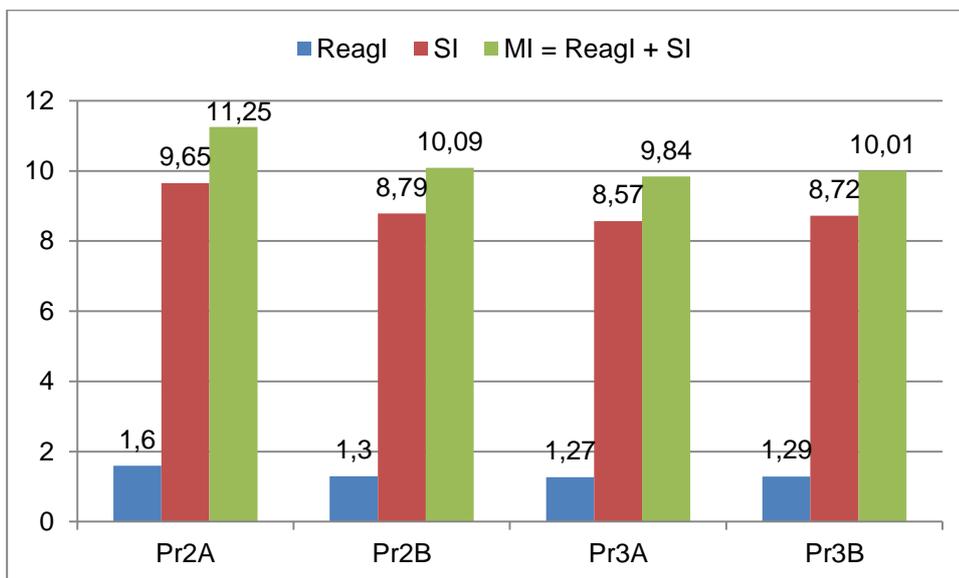


Figura 13 - Métricas parcelizadas para os reagentes (MI) para os protocolos 2A, 2B, 3A e 3B

A Figura 13 indica que os valores de MI são fortemente influenciados pela massa de solventes utilizada (SI), durante as fases de reação e workup.

2.1.5. CONCLUSÕES DA SÍNTESE DA BENZALACETOFENONA

Relativamente aos procedimentos propostos nos protocolos seleccionados na literatura (no total de três), verificou-se alguma diversidade nos tempos de reacção. A avaliação da verdura, pela EV, mostrou uma variação no IPE entre 30,00% e 35,00% para a fase de reacção, entre 33,33% e 41,67% para a fase de isolamento e entre 16,67% e 41,67% para a fase de purificação. A combinação das fases dá origem a uma variação no IPE, para o processo global, entre 15,00% e 30,00%.

Em dois protocolos a fase de isolamento contribuiu para a diminuição da verdura no processo global e noutro protocolo, não influenciou a verdura do processo global. A influência foi devida às condições de pressão e temperatura utilizadas assim como aos perigos que os solventes usados apresentam na fase de isolamento. A fase de purificação (quando prescrita) implicou sempre uma diminuição da verdura do processo global principalmente porque aumenta o número de vezes que o produto obtido é isolado (número de etapas) e também devido aos perigos que os solventes usados apresentam. Estes resultados permitem concluir que a avaliação prévia da verdura dos protocolos é um passo importante para a escolha dos protocolos a implementar, principalmente em contexto sala de aula.

A combinação das EV das fases de reacção, isolamento e purificação dos diversos protocolos, seleccionados e propostos na literatura, deu origem a uma optimização que culminou num protocolo mais verde. Esta optimização resultou do facto de não haver a fase de purificação, diminuindo deste modo o número de vezes que o produto obtido foi isolado. Estes resultados permitem concluir que a fase de workup (isolamento e purificação) influencia fortemente a verdura do processo global de síntese.

No que concerne à optimização da verdura através de alterações ao protocolo elaborado, conclui-se que a alteração introduzida no protocolo 2B (arrefecimento da solução de NaOH em água e etanol antes da reacção, protocolo 3A), diminuiu a verdura da EV na fase de reacção, aumentou na fase de isolamento, mas não alterou a verdura do processo global de síntese. O aumento de verdura também é notório nos valores das métricas de massa, de energia e tempo. Os valores de RME e CEE aumentaram e de MI e Fator E diminuíram devido ao aumento do rendimento. Os valores de EI e TI diminuíram devido à redução no tempo de reacção.

Os resultados obtidos na síntese da benzalacetofenona permitiu concluir que:

- o rendimento ficou otimizado com a temperatura da reação entre 23 – 25 °C. Se ultrapassar este valor o produto apresenta um aspeto oleoso. O controlo da temperatura da mistura antes e durante a reação é de todo importante para otimizar o aspeto do produto obtido e o rendimento. O arrefecimento da mistura antes da reação é importante para garantir que não ultrapasse os 25°C (devido à dissolução de NaOH em água ser bastante exotérmica). Também poderá acontecer (no caso da mistura se apresentar oleosa), ser vantajoso o arrefecimento da mistura após a reação para facilitar a precipitação do produto;

- o rendimento ficou otimizado para tempos de reação curtos. Isto é, o rendimento do processo foi maior para um tempo de reação de 15 minutos;

- a utilização simultânea da EV e das métricas de massa para avaliar a veracidade do processo mostrou não ser coerente. Por exemplo, a EV dos protocolos 2B e 3A referentes à fase de isolamento apresentam uma boa veracidade, no entanto, é nesta fase que o valor de SI (WS) aumenta tendo como consequência aumento do valor de MI. Isto aconteceu devido à elevada quantidade de água utilizada durante a lavagem do produto.

- a quantidade utilizada de solventes na fase de workup influencia fortemente a veracidade do processo global de síntese.

A partir dos resultados obtidos, conclui-se que a técnica utilizada é eficiente para a síntese proposta, obtendo-se bons rendimentos, além de utilizar reagentes de baixo custo e toxicidade, indo de encontro com os princípios da QV, podendo ser realizada em sala de aula com maior segurança.

2.2. BIODIESEL

2.2.1. INTRODUÇÃO

Nesta secção de trabalho dar-se-à destaque ao biodiesel que é um biocombustível, derivado de uma fonte de energia renovável, utilizado em motores ou para geração de outro tipo de energia, que possa substituir parcial ou totalmente o combustível de origem fóssil.

2.2.1.1. Constituição Química

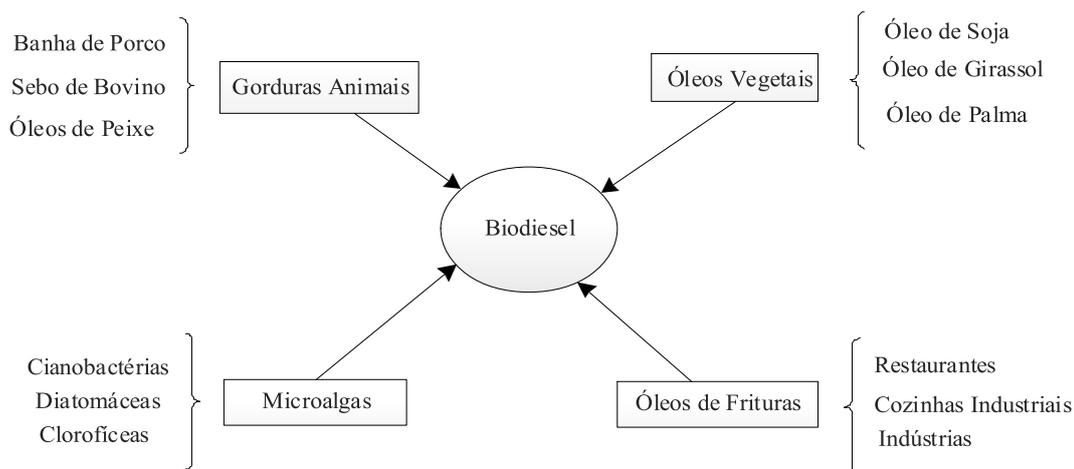
Quimicamente²⁴ o biodiesel é formado por ésteres alquilo de ácidos gordos de cadeia longa. Este biocombustível é obtido a partir da reação química de óleos ou gorduras, com um álcool na presença de um catalisador. Esta reação é conhecida por reação de transesterificação.

O biodiesel pode ser obtido a partir de óleos ou gorduras de origem vegetal ou animal. Estas são classificadas em substâncias hidrofóbicas (insolúveis em água) as quais podem estar na forma sólida, designando-se por gorduras, ou na forma líquida, designando-se de óleos.

Quimicamente²⁵ os óleos e gorduras animais e vegetais são, geralmente, moléculas de triglicéridos, as quais são constituídas por três ácidos gordos de cadeia longa ligados na forma de ésteres a uma molécula de glicerol.

Existe uma grande variedade de óleos vegetais, a partir dos quais se pode obter o biodiesel, a salientar: óleos de soja, girassol, palma, amêndoa, cevada²⁶, etc. Entre óleos e gorduras animais destacam-se óleos de peixes, banha de porco, sebo bovino²⁷, etc. O biodiesel também pode ser obtido a partir de óleos de fritura usados²⁴. Este processo tem diversas vantagens por ser de baixo custo e por envolver a reciclagem de resíduos, evitando assim o problema da deposição final destes óleos no meio ambiente. Estudos^{28,29} indicam que o biodiesel também pode ser obtido a partir de microalgas. Este processo também conduz vantagens uma vez que a colheita da biomassa pode ser realizada diariamente, devido ao seu tempo de geração de poucas horas.

O Esquema 7 apresenta alguns exemplos de matérias primas para a produção de biodiesel.



Esquema 7 - Matérias primas do biodiesel

2.2.1.2. Aplicações

O biodiesel apresenta características semelhantes ao óleo diesel. Este biocombustível pode ser utilizado puro ou em misturas com o combustível de origem fóssil, em proporções diferentes. Por exemplo, pode ser utilizada uma mistura de 2% de biodiesel e 98% de diesel. Esta mistura designa-se por B2^{30,31}. À mistura de 5% de biodiesel com 95% de diesel chama-se B5, e assim por diante.

É publicado, em 17 de Janeiro de 2012, no Diário da Republica o Decreto-Lei n.º 6/2012 de 17 de janeiro que estabelece os critérios de sustentabilidade de produção e utilização de biocombustíveis e de biolíquidos, os mecanismos de promoção de biocombustíveis nos transportes terrestres, e define os limites de incorporação obrigatória de biocombustíveis. Assim, é definido que a adição de biocombustível ao combustível rodoviário seja de: 5,0% em 2011 e 2012; 5,5% em 2013 e 2014; 7,5% em 2015 e 2016; 9,0% em 2017 e 2018 e 10% em 2019 e 2020.

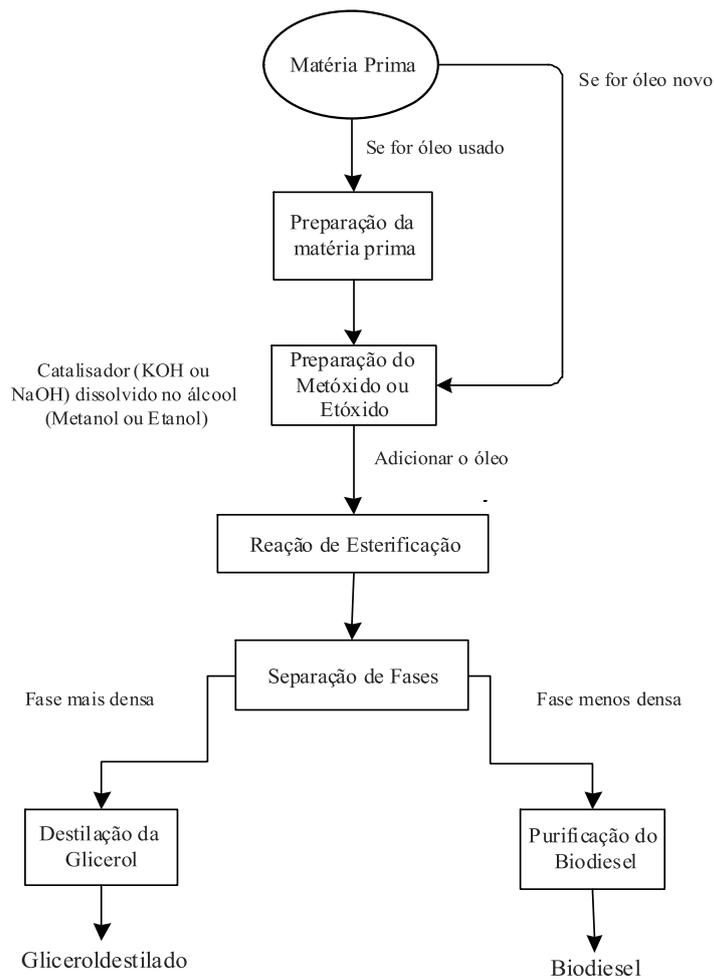
³²

2.2.1.3. Síntese do Biodiesel

Das várias metodologias descritas na literatura para obtenção do biodiesel, a transesterificação de óleos vegetais é o método de preferência, isto porque as características físicas dos ésteres de ácidos gordos obtidos são muito próximas das características do diesel.²⁶

O biodiesel pode ser obtido a partir de uma reação de transesterificação de óleos vegetais obtidos de sementes de soja, girassol ou ainda a partir de óleos alimentares usados. A reação do metanol com os triglicerídeos vai produzir ésteres metílicos, enquanto que a reação do etanol com os triglicerídeos vai produzir ésteres etílicos.

O processo de produção de biodiesel é apresentado no Esquema 8.



Esquema 8 - Etapas da produção do biodiesel

A transesterificação é o termo usado para descrever a reação orgânica onde um éster é transformado noutro éster por substituição do grupo alcoxi (Figura 14). Trata-se de uma reação com uma baixa constante de equilíbrio, deste modo a presença de um catalisador é essencial para acelerar esta conversão e aumentar o rendimento da reação.²⁶

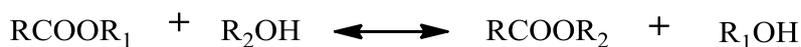


Figura 14 - Equação geral da reação de transesterificação

Na transesterificação de gorduras ou óleos, os triglicerídeos, na presença de um catalisador básico ou ácido, reagem com o álcool formando uma mistura de ésteres de ácidos gordos e glicerol. O glicerol produzido, como coproduto, apresenta um elevado valor comercial, podendo ser aproveitada na síntese de chalconas⁹, no fabrico de cosméticos, plastificantes e produtos de limpeza.^{31,33} Para uma transesterificação estequiometricamente completa é necessária uma proporção molar 3:1 de álcool por triglicerídeo²⁶. No entanto, para aumentar a taxa de conversão de reagentes em produtos é necessário um excesso de álcool, garantido um aumento do rendimento e uma melhor separação do éster e do glicerol^{26,31,34}. A transesterificação pode ser influenciada por diversos fatores, nomeadamente: tipo de catalisador, tipo de álcool (sendo preferível de baixo peso molecular, pois apresentam cadeia mais curta e reagem mais rapidamente com os triglicerídeos)²⁶, proporção molar entre o álcool e o óleo, temperatura e a presença de água nos reagentes²⁶. A utilização de etanol requer que este seja anidro e que o óleo apresente um baixo teor de água. A reação de transesterificação pode ser catalisada com uma base ou com um ácido. No entanto, a reação catalisada com base é mais eficiente e promove rendimentos elevados^{26,35}. A maioria dos processos descritos na literatura utiliza catalisadores básicos, sendo os mais usuais hidróxido de potássio (KOH) e hidróxido de sódio (NaOH).

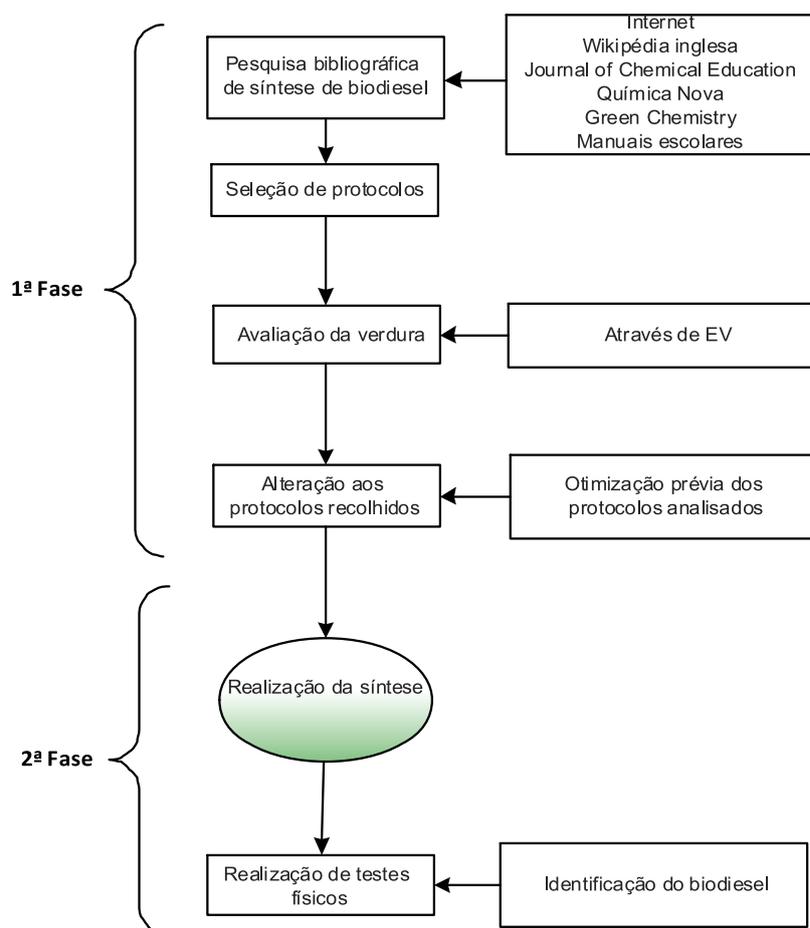
2.2.2. OBJETIVOS

Definiu-se como objetivo principal para esta atividade desenvolver um protocolo mais verde dos que são atualmente propostos nos manuais escolares. Para isso definiram-se como objetivos específicos:

- ✓ Avaliar a veracidade de protocolos propostos na literatura utilizando a EV.
- ✓ Comparar as EV obtidas para as fases de reação, de isolamento do produto, de purificação e para o processo global nos vários protocolos.
- ✓ Otimizar a veracidade dos procedimentos, dos protocolos recolhidos, substituindo o metanol pelo etanol.

2.2.3. METODOLOGIA

O trabalho experimental foi desenvolvido em duas fases. O diagrama seguinte (Esquema 9) esquematiza a metodologia seguida.



Esquema 9 - Diagrama que ilustra a metodologia seguida para a síntese do biodiesel

A descrição da metodologia vai ser efetuada por duas fases: 1ª fase – Otimização dos protocolos e 2ª fase - Realização da síntese.

2.2.3.1. 1ª Fase – Otimização dos protocolos

Numa primeira fase foi realizada uma pesquisa bibliográfica, com objetivo de procurar protocolos apropriados à síntese do biodiesel, no índice das revistas no Journal of Chemical Education, Química Nova, Green Chemistry e Wikipédia

inglesa e manuais escolares. Para a síntese biodiesel, foram encontrados diversos artigos, que foram devidamente analisados. Procedeu-se à seleção de protocolos num total de seis: Journal Chemical Education, A³⁶; Química Nova, B³⁷; Sociedade Brasileira de Química, C³⁸; outros sites, D³⁹; Química Nova, E⁴⁰; e manuais escolares, F⁴¹, sendo que A, B, C, D, E e F representam os respetivos protocolos. Os protocolos A, D e F incluíam a reação de síntese, isolamento e a purificação do composto obtido. Os protocolos D e F incluíam um procedimento prévio, a reação de síntese, isolamento e a purificação do composto obtido. Os protocolos B e C incluíam a reação de síntese e isolamento do produto obtido. Por esta razão foi feita a avaliação da verdura, utilizando a EV, separadamente para estas quatro fases (procedimento prévio, reação, isolamento e purificação) e para o processo global.

Para todos os protocolos foram identificados os perigos e construídas as EV para cada um. Comparou-se as EV obtidas para as fases de procedimento prévio, reação, isolamento do produto, purificação e para o processo global nos vários protocolos. Os resultados apresentam-se no catálogo digital de verdura.⁴²

A maioria dos protocolos (A, D, E e F) recolhidos da literatura utiliza a reação apresentada na Figura 15:

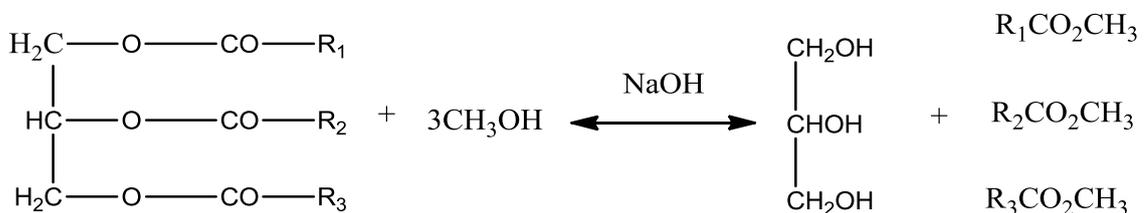


Figura 15 - Equação 1 - Síntese do biodiesel

Na Tabela 10 apresenta-se o resumo dos seis protocolos selecionados e avaliados com a EV, onde constam as quantidades utilizadas de reagentes estequiométricos, solventes e substâncias auxiliares, condições energéticas e outras características importantes do protocolo para cada fase (reação, isolamento e purificação), com indicação do respetivo procedimento (R_i, I_i, Pu_i).

Quase todos os protocolos apresentam procedimentos diferentes nas fases de reação e workup (A-F, Tabela 10). Os protocolos D e F apresentam o mesmo procedimento para a fase de purificação.

Tabela 10 - Resumo dos protocolos recolhidos para a síntese do biodiesel

Protocolo A³⁶
<p>Reação (R₁): Equação 1, óleo vegetal (11,76 mL): NaOH (1% m/m em relação à massa de óleo) em metanol (2,78 mL – 6 metanol:1 óleo), agitação à temperatura de refluxo (65°C) durante 10 min.</p> <p>Isolamento (I₁): Centrifugação.</p> <p>Purificação (Pu₁): Evaporação no evaporador rotativo.</p>
Protocolo B³⁷
<p>Reação (R₂): óleo vegetal (3 L) aquecido a 45°C num banho termostático a 50°C com agitação; NaOH (15 g) em Etanol (1,5 L), agitação durante 5 minutos.</p> <p>Isolamento (I₂): Adição de 600 g de glicerol e posterior decantação. Lavagem com solução contendo 1,5 L de água destilada a 90°C e 0,5% de HCl concentrado. Decantação. Adição de sulfato de sódio anidro. Filtração em vácuo.</p>
Protocolo C³⁸
<p>Reação (R₃): óleo vegetal (120 mL); KOH (5 g) em Etanol (100 mL), agitação à temperatura ambiente durante 30 min.</p> <p>Isolamento (I₃): Adição de ácido acético (20 mL) e água (50 mL). Decantação. Adição de sulfato de magnésio anidro (1 g). Filtração em vácuo.</p>
Protocolo D³⁹
<p>Determinação da massa de NaOH para a neutralização dos ácidos gordos livres no óleo:</p> <p>Procedimento prévio (PP₁): Titulação da solução de 1 mL de óleo em 10 mL de álcool isopropílico com 2 gotas de fenolftaleína com solução aquosa de NaOH (1g/L)</p> <p>Reação (R₄): Equação 1, óleo vegetal (200 mL): NaOH (0,7 g) em metanol (40 mL) agitação à temperatura de 50°C durante 30 min</p> <p>Isolamento (I₄): Decantação. Adição de 150 mL de água destilada. Decantação. Adição de 20 mL de HCl (0,5%). Decantação. Adição de 150 mL de água destilada. Decantação (repetição da lavagem do biodiesel até a água de lavagem ter pH ≈ 7).</p> <p>Purificação (Pu₂): Aquecimento até 60°C durante 10 minutos.</p>
Protocolo E⁴⁰
<p>Reação (R₅): Equação 1, óleo vegetal (50 g): NaOH (1% m/m em relação à massa de óleo) em metanol (14 mL) agitação à temperatura ambiente durante 30 minutos.</p> <p>Isolamento (I₅): Decantação. Adição de solução saturada de NaCl. Decantação.</p>
Protocolo F⁴¹
<p>Determinação da massa de NaOH para a neutralização dos ácidos gordos livres no óleo:</p> <p>Procedimento prévio (PP₂): Titulação da solução de 1 mL de óleo em 10 mL de álcool isopropílico com solução aquosa de NaOH (1g/L).</p> <p>Reação (R₆): Equação 1, aquecimento do óleo vegetal entre 48 e 54°C; NaOH em metanol (15% m/m em relação à massa de óleo) agitação a uma temperatura entre 48 e 54°C durante 1 hora.</p> <p>Isolamento (I₆): Decantação. Adição de água e vinagre. Decantação (repetição da lavagem do biodiesel até a água de lavagem ter pH ≈ 7).</p> <p>Purificação (Pu₂): ≡ PrD.</p>

Nota: Pr – Protocolo; ≡ Idêntico a

A Tabela 11 apresenta as EV para os protocolos recolhidos. Para os protocolos D e F foi feita a avaliação da verdura incluindo a fase de procedimento prévio, nomeados PrD(PP) e PrF(PP) respetivamente e sem esta fase, PrD e PrF. (Tabela 11 cont.)

Tabela 11 - Comparação entre as EV obtidas para as fases de procedimento prévio, reação, isolamento do produto, purificação e para o processo global nos vários protocolos.

Pr	Fases				
	Procedimento prévio	Reação	Isolamento	Purificação	Global
A	-	R_1 IPE = 30,00%	I_1 IPE = 41,67% ☺	Pu_1 IPE = 33,33% ☺	G_1 IPE = 15,00%
	B	-	R_2 IPE = 30,00%	I_2 IPE = 41,67% ☺	-
C		-	R_3 IPE = 35,00% ☺	I_3 IPE = 41,67% ☺	-
	D (PP)	PP_1 IPE = 50,00% ☺	R_4 IPE = 30,00%	I_4 IPE = 25,00%	Pu_2 IPE = 33,33% ☺
D		-	R_4 IPE = 30,00%	I_4 IPE = 25,00%	Pu_2 IPE = 33,33% ☺
	E	-	R_5 IPE = 35,00% ☺	I_5 IPE = 41,67% ☺	-

Nota: Pr , Protocolo; PP , Procedimento prévio; R , Reação; I, Isolamento do produto; Pu , Purificação; G, Global; R_i, I_i, Pu_i e G_i correspondem aos diferentes procedimentos encontrados para a reação, isolamento, purificação e processo global, respetivamente; ☺, Protocolo mais verde.

Tabela 11 (cont.)

Pr	Fases				Global
	Procedimento prévio	Reação	Isolamento	Purificação	
F (PP)	PP ₂ IPE = 50,00% 😊	R ₆ IPE = 30,00%	I ₆ IPE = 41,67% 😊	Pu ₂ IPE = 33,33% 😊	G ₆ IPE = 15,00%
F	-	R ₆ IPE = 30,00%	I ₆ IPE = 41,67% 😊	Pu ₂ IPE = 33,33% 😊	G ₆ IPE = 15,00%

Nota: Pr , Protocolo; PP , Procedimento prévio; R , Reação; I, Isolamento do produto; Pu , Purificação; G, Global; R_i, I_i, Pu_i e G_i correspondem aos diferentes procedimentos encontrados para a reação, isolamento, purificação e processo global, respetivamente; 😊, Protocolo mais verde

A construção e análise das EV permite tirar conclusões relativamente à verdura nas fases de preparação do reagente, reação, isolamento do produto, purificação e ainda para o processo global de cada síntese. Permite ainda identificar os fatores que influenciam a verdura. Estas conclusões são discutidas de seguida para cada uma das fases.

Procedimento prévio

Apenas os protocolos D(PP) e F(PP) incluem a fase de procedimento prévio. Este serve para determinar a massa de NaOH necessária à neutralização dos ácidos gordos livres no óleo. Para esta fase, as EV apresentam o mesmo valor de IPE (IPE = 50,00%, Tabela 11). As EV apresentam pontuação máxima nos princípios P6, P8 e P9 porque o procedimento prévio é efetuado a pressão e temperatura ambientais (P6), não existem derivatizações, existindo apenas uma etapa (P8) e não é utilizada nenhuma substância auxiliar como catalisador (P9). Apresentam ainda pontuação mínima nos princípios P3, P10 e P12 porque é utilizada a substância NaOH (H314), como reagente estequiométrico, que apresenta um perigo elevado para a saúde humana e ambiente (P3); não existem substâncias degradáveis (P10) e é utilizado como solvente/substância auxiliar o álcool isopropílico (H225), que apresenta um perigo elevado de acidente químico (P12).

As EV apresentam ainda a pontuação 2 nos princípios P2, P5 e P7 porque é formado um coproduto (água) (P2); é utilizado como solvente/substância auxiliar álcool isopropílico (H319 e H336) que apresenta perigo moderado para a saúde humana e ambiente (P5) e é usado óleo vegetal que é um composto renovável (P7).

Reação

Para a fase da reação apresentam o mesmo valor de IPE, as EV dos protocolos C e E (IPE = 35,00%, Tabela 11) e as EV dos protocolos A, B, D, D(PP), F e F(PP) (IPE = 30,00%, Tabela 11). Todos os protocolos apresentam pontuação mínima nos princípios P2, P3, P5, P9, P10 e P12 porque há formação de um coproduto (água) e utilização de excesso (>10%) de metanol nos protocolos A, D(PP), D, E, F(PP) e F, e excesso (>10%) de etanol, nos protocolos B e C (P2); porque são utilizadas as substâncias auxiliares NaOH (H314) (nos protocolos A, B, D(PP), D, E, F(PP) e F) e KOH (H302 e H314), no protocolo C (P3 e P5), e, metanol, como reagente estequiométrico, nos protocolos A, D(PP), D, E, F(PP) e F, que apresentam perigo elevado para a saúde humana e ambiente (P3 e P5); são utilizadas as substâncias, como catalisadores, NaOH (H314), nos protocolos A, B, D(PP), D E, F(PP) e F e KOH (H302 e H314), no protocolo C, que apresentam perigo elevado para a saúde humana e ambiente (P9); não existem substâncias degradáveis (P10) e são utilizadas, como reagentes estequiométricos, as substâncias metanol (H225), nos protocolos A, D (PP), E, F (PP) e F e etanol (H225) que apresentam perigo elevado de acidente químico (P12).

Todos os protocolos apresentam pontuação máxima nos princípios P1 e P8 porque nesta fase não há formação de resíduos com perigos para a saúde humana e ambiente (P1) e não existem derivatizações, existindo apenas uma etapa (P8). Os protocolos C e E apresentam ainda pontuação máxima no princípio P6 porque a síntese é realizada a pressão e temperatura ambientais.

Todos os protocolos apresentam pontuação 2 no princípio P7 porque o óleo vegetal utilizado e o produto obtido (biodiesel) são renováveis. Os protocolos A, B, D(PP), D, F(PP) e F apresentam também pontuação 2 no princípio P6 porque a síntese envolve aquecimento.

Isolamento

As EV nos protocolos A, B, C, E, F(PP) e F apresentam o mesmo valor de IPE para a fase de isolamento (IPE = 41,67%, Tabela 11) enquanto as EV nos protocolos D(PP) e D apresentam um valor inferior de IPE (IPE = 25,00%, Tabela 11). Todos os protocolos apresentam pontuação mínima nos princípios P10 e P12 porque não são utilizadas substâncias degradáveis (P10) e porque os resíduos que se formam, metanol - nos protocolos A, D (PP), D E, F (PP) e F, e etanol - nos protocolos B e C, apresentam perigo elevado de acidente químico (P12). Os protocolos A, D(PP), D E, F(PP) e F apresentam pontuação mínima no princípio P1 porque o resíduo que se forma, metanol - nos protocolos A, D(PP), D E, F(PP), apresenta perigo elevado para a saúde humana e ambiente. Os protocolos B, C, D(PP) e D apresentam pontuação mínima no princípio P5 porque são utilizadas as substâncias auxiliares HCl (H314 e H335), nos protocolos B, D(PP) e D, e ácido acético (H314), no protocolo C que apresentam perigo elevado para a saúde humana e ambiente.

Todos os protocolos apresentam pontuação máxima no princípio P6 porque o isolamento é efetuado a pressão e temperatura ambientais. Os protocolos A, E e F apresentam pontuação máxima no princípio P5 porque as substâncias auxiliares/solventes utilizados, não existem no protocolo A, solução saturada de NaCl no protocolo E, água e vinagre nos protocolos F(PP) e F, não apresentam perigos para a saúde humana e ambiente. Os protocolos B e C apresentam pontuação máxima no princípio P1 porque os resíduos formados, Glicerol, solução diluída de NaOH, excesso de etanol, solução aquosa de NaCl e sulfato de sódio hidratado no protocolo B e Glicerol, solução diluída de KOH, excesso de etanol, acetato de potássio e sulfato de magnésio hidratado no protocolo C, não apresentam perigo para a saúde humana e ambiente.

Todos os protocolos apresentam a pontuação 2 no princípio P7 porque o produto isolado (biodiesel) é renovável.

Purificação

Apenas os protocolos A, D(PP), D, F(PP) e F incluem a fase de purificação. Os protocolos D(PP), D, F(PP) e F apresentam o mesmo procedimento para esta fase. As EV nos protocolos apresentam o mesmo valor de IPE para a fase de isolamento (IPE = 33,33%, Tabela 11).

Todos os protocolos apresentam pontuação máxima no princípio P5 porque não são utilizados solventes/substâncias auxiliares nesta fase.

Todos os protocolos apresentam pontuação mínima nos princípios P1, P10 e P12 porque o resíduo formado (metanol – H314) apresenta elevado perigo para a saúde humana e ambiente (P1); não existem substâncias degradáveis (P10) e o resíduo formado (metanol – H225) apresenta perigo elevado de acidente químico (P12).

Todos os protocolos apresentam a pontuação 2 nos princípios P6 e P7 porque a purificação é efetuada com aquecimento entre 0°C e 100°C (P6) e o produto isolado (biodiesel) é renovável (P7).

Global

Através da análise das EV Globais (Tabela 11) pode concluir-se que o protocolo C apresenta uma maior verdura, pois apresenta um valor maior de IPE para a EV global (IPE = 35,00%, Tabela 11), seguido do protocolo B (IPE = 30,00%, Tabela 11). O protocolo E apresenta uma verdura menor que o protocolo B, pois tem um valor de IPE inferior (IPE = 25,00%, Tabela 11). Os protocolos A, D (PP), D, F (PP) e F apresentam menor verdura pois mostram um valor de IPE menor (IPE = 15,00%, Tabela 11).

A diferença nos valores de IPE, para as duas EV globais nos protocolos B e C, deve-se ao princípio P6. Este princípio apresenta a pontuação máxima no protocolo C, e, 2 no protocolo B. A redução na pontuação, no protocolo B, é devida ao aquecimento da mistura reacional enquanto no protocolo C a síntese é realizada a pressão e temperatura ambientais, pelo que apresenta a pontuação máxima.

A redução de valor de IPE, nos protocolos A, D(PP), D, F(PP) e F, comparada com os valores de IPE dos protocolos mais verdes (B e C), deve-se à pontuação mais baixa nos princípios P1 e P8. Isto é devido à formação de resíduos (metanol) com perigo elevado para a saúde e ambiente (P1) e ao facto de serem consideradas duas etapas (pois o produto é separado na fase de isolamento e após a purificação). Não havendo purificação (nos protocolos B, C e E), o princípio P8 é aumentado para 3 (por haver apenas uma etapa).

Verifica-se que, nos protocolos D(PP), D, F(PP) e F, a EV global não é influenciada pelo procedimento prévio.

A pontuação de cada princípio na EV global dos protocolos A, B e C corresponde à pontuação mínima das EV parcelares (procedimento prévio, reação, isolamento e purificação) exceto para o princípio P8 como já foi referido.

Substituição de metanol pelo etanol

Após comparação dos resultados das avaliações para os protocolos encontrados na literatura, decidiu substituir-se o metanol, nos protocolos A, D(PP), D, E, F(PP) e F, pelo etanol. Esta alteração teve por base o elevado perigo para a saúde humana, ambiente e acidente químico apresentado pelo metanol. Tendo em conta que o protocolo F é proposto num manual escolar⁴¹, pretende-se, com esta alteração, obter protocolos exequíveis mais verdes e sem perigos para os alunos e professores.

Foi feita a avaliação da verdura dos protocolos A, D, E e F após efetuada substituição do metanol pelo etanol e nomeados A*, D*, E* e F* respetivamente (Tabela 12).

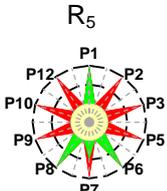
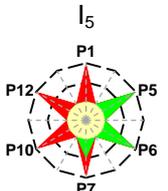
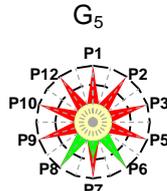
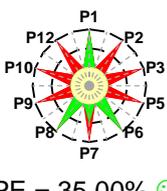
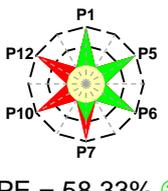
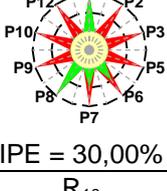
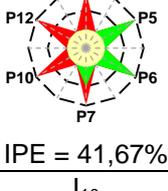
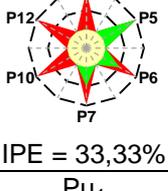
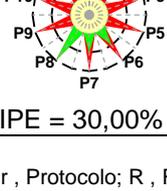
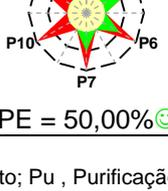
A Tabela 12 apresenta a comparação das EV para os protocolos alterados (A*, D*, E* e F*) e protocolos onde é usado o metanol (A, D, E e F).

Tabela 12 - Comparação entre as EV obtidas para as fases de, reação, isolamento do produto, purificação e para o processo global nos protocolos em que era proposto o metanol e nos protocolos onde se substituiu o metanol pelo etanol.

Pr	Fases			Global
	Reação	Isolamento	Purificação	
A	R ₁	I ₁	Pu ₁	G ₁
	IPE = 30,00%	IPE = 41,67	IPE = 33,33%	IPE = 15,00%
	R ₇	I ₇	Pu ₃	G ₇
A*	R ₇	I ₇	Pu ₃	G ₇
	IPE = 30,00%	IPE = 58,33% 😊	IPE = 50,00% 😊	IPE = 25,00%
	R ₄	I ₄	Pu ₂	G ₄
D	R ₄	I ₄	Pu ₂	G ₄
	IPE = 30,00%	IPE = 25,00%	IPE = 33,33% 😊	IPE = 15,00%
	R ₈	I ₈	Pu ₄	G ₈
D*	R ₈	I ₈	Pu ₄	G ₈
	IPE = 30,00%	IPE = 41,67%	IPE = 50,00% 😊	IPE = 25,00%

Nota: Pr , Protocolo; R , Reação; I, Isolamento do produto; Pu , Purificação; G, Global; R_i, I_i, Pu_i e G_i correspondem aos diferentes procedimentos encontrados para a reação, isolamento, purificação e processo global, respetivamente; 😊, Protocolo mais verde; *protocolo alterado.

Tabela 12 (cont).

Pr	Fases			Global
	Reação	Isolamento	Purificação	
E	 <p>R₅</p> <p>IPE = 35,00% 😊</p>	 <p>I₅</p> <p>IPE = 41,67%</p>	-	 <p>G₅</p> <p>IPE = 25,00%</p>
	E*	 <p>R₉</p> <p>IPE = 35,00% 😊</p>	 <p>I₉</p> <p>IPE = 58,33% 😊</p>	-
F		 <p>R₆</p> <p>IPE = 30,00%</p>	 <p>I₆</p> <p>IPE = 41,67%</p>	 <p>Pu₂</p> <p>IPE = 33,33%</p>
	F*	 <p>R₁₀</p> <p>IPE = 30,00%</p>	 <p>I₁₀</p> <p>IPE = 58,33% 😊</p>	 <p>Pu₄</p> <p>IPE = 50,00% 😊</p>

Nota: Pr , Protocolo; R , Reação; I, Isolamento do produto; Pu , Purificação; G, Global; R_i, I_i, Pu_i e G_i correspondem aos diferentes procedimentos encontrados para a reação, isolamento, purificação e processo global, respetivamente; 😊, Protocolo mais verde; *protocolo alterado.

Através da análise das EV (Tabela 12) pode concluir-se que, a alteração introduzida nos protocolos aumenta a verdura nas fases de isolamento e purificação, tendo como resultado um aumento da verdura da EV global. Esta influência é verificada no princípio P1. O aumento da pontuação no princípio P1 é devido à formação de resíduos (etanol em vez de metanol) sem perigos para a saúde humana e ambiente. Comparando os IPE com os obtidos para os protocolos B e C (Tabela 11) os protocolos C e E* apresentam a mesma verdura e maior valor de IPE (35,00%) que os restantes protocolos.

2.2.3.2. 2ª Fase - Realização da síntese

Numa segunda fase de trabalho, todos os protocolos foram implementados em laboratório utilizando sempre etanol e, no produto obtido, realizaram-se testes físicos de identificação do biodiesel.

O composto biodiesel foi obtido por reação de transesterificação entre o óleo e o etanol catalisada por NaOH (em todos os protocolos exceto no protocolo C, catalisada com KOH). A reação pode representar-se pela equação química (Figura 16).

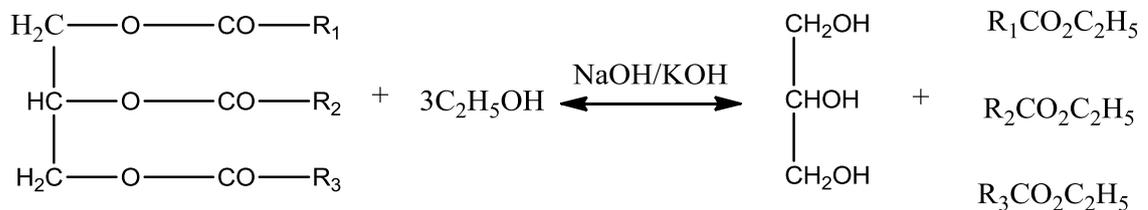
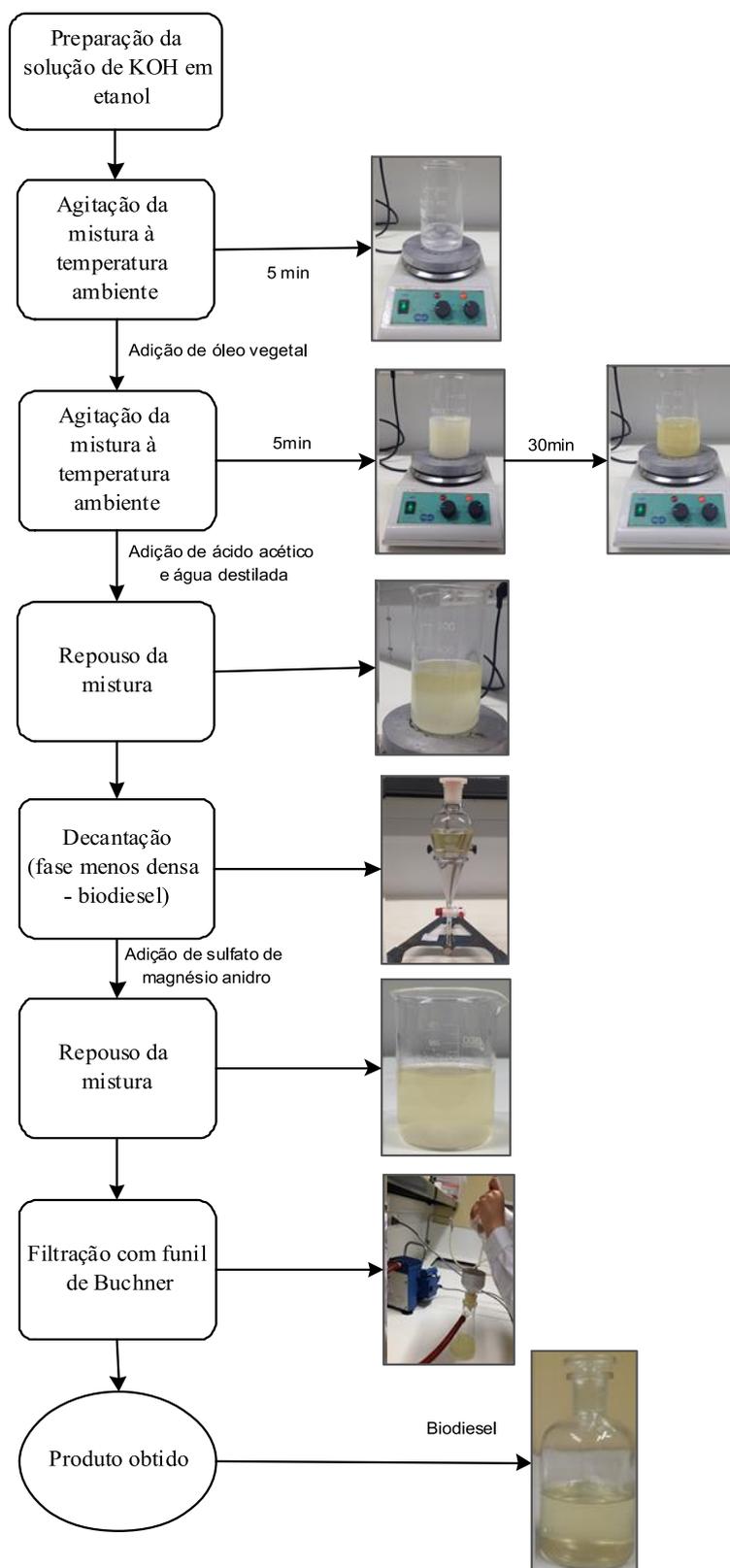


Figura 16 - Equação 2 - Síntese do biodiesel

Dos seis protocolos, só em dois (Protocolos B e C) houve separação de fases (biodiesel e glicerol). Foi escolhido, para ser implementado em sala de aula, o protocolo C por apresentar maior verdura (Tabela 11). Dissolveu-se 5,05 g de KOH em 100 mL de etanol. A mistura foi agitada, à temperatura ambiente, até desaparecimento completo do catalisador (KOH). Adicionou-se 120 mL de óleo vegetal. A mistura permaneceu sob agitação, à temperatura ambiente, durante 30 minutos. Adicionou-se à mistura 20 mL de ácido acético e 50 mL de água destilada. Transferiu-se a mistura para uma ampola de decantação. A mistura permaneceu em repouso durante alguns minutos, procedendo-se depois à separação de fases (fase mais densa - glicerol e a menos densa - biodiesel). Adicionou-se, ao biodiesel, sulfato de magnésio anidro. A mistura permaneceu em repouso durante alguns minutos. Procedeu-se à filtração com funil de Büchner. No Esquema 10 apresenta-se o diagrama de realização experimental da síntese do biodiesel tendo por base o protocolo C.



Esquema 10 – Diagrama de realização experimental da síntese do biodiesel para o protocolo C

2.2.4. RESULTADOS EXPERIMENTAIS E DISCUSSÃO

Após realização dos procedimentos dos diversos protocolos escolhidos, num total de 6, obtiveram-se os resultados apresentados na Tabela 13.

Tabela 13 - Resultados obtidos após realização das atividades experimentais

Protocolo A*	Protocolo B	Protocolo C	Protocolo D(PP)*	Protocolo E*	Protocolo F(PP)*
	Separação	Separação			
Não houve separação de fases.	de 2 fases: - inferior: glicerina -superior: biodiesel	de 2 fases: - inferior: glicerina - superior: biodiesel	Não houve separação de fases	Não houve separação de fases	Não houve separação de fases

No protocolo A*, verificou-se a formação de espuma durante o aquecimento da mistura reacional. Após arrefecimento, a mistura reacional apresentava um aspeto viscoso tendo-se pressuposto a ocorrência da reação de saponificação (Figura 17). Esta reação é favorecida na presença de água²⁶ pelo que, pode concluir-se que a mistura reacional poderia conter vestígios de água que permitiram a reação de saponificação.



Figura 17 - Reação de saponificação

Nos protocolos A*, D(PP)*, E* e F(PP)* não houve separação de fases.

Nos protocolos B e C foi obtida separação de duas fases, sendo a fase menos densa, o glicerol e, a fase mais densa, o biodiesel. (Figura 18).



Figura 18 - Separação de fases (Fase menos densa - biodiesel; Fase mais densa - glicerol) para o protocolo C

Após o isolamento, o produto obtido a partir do protocolo C, e com base na bibliografia consultada, foi analisado qualitativamente. As técnicas de análise utilizadas foram estudos da solubilidade em diferentes solventes e inflamabilidade.

Foram realizadas as técnicas de análise:

- teste de combustão do biodiesel e óleo vegetal.²⁶
- dissolução do óleo vegetal, biodiesel e do glicerol em etanol.⁴⁰
- dissolução do óleo vegetal, biodiesel e glicerol em hexano.⁴⁰
- dissolução do óleo vegetal, biodiesel e glicerol em água.

Teste de combustão

O teste de combustão foi realizado utilizando cadinhos de porcelana contendo pedaços de algodão embebidos em óleo vegetal e biodiesel. Como fonte de calor para a promoção da combustão foi usado um palito de fósforo.

O teste de combustão mostrou que o biodiesel apresentou reação de combustão imediata, cuja chama apresentou uma cor amarelada. O óleo vegetal resistiu à reação de combustão, apresentando-se não inflamável. Os resultados podem ser visualizados nas Figuras 19 e 20.



Figura 19 - Teste de combustão do biodiesel



Figura 20 - Teste de combustão do óleo vegetal

Teste de solubilidade

O teste de solubilidade foi realizado utilizando tubos de ensaio contendo pequenas quantidades de etanol, hexano e água. Em três tubos de ensaio foram colocadas pequenas quantidades de etanol. Em cada um destes foi adicionada, com uma pipeta de Pasteur, uma quantidade de biodiesel, óleo vegetal e glicerol. Procedeu-se do mesmo modo para o hexano e para a água. Verificou-se a solubilidade destes materiais em etanol, hexano e água.

O teste de solubilidade mostrou que o glicerol é imiscível em hexano e miscível em etanol e água. O biodiesel é miscível em hexano e etanol. O biodiesel com água apresentou-se inicialmente turvo e esbranquiçado. Após alguns segundos verificou-se a separação de 2 fases: água (fase inferior) e biodiesel (fase superior). O óleo vegetal é imiscível em etanol e água e miscível em hexano. Concluiu-se que o glicerol é um líquido polar e o biodiesel e óleo vegetal são líquidos apolares. Os resultados podem ser consultados na Tabela 14.

Tabela 14 - Resultados obtidos da solubilidade do glicerol, óleo vegetal e biodiesel em etanol, hexano e água

Materiais	Etanol	Hexano	Água
Glicerol	Solúvel	Insolúvel	Solúvel
Biodiesel	Solúvel	Solúvel	Insolúvel
Óleo vegetal	Insolúvel	Solúvel	Insolúvel

2.2.5. CONCLUSÕES DA SÍNTESE DO BIODIESEL

Relativamente aos procedimentos propostos nos protocolos selecionados na literatura (no total de seis), verificou-se alguma diversidade na temperatura e tempo de reação. A temperatura de reação varia entre a temperatura ambiente e os 65°C, e, o tempo de reação varia entre 5 minutos a 1 hora.

A avaliação da verdura, pela EV, mostrou uma variação no IPE entre 30,00% e 35,00% para a fase de reação, entre 25,00% e 41,67% para a fase de isolamento e sem variação para a fase de purificação (33,33%). A combinação das fases dá origem a uma variação no IPE, para o processo global, entre 15,00% e 35,00%.

Em quatro protocolos a fase de isolamento contribuiu para a diminuição da verdura no processo global e em dois protocolos, não influenciou a verdura do processo global. A influência foi devida à formação de resíduos (metanol) com elevado perigo para a saúde humana e ambiente. A fase de purificação (quando prescrita) implicou sempre diminuição da verdura do processo global porque aumenta o número de vezes que o produto final é isolado (número de etapas).

Estes resultados permitem concluir que a avaliação prévia da verdura dos protocolos, com a EV, permite uma análise mais cuidada dos procedimentos permitindo, por exemplo, ser evitada (quando possível) a formação de resíduos com perigos para a saúde humana, ambiente e acidente físico. Esta avaliação permite ainda verificar a importância da fase workup no processo global, ao influenciar a verdura do mesmo através da variação do número de etapas existentes.

No que diz respeito à otimização da verdura dos procedimentos, dos protocolos recolhidos, substituindo o metanol pelo etanol constatou-se que o objetivo foi atingido uma vez que a verdura dos protocolos aumentou. Dos seis protocolos recolhidos, quatro utilizavam metanol como reagente estequiométrico. Nestes protocolos, a avaliação da verdura, pela EV, mostrou uma variação no IPE entre 30,00% e 35,00% para a fase de reação, entre 25,00% e 41,67% para a fase de isolamento e sem variação para a fase de purificação (33,33%). A combinação das fases, nestes protocolos, dá origem a uma variação no IPE, para o processo global, entre 15,00% e 25,00%.

Após introduzida a alteração verificou-se um aumento do valor de IPE nas fases de isolamento, purificação e conseqüentemente no processo global. Assim, a avaliação da verdura, pela EV, passou a mostrar uma variação no IPE entre 41,67% e 58,33% para a fase de isolamento, sem variação para a fase de purificação

(50,00%) e conseqüentemente para o processo global, uma variação de IPE entre 25,00% e 35,00%. No entanto, esta alteração não produziu experimentalmente os resultados esperados devido à inexistência de separação de fases.

Conseguiu-se encontrar um protocolo mais verde, que o proposto no manual escolar analisado para o ensino secundário. Este objetivo foi também alcançado uma vez que a síntese de biodiesel à temperatura ambiente e utilizando o etanol como reagente estequiométrico, proposta no protocolo C, é totalmente viável, mesmo em laboratórios com poucos recursos, adequando-se perfeitamente ao tempo de duração previsto para uma aula no ensino secundário (100 minutos). O desenvolvimento do trabalho laboratorial, proposto no protocolo C, é simples e fácil, possibilitando aos alunos a explicação da produção do biodiesel. Deste modo concluiu-se que o protocolo C, encontrado na literatura, é conducente para a segurança dos alunos e professores, podendo ser implementado em sala de aula.

2.3. BIBLIOGRAFIA

1. Ministério da Educação, <http://www.esfb.pt/cursos/prof/tal/qa.pdf> (acedido em agosto de 2015).
2. Ministério da Educação - Direção Geral de Inovação e de Desenvolvimento Curricular, http://www.dge.mec.pt/sites/default/files/Secundario/Documentos/Documentos_Disciplinas_novo/Curso_Ciencias_Tecnologias/Quimica/quimica_12.pdf (acedido em agosto de 2015).
3. Fonseca, P.S. (2012). Síntese e caracterização de chalconas e dichalconas contendo unidades 1,2,3-triazólicas. Dissertação de Mestrado, Universidade de Brasília-Instituto de Química, Brasília disponível em http://repositorio.unb.br/bitstream/10482/11432/1/2012_PamelaSilvaFonseca.pdf (acedido em agosto de 2015).
4. Cordeiro, M.N.S. (2010). Síntese e caracterização de chalconas derivadas da 3,4,4-trimetoxiacetofenona com potencial actividade antileucêmica. Relatório de Estágio Supervisionado II, Universidade Federal de Santa Catarina-Centro de Ciências Físicas e Matemáticas, Departamento de Química, Florianópolis disponível em https://repositorio.ufsc.br/bitstream/handle/123456789/96762/Marlon_Cordeiro.pdf?sequence=1&isAllowed=y (acedido em agosto de 2015).
5. Ávila, H. P. (2008). Atividade antibacteriana de chalconas. Dissertação de Mestrado, Departamento de Microbiologia e Parasitologia da Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis. disponível em <https://repositorio.ufsc.br/xmlui/handle/123456789/90958> (acedido em agosto de 2015)
6. De Paula, A. F. (2007). Estudo da fotodimerização de chalconas fluoradas no estado sólido cristalino. Instituto de ciências exatas programa de pós-graduação em química orgânica, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Brasil disponível em <http://livros01.livrosgratis.com.br/cp036203.pdf> (acedido em agosto de 2015).
7. Rosa, B.N., Rosa, S.A., Ritter, M., Tuchtenhagen, C., Pereira, C. M. P. (2013). Síntese de chalconas: precursoras para pirazóis, XXII Congresso e Iniciação Científica da Universidade Federal de Pelotas.
8. Sallum, L.O. (2012). Estudo da estrutura cristalina de chalconas metoxiladas com polimorfismo molecular. Dissertação de Mestrado, Universidade Estadual de

Goiás, Anápolis disponível em http://www.unucet.ueg.br/biblioteca/arquivos/Loide_Oliveira_Sallum.pdf (acedido em agosto de 2015).

9. Processo sustentável para síntese de chalconas utilizando glicerol como solvente, <http://wp.ufpel.edu.br/prppg/files/2013/08/BR-10-2012-027965-7.pdf> (acedido em agosto de 2015)

10. Melo, J. O. F. et al (2006). Heterocíclicos 1,2,3-triazólicos: histórico, métodos de preparação, aplicações e atividades farmacológicas. *Química Nova*, 29 (3), 569-579.

11. Fonseca, P.S., Rosalba, T. P. F., Silva, W. A. E Andrade, C. K. Z. Síntese de chalconas triazólicas com potencial atividade farmacológica, Sociedade Brasileira de Química disponível em <http://sec.s bq.org.br/cdrom/33ra/resumos/T1659-2.pdf> (acedido em agosto de 2015).

12. Ritter, M. Souza, A. O., Pacheco, B. S., Freitag, R. A., Pereira, C. M. P. (2011). Procedimentos em química sustentável para aulas práticas de química orgânica, Universidade Federal de Pelotas, disponível em http://www.ufpel.edu.br/cic/2011/anais/pdf/CE/CE_01167.pdf (acedido em março de 2014).

13. Kohler, E. P. e Chadwell, H. M. (2005). *Organic Syntheses*, 1, 78 disponível em <http://www.orgsyn.org/demo.aspx?prep=CV1P0078> (acedido em março de 2014).

14. Vyvyan, J. R., Pavia, D. L., Lampman, G. M. e Kriz, G. S. (2002). *Journal of Chemical Education*, 79 (9), 1119.

15. Palleros, D. R. (2004). *Green Chem.* 81 (9), 1345-1347.

16. Sigma – Aldrich, <https://www.sigmaaldrich.com/portugal.html> (acedido em agosto de 2015)

17. Costa, D. A., Ribeiro, M. G. T. e Machado, A. A. S. C. (2010). Uma métrica gráfica para avaliação holística da verduza de reações laboratoriais – Estrela Verde. *Química Nova* 33 (3), 759-764.

18. Duarte, R. C. C, Ribeiro, M. G. T. e Machado, A. A. S. C. (2015). Using green star metrics to optimize the greenness of literature protocols for syntheses. *Journal of Chemical Education*, 92 (6), 1024 –1034.

19. *Pedagogia da Química Verde - Educação para a Sustentabilidade*, educa.fc.up.pt/documentosQV/EV/Construir_EV_10_pontas.xlsx (acedido em agosto de 2015).

20. Pedagogia da Química Verde - Educação para a Sustentabilidade, educa.fc.up.pt/documentosQV/EV/Construir_EV_6_pontas.xlsx (acedido em agosto de 2015).
21. Construção das EV, <http://pedagogiadaquimicaverde.fc.up.pt/index2.html#-755> (acedido em agosto de 2015).
22. Dominique, A. C. (2011). Métricas de Avaliação da Química Verde – Aplicação no Ensino Secundário. Dissertação de Mestrado, Faculdade de Ciências da Universidade do Porto, Portugal.
23. Catálogo digital de verdura de atividades laboratoriais para o ensino da Química Verde, <http://educa.fc.up.pt/catalogo/pt/sinteses/18/42> (acedido em agosto de 2015).
24. Suarez, P. A. Z., Santos, A. L. F., Rodrigues, J. P. e Alves, M. B. (2009). Biocombustíveis a partir de óleos e gorduras: desafios tecnológicos para viabilizá-los. *Química Nova*, 32 (3), 768-775.
25. Russell, J. B. (1982). *Química Geral*. Brasil: Editora McGraw-Hill, 1982.
26. Geris, R., Santos, N. A. C., Amaral, B. A., Maia, I. S., Castro, V. D. e Carvalho, J. R. M. (2007). Biodiesel de soja – reação de transesterificação para aulas práticas de química orgânica, *Química Nova*, 30 (5), 1369-1373.
27. Milli, B. B., Grippa, D. C., Simonelli, G. e Martins, M. O. D. (2011). Produção de biodiesel a partir da mistura de sebo bovino com óleo vegetal. Enciclopédia biosfera, Centro Científico Conhecer - Goiânia, 7 disponível em <http://www.conhecer.org.br/enciclop/2011a/engenharias/producao%20de%20biodiesel.pdf> (acedido em agosto de 2015).
28. Azeredo, V.B.S. (2012). Produção de Biodiesel a partir do cultivo de microalgas: Estimativa de custos e perspectivas para o Brasil. Dissertação de Mestrado, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Brasil disponível em http://ppe.ufrj.br/ppe/production/tesis/vinicius_barbosa.pdf (agosto de 2015).
29. Franco, A. L. C., Lôbo, I. P., Cruz, R. S. da, Teixeira, C. M. L. L., Neto, J. A. A. e Menezes, R. S. (2013). Biodiesel de microalgas: avanços e desafios. *Química Nova*, 36 (3), 437-448.
30. Biocombustíveis e Mudanças Climáticas – Interfaces e Potencialidades, http://www.desenvolvimento.gov.br/arquivos/dwnl_1399485856.pdf (acedido em agosto de 2015).

31. Oliveira, F. C. C., Suarez, P. A. Z. e Santos, W. L. P. dos, (2008). Biodiesel: possibilidades e desafios. *Química na Escola*, 28, disponível em <http://qnesc.s bq.org.br/online/qnesc28/02-QS-1707.pdf> (acedido em agosto de 2015).
32. Diário da República, 1.ª série — N.º12 — 17 de janeiro de 2012, <http://dre.pt/pdf1sdip/2012/01/01200/0021300213.pdf> (acedido em agosto de 2015).
33. Ferreira, V. F., Rocha, D. R. da e Silva, F. C. da (2014). Química Verde, economia sustentável e qualidade de vida. *Revista Virtual de Química*, 6, 85-11.
34. Schuchardt, U., Sercheli, R. e Vargas, R. M. (1998). Transesterification of Vegetable Oils: a Review. *Chemical Society*, 9 (1), 199-210.
35. Lobo, I. P., Ferreira, S. L. C. e Cruz, R. S. (2009). Biodiesel: Parâmetros de qualidade e métodos analíticos. *Química Nova*, 32 (6), 1596-1608.
36. Yang, J., Xu, C., Li, B. e Wang, Lu. (2013). Synthesis and Determination of Biodiesel: An Experiment for High School Chemistry Laboratory. *Journal of Chemical Education*, 90 (10), 1362-1364.
37. Ferrari, R. A., Oliveira, V. S. e Scabio, A. (2005). Biodiesel de Soja – Taxa de conversão em ésteres etílicos, caracterização físico-química e consumo em gerador de energia. *Química Nova*, 28 (1), 19-23.
38. Guerrero, P. G. Jr. et al. Síntese e Identificação de Biodiesel Etílico em Práticas Experimentais Envolvendo Escolas Participantes do PIBID-Química/UTFPR. Sociedade Brasileira de Química, 35ª Reunião Anual, retirado de <http://sec.s bq.org.br/cdrom/35ra/resumos/T0023-1.pdf> em 2 de fevereiro de 2014.
39. Portal da CiênciaMax, <http://cienciamax.no.sapo.pt/Quimica12U2APL.htm> (acedido em março de 2014).
40. Rinaldi, R., Garcia, C., Marciniuk, L. L., Rossi, A. V. e Schuchardt, U. (2007). Síntese de biodiesel: uma proposta contextualizada de experimento para laboratório de química geral. *Química Nova*, 30 (5), 1374.
41. Simões, T. S., Queirós, M. A. e Simões, M. O. (2005). *Química em contexto – combustíveis, energia e ambiente*, Porto Editora, Porto.
42. Catálogo digital de verdura de atividades laboratoriais para o ensino da Química Verde, <http://educa.fc.up.pt/catalogo/pt/sinteses/34> (acedido em agosto de 2015)

CAPÍTULO 3 – IMPLEMENTAÇÃO NO ENSINO SECUNDÁRIO

Neste capítulo apresenta-se o trabalho desenvolvido com alunos do 10^o ano do ensino profissional do curso de Técnico de Análise Laboratorial, do Agrupamento de Escolas de Mem Martins, em Sintra.

Apresentam-se os objetivos pretendidos com este trabalho, uma breve caracterização da escola onde se implementa o mesmo e a metodologia seguida. Depois apresentam-se os resultados obtidos, a sua análise/discussão e as conclusões. No final do capítulo é feita uma conclusão geral do mesmo.

O trabalho realizado procurou divulgar e promover atividades teórico/práticas e experimentais no ensino profissional que contemplem a implementação de procedimentos laboratoriais verdes e a avaliação da verdura dos mesmos por EV e por cálculos de métricas.

3.1. OBJETIVOS

Este trabalho tem como objetivo principal promover e divulgar o ensino da Química Verde nos alunos do 10^o ano do ensino profissional do curso de Técnico de Análise Laboratorial do Agrupamento de Escolas de Mem Martins.

Mais concretamente, os objetivos visados incluem:

- ✓ divulgar os conceitos fundamentais da QV e os seus princípios;
- ✓ divulgar ferramentas de avaliação da verdura de procedimentos, nomeadamente a EV e as métricas de massa (Fato E e RME);
- ✓ realizar a síntese do biodiesel.

3.2. CARACTERIZAÇÃO DA ESCOLA

O Agrupamento de Escolas de Mem Martins¹, identificado com a sigla AEMM, foi constituído no dia 28 de junho de 2012 e resultou da fusão entre o Agrupamento de Escolas Maria Alberta Menéres e a Escola Secundária de Mem Martins. Integram, igualmente, o AEMM a Escola Básica nº 2 de Mem Martins, mais conhecida por Escola Piloto, e a Escola Básica nº 1 com Jardim de Infância da

Serra das Minas, que pertenciam ao extinto Agrupamento de Escolas Maria Alberta Menéres. O AEMM, com sede na Escola Secundária de Mem Martins, tem como área de influência pedagógica as freguesias de Algueirão - Mem Martins e Rio de Mouro. A população escolar do agrupamento ronda os 3000 alunos.

3.3. METODOLOGIA

O presente trabalho foi implementado numa turma, do 10º ano do ensino profissional do curso Técnico de Análise Laboratorial, constituída por sete alunos com idades compreendidas entre os 16 e 19 anos. O trabalho foi desenvolvido em duas fases: 1ª fase - aulas teóricas/práticas e 2ª fase - aulas experimentais.

A professora que lecionava a disciplina de Química Aplicada, na turma em estudo, disponibilizou quatro aulas, num total de 400 minutos, para a implementação do presente trabalho. Este foi realizado no final do ano letivo, nos meses de maio e junho. Os tempos letivos disponibilizados foram distribuídos por 2 aulas teóricas/práticas e 2 aulas experimentais.

Na Tabela 15 apresenta-se a planificação do trabalho realizado.

Tabela 15 – Planificação do trabalho desenvolvido na turma 10°CPTAL do Agrupamento de Escolas de Mem Martins

	Conteúdos	Objetivos de aprendizagem	Recursos/materiais	Avaliação
Aulas Teóricas	- Introdução à QV	- Compreender que a QV é a prática da Química aliada ao ambiente.	- Quadro	Identificação por observação das dificuldades dos alunos
	- 12 Princípios da QV	- Compreender que o objetivo da QV é desenvolver procedimentos químicos que não poluam o ambiente por: utilização de substâncias sem perigos para a saúde humana, ambiente e acidente químico; eliminação ou redução de resíduos; eliminação ou redução da quantidade de solventes utilizada e outros parâmetros da QV.	- Power point	
Aulas Experimentais	- Ferramentas da QV: EV e Métricas de Massa (Fator E e RME)	- Aplicar as ferramentas da QV a sínteses de compostos orgânicos (benzalacetofenona e biodiesel)	- Power point - Protocolo experimental - Material necessário para a construção da EV.	Identificação por observação das dificuldades dos alunos. Documento de avaliação da verdura e análise de resultados Questionário individual de avaliação da atividade
	- Reação de transesterificação	- Sintetizar biodiesel a partir de um óleo vegetal	- Material necessário para a realização da síntese e testes de identificação. - Protocolo experimental - Documento com registo de dados/observações e cálculos.	
	- Solubilidade - Reação de combustão - Densidade	- Identificar o biodiesel através da cor e aspeto, solubilidade em hexano, água etanol, combustibilidade e densidade	- Material necessário para a construção da EV. - Documento com questões - Documento com questionário	
	- Avaliação da verdura por EV e cálculo de métricas	- Avaliar a verdura da síntese utilizando a Estrela Verde e métricas de massa. - Avaliar a atividade.		

1ª Fase – Aulas teóricas/práticas

Apresentou-se, aos alunos, um power point² sobre introdução do ensino da Química Verde, como suporte da Sustentabilidade, no ensino secundário. Neste recurso apresentou-se o nascimento de QV, os seus objetivos, identificaram-se os Doze Princípios e as vantagens da QV.

Apresentaram-se também um conjunto de ferramentas para avaliação da verdura das atividade laboratoriais, EV e métricas de massa (Fator E e RME). Para a EV apresentou-se um power point³. Neste recurso apresentou-se o que é e como se constrói a EV, definiu-se IPE e identificaram-se vantagens e limitações da métrica EV.

Foi solicitado aos alunos que avaliassem a veridicidade do protocolo 3A para a síntese da benzalacetofenona (que foi realizado experimentalmente e cujos resultados foram discutidos no capítulo 2). Para realizarem esta tarefa foram entregues aos alunos.

- o protocolo 3A para a síntese da benzalacetofenona (Anexo VII e disponível em⁸);
- uma tabela com os perigos das substâncias envolvidas (Anexo VII);
- uma tabela⁴ com a pontuação para classificarem os perigos das substâncias envolvidas;
- uma tabela⁴ com a pontuação dos princípios para a construção da EV.

Para avaliarem a veridicidade química do protocolo 3A os alunos:

- identificaram as substâncias envolvidas e pontuaram os perigos das substâncias envolvidas (Tabela⁵);
- pontuaram os princípios com base nas pontuações dos perigos por eles atribuídas (Tabela⁶);
- construíram a EV de acordo com as pontuações dos princípios por eles atribuídas (Tabela⁷).

2ª Fase – Aulas experimentais

Nas aulas experimentais, os alunos foram divididos em 3 grupos de trabalho. Dois grupos constituídos por 2 alunos e um terceiro grupo constituído por 3 alunos.

Foi solicitado aos alunos que avaliassem previamente a veridicidade do protocolo para a síntese do biodiesel (que foi realizado experimentalmente e cujos resultados foram discutidos no capítulo 2), realizassem a atividade laboratorial e calculassem as métricas de massa, Fator E e RME. Para realizarem estas tarefas foram entregues aos alunos:

- o protocolo para a síntese do biodiesel (Anexo VIII e disponível em⁹);
- uma tabela com os perigos das substâncias envolvidas (Anexo VIII);
- uma tabela⁴ com a pontuação para classificarem os perigos das substâncias envolvidas;
- uma tabela⁴ com a pontuação dos princípios para a construção da EV;
- documento para registo dados experimentais e cálculos (Anexo VIII);

- documento de avaliação de verdura química e análise de resultados (Anexo IX)

Para avaliarem a verdura química do protocolo para a síntese do biodiesel, os alunos utilizaram o documento de avaliação de verdura química e análise de resultados onde:

- pontuaram os perigos das substâncias envolvidas;
- pontuaram os princípios com base nas pontuações dos perigos por eles atribuídas;
- construíram a EV de acordo com as pontuações dos princípios por eles atribuídas.
- concluíram sobre a verdura química da síntese de acordo com a EV por eles construída.

Foi pedido aos alunos que realizassem a atividade laboratorial de acordo com o procedimento do protocolo fornecido e efetuassem os cálculos solicitados. Para realizarem as atividades os alunos:

- prepararam o material necessário à realização da atividade;
- realizaram a síntese do biodiesel;
- realizaram os testes de identificação do biodiesel;
- anotaram os registos experimentais no documento fornecido;
- calcularam a densidade do biodiesel;
- calcularam as métricas de massa, Fator E e RME;
- concluíram sobre a verdura química da síntese de acordo com os valores obtidos nas métricas de massa.

Por fim foi pedido aos alunos que respondessem a um questionário (Anexo X) do tipo misto, com questões de respostas aberta e fechada. Este questionário teve como objetivos:

- ✓ identificar as ideias com que os alunos ficaram sobre a QV;
- ✓ conhecer a opinião dos alunos sobre as atividades realizadas;
- ✓ identificar aspetos em que os alunos apresentassem dificuldades;
- ✓ conhecer a opinião dos alunos sobre o carácter de inovação do trabalho desenvolvido.

3.4. ANÁLISE DE RESULTADOS E DISCUSSÃO

A seguir apresentam-se os resultados obtidos pelos alunos no registo de dados experimentais/cálculos, na avaliação da verdura química e análise de resultados e no questionário de avaliação da atividade. Para cada situação é efetuada uma análise.

3.4.1. Registo de dados experimentais efetuados pelos alunos e cálculo da densidade

Na Tabela 16 apresentam-se os resultados obtidos pelos alunos para a síntese do biodiesel.

Tabela 16 - Registo de dados experimentais efetuados pelos alunos para a síntese do biodiesel

CARACTERÍSTICAS	BIODIESEL	ÓLEO VEGETAL
Cor	Amarelo	Amarelo
Solubilidade em etanol	Solúvel	Não solúvel
Solubilidade em água	Não solúvel	Não solúvel
Combustão	Arde	Não arde
Massa de biodiesel obtida	113,17 g	-
Densidade	0,871 g/cm ³	-

O valor da massa obtida de biodiesel foi expectável.

O valor obtido para a densidade do biodiesel encontra-se dentro do intervalo de valores previsto (850 a 900 Kg/m³) pela Agência Nacional de Petróleo¹⁰, Gás Natural e Biocombustíveis do Brasil.

Os alunos mostraram facilidade na execução da atividade laboratorial e cálculo da densidade do biodiesel.

3.4.2. Documento de avaliação da verdura química e análise de resultados

Apresenta-se de seguida a análise das respostas dadas pelos alunos às questões apresentadas no documento de avaliação da verdura química e análise de resultados. Estas tiveram como objetivo identificar as dificuldades dos alunos

relativas aos conteúdos abordados. Desta forma, a análise das respostas procurou encontrar erros que refletissem essas dificuldades.

Questão 1.1. Identificação e pontuação de perigos.

Foi solicitado aos alunos que, para cada uma das substâncias envolvidas no processo, identificassem os códigos das advertências de perigo, a pontuação de perigos para a saúde, ambiente e físicos.

Todos os alunos conseguiram realizar a tarefa com sucesso.

Questão 1.2. Pontuação dos princípios.

Foi pedido aos alunos que pontuassem os princípios da QV com base nos perigos identificados.

Na Tabela 17 apresentam-se os tipos de erros apresentados e o número de respostas dadas pelos alunos (num total de 7). A soma do número de respostas para o total de tipos de erros pode ser superior a 7, devido a haver respostas mistas que contemplavam um ou mais tipos de erros.

Tabela 17 - Tipos de erros na pontuação dos princípios.

TIPOS DE ERROS	Nº de respostas N = 7
P2 – Excesso de etanol, mas inferior a 10%	4
P2 – Não há reagentes em excesso.	3
P8 – Existem duas fases.	7
P8 – Existem duas fases (decantação e filtração).	1

Os resultados da avaliação das respostas dos alunos apresentados na Tabela 17 indicam que 4 alunos consideraram, no princípio P2, que havia excesso de etanol não inferior a 10%, o que não era o caso, e 3 que não havia reagentes em excesso, o que também não era o caso. Todos os alunos consideraram, no princípio P8, a existência de duas etapas, sendo que um identificou as técnicas decantação e filtração como sendo as duas etapas do processo.

O aspeto em que os alunos apresentaram mais dificuldade foi no princípio P2 por dificuldade na identificação do excesso de etanol. A outra dificuldade foi no princípio P8 por não considerarem a existência de apenas uma etapa.

Questão 1.3. Constrói a EV.

Pretendia-se nesta questão que os alunos construíssem a EV com base na pontuação dos princípios.

Os alunos construíram a EV de acordo com as pontuações que tinham considerado o que implica erros nos princípios P2 e P8. No entanto, os alunos foram consistentes na construção.

As respostas dadas nas questões 1.4 – 2.2 foram categorizadas, expondo-se os resultados nas Tabelas 18 – 20 onde se apresentam as categorias formadas (a partir das respostas dos alunos), exemplos e número de respostas. A soma do número de respostas para o total de categorias pode ser superior a 7 (número total de alunos), devido a haver respostas mistas que contemplavam uma ou mais categorias.

Questão 1.4. A partir da EV o que podes concluir quanto à verdura química da síntese?

Pretendia-se com esta questão que os alunos fizessem uma reflexão da verdura da síntese com base nos princípios da QV.

Tabela 18 - Avaliação da verdura com base nos princípios

Categoria de respostas	Exemplos de respostas	Nº de respostas N = 7
Nº de pontas vermelhas	Aluno 2: <i>É pouco verde porque tem muitas pontas vermelhas.</i>	2
Área da estrela	Aluno 4: <i>A verdura química da síntese é pouca pois tem maior percentagem de vermelho.</i>	2
Quantidade formada de resíduos	Aluno 1: <i>Podemos concluir que esta síntese é pouco verde (...) há produção de muitos resíduos (...).</i>	2
Princípio P8	Aluno 1: <i>Podemos concluir que esta síntese é pouco verde (...) há etapas a mais.</i>	1
Princípios da QV	Auno 3: <i>O procedimento é pouco verde pois há muitos princípios assinalados de vermelho.</i>	2

Os resultados apresentados na Tabela 18 mostram que os alunos consideraram que a síntese é pouco verde. Os alunos consideraram corretamente como justificação o elevado número de pontas vermelhas da EV (2 respostas), a elevada percentagem de vermelho (2 respostas), e o elevado número de princípios assinalados de vermelho, com pontuação 1 (2 respostas). Consideraram

incorretamente como justificação a elevada produção de resíduos (2 respostas) e o número de etapas no processo (1 resposta).

O aspeto em que os alunos apresentaram mais dificuldade foi no princípio P1 por considerarem a quantidade formada de resíduos em vez da perigosidade dos mesmos. A outra dificuldade foi no princípio P8 por considerarem a existência de mais do que uma etapa no processo em vez de apenas uma. No entanto, esta resposta foi consensual com a avaliação da verdura da síntese.

Questão 2.1. *Calcula a métrica Fator E. O que podes concluir quanto à verdura da síntese a partir do valor do fator E?*

Pretendia-se com esta questão que os alunos calculassem a métrica Fator E e fizessem uma reflexão sobre a verdura da síntese com base no valor obtido.

Tabela 19 - Cálculo da métrica Fator E e reflexão sobre a verdura da síntese com base no valor obtido

Categoria de respostas	Exemplos de respostas	Nº de respostas N = 7
Quantidade formada de resíduos	Aluno 1: <i>Formam-se alguns resíduos mas no entanto, não é muito o contributo para que o processo seja pouco verde.</i>	7
Relação entre o Fator E e o princípio P1	Aluno 5: <i>Formam-se alguns resíduos no entanto os resíduos que se formam não são prejudiciais ao ambiente.</i>	2

Os resultados apresentados na Tabela 19 indicam que os alunos consideraram que havia formação de resíduos, com base no valor obtido para o Fator E, mas que a quantidade formada não influenciava a verdura da síntese. Duas respostas apresentam uma relação entre o valor obtido para o Fator E e o princípio P1. Estas evidenciam compreensão dos conteúdos.

O aspeto em que os alunos apresentaram mais dificuldade foi no cálculo da métrica Fator E, embora tivessem obtido um valor expectável.

Questão 2.2. *Calcula a métrica RME. O que podes concluir quanto à verdura química da síntese a partir do valor de RME?*

Pretendia-se com esta questão que os alunos calculassem a métrica RME e fizessem uma reflexão sobre a verdura da síntese com base no valor obtido.

Tabela 20 - Cálculo da métrica RME e reflexão sobre a verdura da síntese com base no valor obtido

Categoria de respostas	Exemplos de respostas	Nº de respostas N = 7
Valor ideal de RME	Aluno 4: Pode concluir-se que a verdura é boa porque obtivemos 67%, sendo o valor ideal 100%.	4
Pouco verde	Aluno 1: O processo é pouco verde.	3

Os resultados apresentados na Tabela 20 indicam que 4 alunos consideraram o processo verde, tendo relacionado o valor de RME obtido com o valor ideal. Os restantes alunos consideraram o processo pouco verde não tendo apresentado justificação.

O aspeto em que os alunos apresentaram mais dificuldade foi no cálculo da métrica RME e na relação do valor obtido com a verdura do processo pois, embora tenham obtido um valor expectável, não conseguiram concluir que o processo é verde.

Em suma, concluiu-se que os alunos não revelaram dificuldades na identificação e pontuação dos perigos das substâncias, assim como, na construção da EV.

Relativamente à pontuação dos princípios, constatou-se que os alunos mostraram dificuldades na pontuação dos princípios P2 e P8, uma vez que não conseguiram verificar que o etanol apresenta um excesso superior a 10% (P2) e que o processo apresenta apenas uma etapa (P8).

Relativamente à interpretação da verdura química da síntese através da EV, a maioria dos alunos mostrou ter compreendido.

No que concerne ao cálculo das métricas constatou-se que os alunos obtiveram valores expectáveis. Em geral, verificou-se compreensão da métrica Fator E, tendo, alguns alunos, inferido a verdura química da síntese através da relação do valor obtido com o princípio P1. A compreensão da métrica RME revelou-se menos satisfatória pois alguns alunos apresentaram resposta sem justificação.

3.4.3. Questionário de avaliação dos alunos da atividade

Apresenta-se de seguida a análise das respostas dadas pelos alunos (num total de 7) no questionário de avaliação da atividade.

Aprendizagens, na perspetiva dos alunos

De forma a identificar o que os alunos consideraram que aprenderam nas aulas teóricas/práticas e experimentais inquiriu-se os alunos e as respostas, quando abertas, foram categorizadas apresentando-se os resultados nas Tabelas 21 – 28.

Questão – Antes destas aulas já tinha ouvido falar em QV?

Tabela 21 - Conhecimento prévio do conceito de QV

Conhecimento prévio do conceito QV	Nº de respostas N = 7
Sim	0
Não	7

Os resultados apresentados na Tabela 21 indicam que os alunos nunca tinham ouvido falar em QV.

Nas Tabelas 22, 23 e 25 apresentam-se as categorias formadas (a partir das respostas dos alunos), exemplos e número de respostas. A soma do número de respostas para o total de categorias pode ser superior a 7 (número de alunos inquiridos), devido a haver respostas mistas que contemplavam uma ou mais categorias.

Questão – Que ideia tem sobre a QV?

Tabela 22 - Aprendizagem percebida nas aulas teóricas/práticas sobre conteúdos lecionados

Categoria de respostas	Exemplos de respostas	Nº de respostas N = 7
Química aliada ao ambiente	Aluno 6 - É algo que nos ajuda a preservar o ambiente (...). Aluno 5 - (...) química mais “saudável” para o meio ambiente (...)	3
Escolher substâncias	Aluno 1 - A ideia que eu fiquei sobre a Química Verde é uma forma de nos ensinar a escolher as substâncias certas (...)	1
Escolher substâncias menos perigosas	Aluno 4 - A ideia que eu fiquei sobre a Química Verde é que ensina a utilizarmos produtos menos perigosos e prejudiciais (...)	1
Escolher técnicas que não sejam prejudiciais	Aluno 2 - A Química Verde é importante pois tenta usar técnicas que não sejam tão prejudiciais (...).	1
Escolher técnicas que não sejam prejudiciais ao ambiente	Aluno 1 - A ideia que eu fiquei sobre a Química Verde é uma forma de nos ensinar (...) e escolher as formas mais corretas para não prejudicar o ambiente.	1
Avaliar a natureza dos resíduos formados	Aluno 3 - A ideia que tenho sobre a Química verde é que serve para classificar se a síntese produz muitos resíduos e tóxicos.	1
Avaliar a quantidade formada de resíduos	Aluno 2 - A Química Verde é importante pois (...) tenta não formar muitos resíduos.	2
Avaliar a veracidade das sínteses	Aluno 7 - Sei que a Química Verde serve para medir a veracidade das sínteses (...).	1

Os resultados apresentados na Tabela 22 mostram uma variedade de categorias de respostas. As respostas mais frequentes indicam que alguns alunos consideraram a QV como a Química aliada ao ambiente e como um meio de evitar a produção de resíduos.

Questão – O que mais lhe interessou no que ouviu sobre a QV?

Tabela 23 - Interesse percebido nas aulas

Categoria de respostas	Exemplos de respostas	Nº de respostas N = 7
Proteção do ambiente	Aluno 2 - Que ela tenta usar técnicas que não prejudicam o meio ambiente. Aluno 6 - Os 12 princípios de prevenção.	1
12 Princípios da QV	Aluno 5 - O facto de existir uma Química Verde e todas as suas leis/regras.	2
Medir a veracidade	Aluno 7 - Saber como é que podemos medir a veracidade das experiências que fazemos no laboratório.	1
Utilização da EV	Aluno 1 - O que mais me interessou foi a EV.	3

Os resultados apresentados na Tabela 23 indicam que a maioria dos alunos considerou mais interessante a EV e os 12 Princípios da QV.

Questão – Antes desta aula tinha conhecimento sobre a química envolvida na produção do biodiesel?

Tabela 24 - Conhecimento da química envolvida na síntese realizada

Conhecimento da química envolvida na síntese	Nº de respostas N = 7
Sim	1
Não	6

Os resultados apresentados na Tabela 24 mostram que apenas um aluno tinha conhecimento da química envolvida na síntese do biodiesel.

Questão – O que aprendeu (com a atividade laboratorial)?

Tabela 25 - Aprendizagem percebida na atividade laboratorial "Síntese de biodiesel"

Categoria de respostas	Exemplos de respostas	Nº de respostas N = 7
Proteção do ambiente	Aluno 6 – <i>Que existe sempre maneira de prevenir, principalmente o ambiente, por exemplo, guardando alguns resíduos que mais tarde poderão ser usados para outra atividade em vez de se deitarem cano-a-baixo.</i> Aluno 4 – <i>Aprendi que o biodiesel é útil e também pode ser uma ajuda para a reutilização dos materiais .</i>	2
Como obter biodiesel	Aluno 1 – <i>Como obter biodiesel (...).</i>	3
Avaliar a verdura	Aluno 7 – <i>(...) que é considerada uma síntese mais verde e amiga do ambiente, mas há formação de resíduos (...).</i>	3

Os resultados apresentados na Tabela 25 indicam que os alunos consideraram ter aprendido a sintetizar biodiesel, que a síntese de biodiesel é um processo verde mas com formação de resíduos e que os materiais podem ser reutilizados.

Satisfação

Questão – *Gostou da atividade laboratorial realizada?*

Tabela 26 - Nível de satisfação sobre a realização da atividade laboratorial - Síntese de biodiesel

Nível de satisfação	Nº de respostas N = 7
1 – muito pouco	0
2 – pouco	0
3 – razoável	0
4 – elevada	2
5 – muito elevada	5
Não respondeu	0

Os resultados apresentados na Tabela 26 indicam que de um modo geral os alunos gostaram de realizar a atividade laboratorial – síntese de biodiesel. Estes resultados mostram que 2 dos alunos classificaram no nível 4 o seu grau de satisfação pela realização da atividade, e 5 no nível 5.

Questão – *O que mais gostou de fazer?*

Tabela 27 - Atividades que mais gostaram de realizar

Categoria de respostas	Exemplos de respostas	Nº de respostas N = 7
Parte experimental	<p>Aluno 3 – <i>O que gostei mais de fazer foi a parte prática.</i></p> <p>Aluno 5 – <i>Gostei imenso de fazer a síntese do biodiesel, pois comentei com um colega da universidade e a pessoa disse que falou disso mas que nunca fez a síntese.</i></p>	7

Os resultados apresentados na Tabela 27 indicam que os alunos consideraram a atividade laboratorial a parte mais aliciante do trabalho desenvolvido.

Questão – O que menos gostou de fazer?

Tabela 28 - Atividades que menos gostaram de realizar

Categoria de respostas	Exemplos de respostas	Nº de respostas N = 7
Cálculo de métricas	Aluno 3 – Não gostei dos cálculos.	4
Outras	Aluno 5 – Eu gostei de fazer tudo, pois acho bem aprender novos conceitos e métodos.	3

Os resultados apresentados na Tabela 28 indicam que a maioria dos alunos respondeu não gostar de efetuar os cálculos das métricas enquanto 3 alunos responderam que gostaram de tudo.

Dificuldade

De forma a aprofundar a compreensão das dimensões que seriam mais condicionantes do nível de satisfação, inquiriu-se os alunos quanto ao nível de dificuldade encontrada na realização laboratorial.

Questão – Teve alguma dificuldade na execução da atividade laboratorial? Explique.

Tabela 29 - Dificuldades percebidas na atividade laboratorial

Categoria de respostas	Exemplos de respostas	Nº de respostas N = 7
Não por:		
Hábitos de laboratório	Aluno 5 – Não tive pois estou habituada a trabalhar num laboratório e a seguir procedimentos.	3
Conhecimento das técnicas	Aluno 7 – porque já sei as técnicas utilizadas nesta síntese.	2
Simplicidade do procedimento	Aluno 3 – Na minha opinião acho que a atividade laboratorial é bastante simples.	1
Outras	Não respondeu	1

Os resultados apresentados na Tabela 29 indicam que os alunos consideraram que não tiveram dificuldades na execução da atividade laboratorial.

Inovação

Questão – *Classifique do ponto de vista da inovação a proposta de trabalho apresentada, numa escala de 1 a 5.*

Tabela 30 - Nível de inovação da proposta de trabalho apresentada

Nível de satisfação	Nº de respostas N = 7
1 - muito pouco	0
2 – pouco	0
3 – razoável	0
4 – elevada	3
5 – muito elevada	3
Não respondeu	1

Os alunos consideraram que a atividade era inovadora. Os resultados apresentados na Tabela 30 indicam que 6 dos alunos classificaram o grau de inovação nos níveis 4 ou 5, sendo igual o número de respostas em cada um desses níveis. Apenas 1 aluno não respondeu.

Questão – *Classifique do ponto de vista da inovação os aspetos que se apresentam a seguir, numa escala de 1 a 5:*

- *Avaliação prévia da verdura do protocolo;*
- *Construção da EV;*
- *Cálculo das métricas de massa.*

Sobre o grau de inovação dos aspetos concretos os resultados apresentam-se nas Tabelas 31 - 33.

Tabela 31 - Nível de inovação da atividade "Avaliação prévia da verdura do protocolo"

Nível de satisfação	Nº de respostas N = 7
1 - muito pouco	0
2 – pouco	0
3 – razoável	0
4 – elevada	2
5 – muito elevada	5
Não respondeu	0

Tabela 32 - Nível de inovação da atividade "Construção da EV"

Nível de satisfação	Nº de respostas N = 7
1 - muito pouco	0
2 – pouco	0
3 – razoável	0
4 – elevada	1
5 – muito elevada	6
Não respondeu	0

Tabela 33 - Nível de inovação da atividade "Cálculo de métricas de massa"

Nível de satisfação	Nº de respostas N = 7
1 - muito pouco	0
2 – pouco	0
3 – razoável	1
4 – elevada	2
5 – muito elevada	4
Não respondeu	0

A classificação foi semelhante para os dois primeiros aspetos 7 nos níveis 4 ou 5, sendo entre 5 e 6 no nível 5. No aspeto relativo ao cálculo de métricas a classificação é mais divergente, sendo 1 para o nível 3, 2 para o nível 4 e 4 para o nível 5.

Em suma, e tendo em conta os objetivos inicialmente delineados aquando aplicação do questionário, concluiu-se que os alunos ficaram com a ideia que a QV é uma prática da Química com objetivo, à priori, de proteger o meio ambiente e a saúde humana. Conclui-se também que os alunos gostaram de realizar as atividades propostas, salientando a parte prática e a construção da EV como preferidas e o cálculo de métricas como a que menos gostaram. Identificou-se que os alunos não apresentaram dificuldades na execução da atividade laboratorial, principalmente por se tratar de um curso profissional com uma componente laboratorial elevada, apresentando por isso hábitos/métodos de trabalho laboratorial. Relativamente à inovação do trabalho e mais concretamente à inovação das atividades avaliação prévia da verdura do protocolo, construção da EV e cálculo de métricas de massa concluiu-se que foram bastante inovadoras.

3.5. CONCLUSÕES

Na primeira aula os alunos estavam um pouco inibidos, talvez pelo facto de não conhecerem a professora. Gradualmente o grupo Turma mostrou-se empenhado e participativo, de tal forma que o entusiasmo na sala de aula era notório. Por se tratar de um tema novo aos ouvidos dos alunos e experiências novas, motivou para a aprendizagem da QV. Os mesmos aderiram completamente a todas as atividades propostas, e, constantemente questionavam para quando a integração da disciplina de QV no curso.

A divulgação dos conceitos da QV e dos seus princípios teve, nos alunos, o efeito pretendido. Através das respostas dadas no questionário, verificou-se alguma compreensão dos conteúdos abordados. Os alunos compreenderam que a QV tem como objetivo a prevenção e proteção do meio ambiente pois estabeleceram relações entre os conhecimentos adquiridos pela síntese realizada e os 12 Princípios da QV. Este facto comprovou-se quando os alunos, por exemplo, verificaram que a síntese de biodiesel produz resíduos mas, como não apresentavam perigos para a saúde humana e ambiente, não influenciavam a verdura.

O entusiasmo e atenção dos alunos foram constantes ao longo do trabalho desenvolvido, em particular e com base nos resultados obtidos e observados, na construção da Estrela Verde e na atividade laboratorial onde os alunos não revelaram qualquer dificuldade. Constatou-se esta situação pela maneira como manipulavam os materiais e reagentes, como se movimentavam no laboratório e pelas respostas dadas no questionário de avaliação da atividade. Um dos aspetos positivos observados foi a grande motivação por parte dos alunos ao realizar a atividade laboratorial devido à discussão sobre as vantagens do uso do biodiesel, uma vez que este é oriundo de uma fonte renovável de energia. A esta conclusão juntam-se as respostas dadas pelos alunos referindo a parte experimental como a mais aliciante do trabalho desenvolvido. Mostrou-se também a importância do tratamento adequado dos resíduos formados, reservando os mesmos em recipientes devidamente rotulados para uma posterior reutilização, no caso, o glicerol. Este comportamento, infelizmente, não é muito comum nas escolas sendo que, dois alunos fizeram referência, no questionário, desta aprendizagem.

Um dos aspetos menos positivos, e também apresentados pelos alunos como sendo a parte menos aliciante do trabalho, foi a avaliação da verdura através do

cálculo de métricas de massa. É visível a constante resistência dos alunos quando se pretende relacionar as ciências Matemática, Física e Química.

3.6. BIBLIOGRAFIA

1. Agrupamento de Escolas de Mem Martins, <https://aememmartins-public.sharepoint.com/> acessido em agosto de 2015.
2. Educa – Cultura Científica e Ensino/Aprendizagem de Química. Química Verde, http://educa.fc.up.pt/ficheiros/projectos/18/documentos_misc/16/Int_QV.pptx (acedido em maio de 2015).
3. Educa – Cultura Científica e Ensino/Aprendizagem de Química. EV, http://educa.fc.up.pt/ficheiros/projectos/18/documentos_misc/17/Estrela%20Verde.pptx (acedido em maio de 2015).
4. Pedagogia da Química Verde – Educação para a Sustentabilidade. Tabelas de pontuação de perigos e princípios, http://educa.fc.up.pt/documentosQV/Tabelas_EV_PT.pdf (acedido em maio de 2015).
5. Pedagogia da Química Verde – Educação para a Sustentabilidade. Documentos de apoio para as aulas, http://educa.fc.up.pt/documentosQV/3_tabela_prencher_riscos.pdf (acedido em maio de 2015).
6. Pedagogia da Química Verde – Educação para a Sustentabilidade. Documentos de apoio para as aulas, http://educa.fc.up.pt/documentosQV/6_tabela_EV10.pdf (acedido em maio de 2015).
7. Pedagogia da Química Verde – Educação para a Sustentabilidade. Documentos de apoio para as aulas, http://educa.fc.up.pt/documentosQV/EV_10%20pontas_para_preencher.pdf (acedido em maio de 2015).
8. Pedagogia da Química Verde – Educação para a Sustentabilidade. Síntese da benzalacetofenona a macroescala, <http://pedagogiadaquimicaverde.fc.up.pt/qv/sinteses.php?id=58> (acedido em agosto de 2015).
9. Educa – Cultura Científica e Ensino/Aprendizagem de Química. Experiências, Ensino Secundário, http://educa.fc.up.pt/experiencias_detalhe.php?id=249 (acedido em agosto de 2015).
10. Agência nacional do petróleo, gás natural e biocombustíveis, http://nxt.anp.gov.br/NXT/gateway.dll/leg/resolucoes_anp/2014/agosto/ranp%2045

%20-%202014.xml?fn=document-frameset.htm\$f=templates\$3.0 (acedido março de 2015).

CAPÍTULO 4 – CONCLUSÕES FINAIS

De acordo com o referido no capítulo 1, os objetivos específicos do trabalho realizado foram:

- ✓ Introduzir alterações nos protocolos encontrados na literatura, para as sínteses da benzalacetofenona e biodiesel, com vista à melhoria da verdura, utilizando as métricas da QV (EV) para medir a verdura resultante dessas alterações;
- ✓ Realizar sínteses utilizando procedimentos adequados ao ensino da Química no ensino secundário regular e profissional do curso de Técnico de Análise Laboratorial.
- ✓ Implementar a síntese do biodiesel em sala de aula e avaliar os resultados.

A seguir, procura efetuar-se um resumo dos resultados obtidos e o cumprimento destes objetivos e fazer algumas sugestões para trabalho futuro, concluindo-se com algumas reflexões breves de natureza geral.

Os objetivos são considerados individualmente a seguir.

Introduzir alterações nos protocolos encontrados na literatura, para as sínteses da benzalacetofenona e biodiesel, com vista à melhoria da verdura, utilizando as métricas da QV (EV) para medir a verdura resultante dessas alterações: Foram introduzidas alterações nos protocolos encontrados na literatura, para as sínteses da benzalacetofenona e biodiesel, com vista à melhoria da verdura dos mesmos. A avaliação da verdura foi efetuada através da EV. Para a síntese da benzalacetofenona, a alteração passou pela combinação das EV das fases de reação, isolamento e purificação dos diversos protocolos que culminou num protocolo mais verde. Para a síntese do biodiesel, a alteração, nos protocolos encontrados na literatura, passou pela substituição do metanol pelo etanol dando origem a protocolos mais verdes. Conclui-se que foi atingido o objetivo específico, inicialmente proposto, pois foram obtidos protocolos mais verdes. Salienta-se, que não se efetuou a combinação das EV das diversas fases, na síntese do biodiesel, pelo que não se verificou a possibilidade de existência de protocolos ainda mais

verdes. Sugere-se, num trabalho futuro, esta combinação. Verificou-se que a EV é uma ferramenta de extrema utilidade na perseguição da verdura. Permitiu uma análise global da verdura dos protocolos, pois considerou os perigos de todas as substâncias envolvidas no processo, os perigos dos resíduos formados, a eficiência energética, entre outros parâmetros da QV.

Realizar sínteses utilizando procedimentos adequados ao ensino da Química no ensino secundário regular e profissional do curso de Técnico de Análise Laboratorial: Verificou-se, no protocolo otimizado para a síntese da benzalacetofenona, que o tempo de reação era excessivo para uma aula no ensino secundário, inviabilizando a sua implementação. Deste modo foi introduzida a alteração, redução do tempo de reação e foi realizada a síntese. Uma vez que na literatura o produto apresenta-se cristalino e não tendo-se verificado esta situação, introduziram-se novas alterações que culminaram num protocolo de execução laboratorial simples, viável, podendo ser implementado em sala de aula com maior segurança. Como proposta de futuro trabalho, sugere-se a implementação do protocolo à microescala, isto é, com diminuição da quantidade de reagentes utilizada.

Realizou-se a síntese do biodiesel implementando-se os quatro protocolos alterados e dois não alterados. Para os protocolos alterados não se obtiveram os resultados esperados, pois não houve separação de fases (fase mais densa – glicerol e fase menos densa – biodiesel). Para os protocolos não alterados obtiveram-se os resultados esperados, tendo-se realizado alguns testes de identificação ao biodiesel obtido. Dentre destes protocolos escolheu-se o mais verde e elaborou-se, a partir deste, outro com introdução de testes de identificação do biodiesel. O resultado foi um protocolo de execução laboratorial simples, viável, podendo ser implementado em sala de aula com maior segurança. Uma vez que na literatura¹ foi encontrado como entrave a utilização do etanol devido à dificuldade apresentada na separação de fases, sugere-se, nos protocolos analisados e num futuro trabalho, o estudo de condições que permitam ultrapassar esta dificuldade.

¹ Ivon P. Lobo, Sérgio L. C. Ferreira, Rosenira S. Cruz, Biodiesel: Parâmetros de qualidade e métodos analíticos, Química Nova, 32, 1596-1608, 2009.

Ambas as sínteses adequam-se aos currículos do ensino secundário, regular e profissional, pois abarcam conteúdos (reações de compostos orgânicos) exigidos nos mesmos. Além disso, e como já foi referido, a síntese do biodiesel é uma das atividades, de projeto laboratorial, exigidas no 12º ano na disciplina de Química. Segundo o Programa² de Física e Química A, para o secundário da área de Ciências e Tecnologias, pretende-se que os alunos verifiquem a contribuição da Química no mundo atual para um futuro sustentável em áreas vitais para a sociedade (recursos naturais, onde se engloba a síntese do biodiesel; saúde, nomeadamente a síntese de medicamentos, onde se engloba a síntese da benzalacetofenona). No entanto, sabe-se que, dada a rigidez do programa e tempo disponível para o seu cumprimento, torna-se difícil a implementação de novas atividades laboratoriais no ensino secundário regular (10º e 11º anos). No entanto, este problema não se coloca no ensino profissional, havendo alguma flexibilidade na escolha das atividades laboratoriais a desenvolver. Fica a proposta da implementação destes protocolos para as sínteses da benzalacetofenona e biodiesel, neste ensino, na disciplina de Química Aplicada.

Implementar a síntese do biodiesel em sala de aula e avaliar os resultados: Foi implementado o protocolo, avaliado e implementado no capítulo 2, para a síntese do biodiesel, numa turma do 10º ano do ensino profissional Técnico de Análise Laboratorial do Agrupamento de Escolas de Mem Martins, em Sintra. Antecederam às aulas experimentais (no total de 2, com duração de 100 minutos cada), 2 aulas teóricas (com duração de 100 minutos cada). Foi proposta, aos alunos, a avaliação prévia da veracidade do protocolo, elaborado no capítulo 2, para a síntese da benzalacetofenona, através da EV. Os alunos puderam aplicar os 12 Princípios da QV, através da EV, a uma situação real de síntese. Nas duas aulas experimentais, foi solicitada a avaliação prévia da veracidade do protocolo para a síntese do biodiesel, através da EV, permitindo uma familiarização com a síntese que iriam realizar. Foi ainda pedido que realizassem a síntese do biodiesel e calculassem métricas de massa (Fator E e RME). Com isto, os alunos puderam verificar alguns resultados de investigação, nomeadamente na síntese de um

² Ministério da Educação e Ciência,

http://www.dge.mec.pt/sites/default/files/Secundario/Documentos/Documentos_Disciplinas_novo/Curso_Ciencias_Tecnologias/Fisica_Quimica_A/programa_fqa_10_11.pdf (acedido em agosto de 2015)

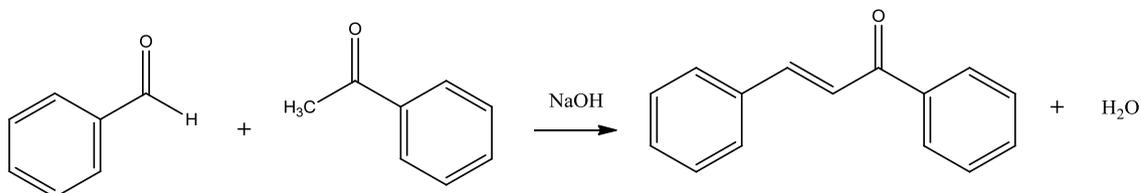
biocombustível, com impacto na sociedade e ambiente. A avaliação da verdura e realização da síntese permitiram aos alunos relacionar a prática da Química numa perspetiva “verde” com o Desenvolvimento Sustentável.

Para uma melhor consolidação dos conhecimentos resultantes da aplicação dos 12 Princípios da QV, sugere-se que os alunos realizem a síntese do biodiesel a partir de dois protocolos a diferentes escalas (protocolo elaborado no capítulo 2 e protocolo a microescala³), calculem as métricas de massa e comparem resultados.

³ Pedagogia da Química Verde – Educação para a Sustentabilidade, Projeto de Ciência Viva, http://educa.fc.up.pt/ficheiros/fichas/1298/Biodiesel_Protocolo.pdf

ANEXOS

ANEXO I – PROTOCOLO 1 PARA A SÍNTESE DA BENZALACETOFENONA



Reação: Colocar 6 mmol de NaOH num gobelé e adicionar 3 mL de uma solução água/etanol (1;1,5). Adicionar 5 mmol de acetofenona e 5 mmol de benzaldeído. Agitar a mistura reacional à temperatura ambiente durante 4 horas.

Isolamento do produto: Arrefecer a mistura reacional num banho de gelo. Filtrar o sólido formado com funil de Büchner e lavar com água destilada até à neutralização.

Purificação: Não é prescrita.

Segurança: A síntese deve ser realizada na hotte. Ver perigos associados aos reagentes utilizados na Tabela 1.

Avaliação da verdura: A avaliação foi realizada com a Estrela Verde (EV) e os resultados apresentam-se na Figura 1.

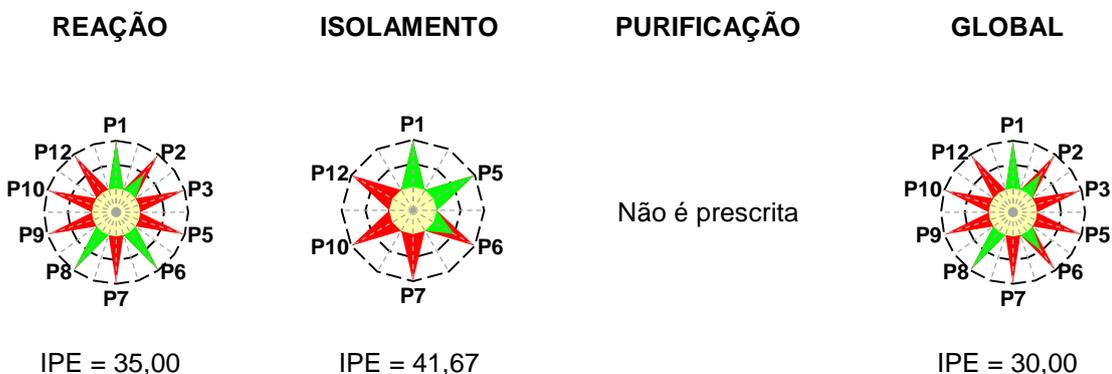
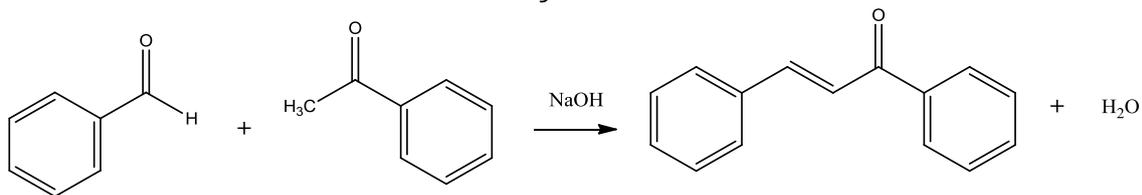


Figura 1 - Avaliação da verdura (EV) para a síntese da benzalacetofenona

Construção das EV



Na Tabela 1 apresentam-se os códigos dos perigos e a classificação dos perigos e na Tabela 2 as componentes e pontuações para construir as EV.

Tabela 1 - Perigos para a síntese da benzalacetofenona, segundo o protocolo 1^a

Substâncias envolvidas	Fase			Código de perigo	Classificação dos perigos para ...		
	R	I	Pu		SH	A	F
Reagentes estequiométricos							
Acetofenona (CAS 98-86-2)	√			H302; H319	2	1	1
Benzaldeído ^b (CAS 100-52-7)	√			H302	2	1	1
Substâncias auxiliares							
-							
Solventes							
Etanol ^b (CAS 64-17-5)	√			H225	1	1	3
Água ^{a,b}	√	√		-	1	1	1
Catalisadores							
Hidróxido de sódio (CAS 1310-73-2)	√			H314	3	1	1
Produto							
Benzalacetofenona (CAS 94-41-7)	√	√		H302; H319; H335	2	1	1
Resíduos							
Água		√		-	1	1	1
Hidróxido de sódio (solução aquosa)		√		-	1	1	1
Etanol ^b		√		H225	1	1	3

^a R – Reação; I – Isolamento; Pu – Purificação; SH – Saúde humana; A – Ambiente; F – Físicos

^a Renováveis; ^b Degradáveis com produtos de degradação inócuos

Tabela 2 - Componentes e pontuações para construir as EV da síntese da benzalacetofenona, segundo o protocolo 1^a

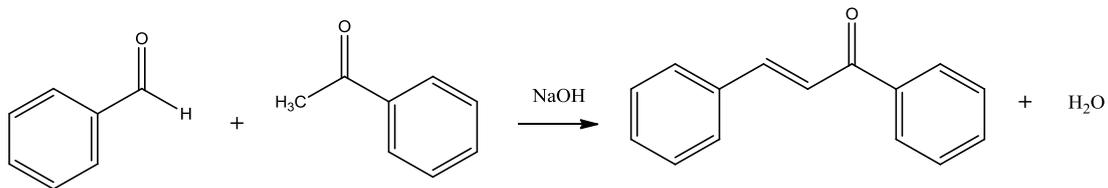
Princípios da Química Verde	Reação		Isolamento		Global	
	P	Explicação	P	Explicação	P	Explicação
P1 Prevenção	3	Sem resíduos	3	Água; solução aquosa diluída de NaOH e etanol	3	Água; solução aquosa diluída de NaOH e etanol
P2 Economia atómica	2	Formação de coproduto (água)		NA	2	Formação de coproduto (água)
P3 Sínteses menos perigosas	1	NaOH		NA	1	NaOH
P5 Solventes e outras substâncias auxiliares mais seguras	1	NaOH	3	Água	1	NaOH
P6 Planificação para conseguir eficácia energética	3	Pressão e temperaturas ambientais	2	$0^{\circ}\text{C} \leq T \leq 100^{\circ}\text{C}$	2	$0^{\circ}\text{C} \leq T \leq 100^{\circ}\text{C}$
P7 Uso de matérias primas renováveis	1	Substâncias não renováveis	1	Substâncias não renováveis	1	Substâncias não renováveis
P8 Redução de derivatizações	3	Uma etapa		NA	3	Uma etapa
P9 Catalisadores	1	NaOH		NA	1	NaOH
P10 Planificação para a degradação	1	Substâncias não degradáveis a produtos inócuos	1	Substâncias não degradáveis a produtos inócuos	1	Substâncias não degradáveis a produtos inócuos
P12 Química inerentemente mais segura quanto à prevenção de acidentes	1	Etanol	1	Etanol	1	Etanol

^a P – Pontuação; NA – Não aplicável

Referências:

Adaptado de Ritter, M., Souza, A. O., Pacheco, B. S., Freitag, R. A. e Pereira, C. M. P. Procedimentos em química sustentável para aulas práticas de química orgânica, Universidade Federal de Pelotas, http://www.ufpel.edu.br/cic/2011/anais/pdf/CE/CE_01167.pdf acedido em fevereiro de 2014.

ANEXO II – PROTOCOLO 2A PARA A SÍNTESE DA BENZALACETOFENONA



Reação: Dissolver 60 mmol de NaOH em 30 mL de água/etanol (1:1) à temperatura ambiente. Adicionar 5,10 mL (49.98 mmol que corresponde a um excesso de 0.52%) de benzaldeído e 5,80 mL (49.72 mmol) de acetofenona. Agitar a mistura à temperatura ambiente durante 30 minutos.

Isolamento do produto: Arrefecer a mistura reacional num banho de gelo. Filtrar o sólido formado com funil de Büchner e lavar com água destilada (50 mL) até à neutralização. Secar o sólido obtido num exsiccador sobre sulfato de cálcio anidro.

Purificação: Não é prescrita.

Segurança: A síntese deve ser realizada na hotte. Ver perigos associados aos reagentes utilizados na Tabela 1.

Avaliação da verdura: A avaliação foi realizada com a Estrela Verde (EV) e os resultados apresentam-se na Figura 1.

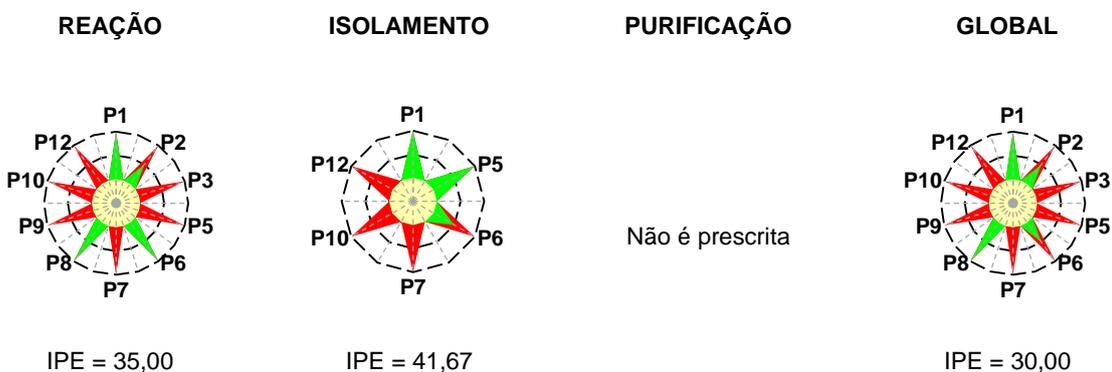
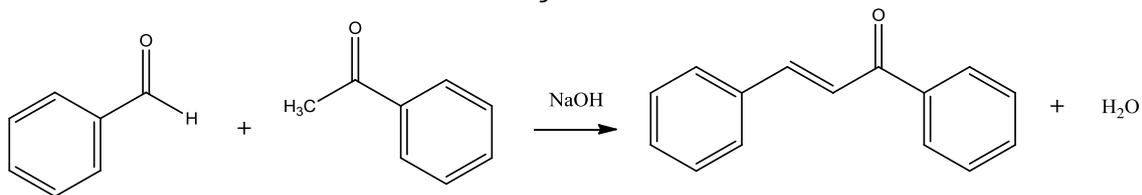


Figura 1 - Avaliação da verdura (EV) para a síntese da benzalacetofenona

Construção das EV



Na Tabela 1 apresentam-se os códigos dos perigos e a classificação dos perigos e na Tabela 2 as componentes e pontuações para construir as EV.

Tabela 1 - Perigos para a síntese da benzalacetofenona, segundo o protocolo 2A^a

Substâncias envolvidas	Fase			Código de perigo	Classificação dos perigos para ...		
	R	I	Pu		SH	A	F
Reagentes estequiométricos							
Acetofenona (CAS 98-86-2)	√			H302; H319	2	1	1
Benzaldeído ^b (CAS 100-52-7)	√			H302	2	1	1
Substâncias auxiliares							
-							
Solventes							
Etanol ^b (CAS 64-17-5)	√			H225	1	1	3
Água ^{a,b}	√	√		-	1	1	1
Catalisadores							
Hidróxido de sódio (CAS 1310-73-2)	√			H314	3	1	1
Produto							
Benzalacetofenona (CAS 94-41-7)	√	√		H302; H319; H335	2	1	1
Resíduos							
Água		√		-	1	1	1
Hidróxido de sódio (solução aquosa diluída)		√		-	1	1	1
Etanol ^b		√		H225	1	1	3
Solução aquosa diluída de benzaldeído		√			1	1	1

^aR – Reação; I – Isolamento; Pu – Purificação; SH – Saúde humana; A – Ambiente; F – Físicos

^aRenováveis; ^bDegradáveis com produtos de degradação inócuos

Tabela 2 - Componentes e pontuações para construir as EV da síntese da benzalacetofenona, segundo o protocolo 2A^a

Princípios da Química Verde	Reação		Isolamento		Global	
	P	Explicação	P	Explicação	P	Explicação
P1 Prevenção	3	Sem resíduos	3	Água; solução aquosa diluída de NaOH; etanol e solução diluída de benzaldeído	3	Água; solução aquosa diluída de NaOH; etanol e solução diluída de benzaldeído (<10%)
P2 Economia atómica	2	Formação de coproduto (água) e excesso de benzaldeído (<10%)		NA	2	Formação de coproduto (água) e excesso de benzaldeído (<10%)
P3 Sínteses menos perigosas	1	NaOH		NA	1	NaOH
P5 Solventes e outras substâncias auxiliares mais seguras	1	NaOH	3	Água	1	NaOH
P6 Planificação para conseguir eficácia energética	3	Pressão e temperaturas ambientais	2	0°C ≤ T ≤ 100°C	2	0°C ≤ T ≤ 100°C
P7 Uso de matérias primas renováveis	1	Substâncias não renováveis	1	Substâncias não renováveis	1	Substâncias não renováveis
P8 Redução de derivatizações	3	Uma etapa		NA	2	Duas etapas
P9 Catalisadores	1	NaOH		NA	1	NaOH
P10 Planificação para a degradação	1	Substâncias não degradáveis a produtos inócuos	1	Substâncias não degradáveis a produtos inócuos	1	Substâncias não degradáveis a produtos inócuos
P12 Química inerentemente mais segura quanto à prevenção de acidentes	1	Etanol	1	Etanol	1	Etanol

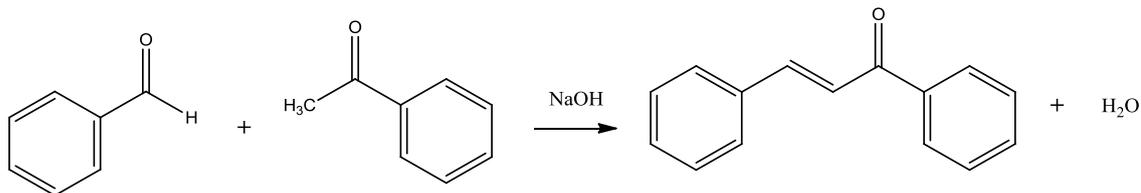
^a P – Pontuação; NA – Não aplicável

Referências:

Adaptado de Ritter, M., Souza, A. O., Pacheco, B. S., Freitag, R. A. e Pereira, C. M. P. Procedimentos em química sustentável para aulas práticas de química orgânica, Universidade Federal de Pelotas http://www.ufpel.edu.br/cic/2011/anais/pdf/CE/CE_01167.pdf acedido em fevereiro de 2014.

Adaptado de Kohler, E. P. e Chadwell, H. M. (2005). Org. Syntheses, 1, 78, 1941.

ANEXO III – PROTOCOLO 2B PARA A SÍNTESE DA BENZALACETOFENONA



Reação: Dissolver 60 mmol de NaOH em 30 mL de água/etanol (1:1) à temperatura ambiente. Adicionar 5,10 mL (49.98 mmol que corresponde a um excesso de 0.52%) de benzaldeído e 5.80 mL (49.72 mmol) de acetofenona. Agitar a mistura à temperatura ambiente durante 15 minutos.

Isolamento do produto: Arrefecer a mistura reacional num banho de gelo. Filtrar o sólido formado com funil de Büchner e lavar com água destilada (50 mL) até à neutralização. Secar o sólido obtido num exsiccador sobre sulfato de cálcio anidro.

Purificação: Não é prescrita.

Segurança: A síntese deve ser realizada na hotte. Ver perigos associados aos reagentes utilizados na Tabela 1.

Avaliação da verdura: A avaliação foi realizada com a Estrela Verde (EV) e os resultados apresentam-se na Figura 1.

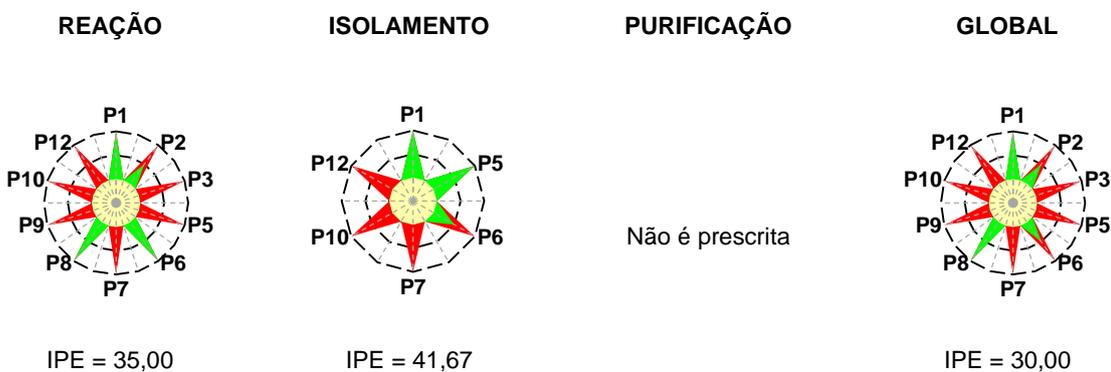
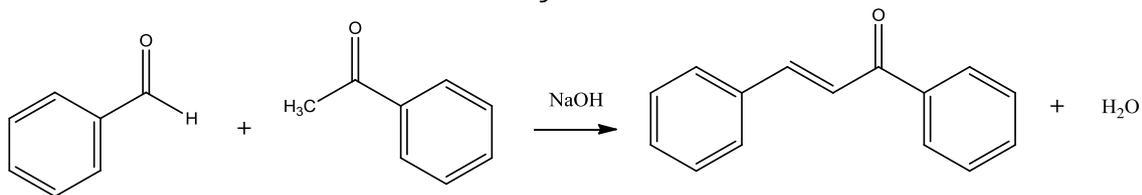


Figura 1 - Avaliação da verdura (EV) para a síntese da benzalacetofenona

Construção das EV



Na Tabela 1 apresentam-se os códigos dos perigos e a classificação dos perigos e na Tabela 2 as componentes e pontuações para construir as EV.

Tabela 1 - Perigos para a síntese da benzalacetofenona, segundo o protocolo 2B^a

Substâncias envolvidas	Fase			Código de perigo	Classificação dos perigos para		
	R	I	Pu		SH
Reagentes estequiométricos							
Acetofenona (CAS 98-86-2)	√			H302; H319	2	1	1
Benzaldeído ^b (CAS 100-52-7)	√			H302	2	1	1
Substâncias auxiliares							
-							
Solventes							
Etanol ^b (CAS 64-17-5)	√			H225	1	1	3
Água ^{a,b}	√	√		-	1	1	1
Catalisadores							
Hidróxido de sódio (CAS 1310-73-2)	√			H314	3	1	1
Produto							
Benzalacetofenona (CAS 94-41-7)	√	√		H302; H319; H335	2	1	1
Resíduos							
Água		√		-	1	1	1
Hidróxido de sódio (solução aquosa diluída)		√		-	1	1	1
Etanol ^b		√		H225	1	1	3
Solução aquosa diluída de benzaldeído		√			1	1	1

^a R – Reação; I – Isolamento; Pu – Purificação; SH – Saúde humana; A – Ambiente; F – Físicos

^a Renováveis; ^b Degradáveis com produtos de degradação inócuos

Tabela 34- Componentes e pontuações para construir as EV da síntese da benzalacetofenona, segundo o protocolo 2B^a

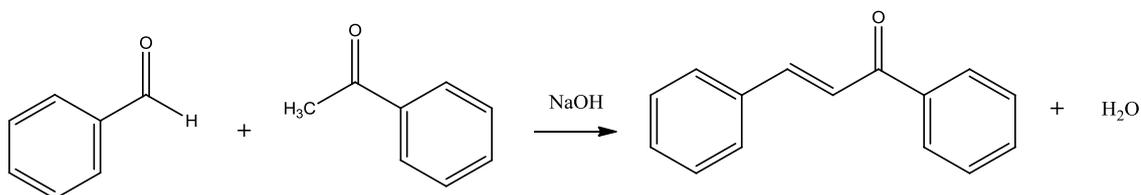
Princípios da Química Verde	Reação		Isolamento		Global	
	P	Explicação	P	Explicação	P	Explicação
P1 Prevenção	3	Sem resíduos	3	Água; solução aquosa diluída de NaOH; etanol e solução diluída de benzaldeído	3	Água; solução aquosa diluída de NaOH; etanol e solução diluída de benzaldeído (<10%)
P2 Economia atômica	2	Formação de coproduto (água) e excesso de benzaldeído (<10%)		NA	2	Formação de coproduto (água) e excesso de benzaldeído (<10%)
P3 Sínteses menos perigosas	1	NaOH		NA	1	NaOH
P5 Solventes e outras substâncias auxiliares mais seguras	1	NaOH	3	Água	1	NaOH
P6 Planificação para conseguir eficácia energética	3	Pressão e temperaturas ambientais	2	0°C ≤ T ≤ 100°C	2	0°C ≤ T ≤ 100°C
P7 Uso de matérias primas renováveis	1	Substâncias não renováveis	1	Substâncias não renováveis	1	Substâncias não renováveis
P8 Redução de derivatizações	3	Uma etapa		NA	2	Duas etapas
P9 Catalisadores	1	NaOH		NA	1	NaOH
P10 Planificação para a degradação	1	Substâncias não degradáveis a produtos inócuos	1	Substâncias não degradáveis a produtos inócuos	1	Substâncias não degradáveis a produtos inócuos
P12 Química inerentemente mais segura quanto à prevenção de acidentes	1	Etanol	1	Etanol	1	Etanol

^a P – Pontuação; NA – Não aplicável

Referências:

Adaptado de Ritter, M., Souza, A. O., Pacheco, B. S., Freitag, R. A. e Pereira, C. M. P. Procedimentos em química sustentável para aulas práticas de química orgânica, Universidade Federal de Pelotas, http://www.ufpel.edu.br/cic/2011/anais/pdf/CE/CE_01167.pdf acedido em fevereiro de 2014.

ANEXO IV – PROTOCOLO 3A PARA A SÍNTESE DA BENZALACETOFENONA



Reação: Colocar 60 mmol de NaOH num gobelé e adicionar 30 mL de água/etanol (1:1). Agitar a mistura num banho de gelo durante alguns minutos até a dissolução completa do NaOH. Retirar a mistura do banho de gelo e adicionar 5,10 mL (49.98 mmol que corresponde a um excesso de 0.52%) de benzaldeído e 5.80 mL (49.72 mmol) de acetofenona. Agitar a mistura à temperatura ambiente durante 15 minutos.

Isolamento do produto: Filtrar o sólido formado com funil de Büchner e lavar com água destilada (50 mL) até à neutralização. Secar o sólido obtido num exsiccador sobre sulfato de cálcio anidro.

Purificação: Não é prescrita.

Segurança: A síntese deve ser realizada na hotte. Ver perigos associados aos reagentes utilizados na Tabela 1.

Avaliação da verdura: A avaliação foi realizada com a Estrela Verde (EV) e os resultados apresentam-se na Figura 1.

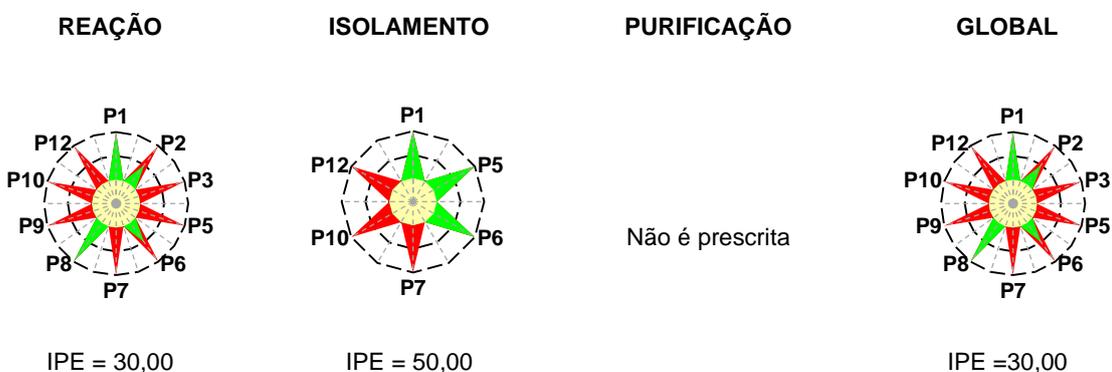
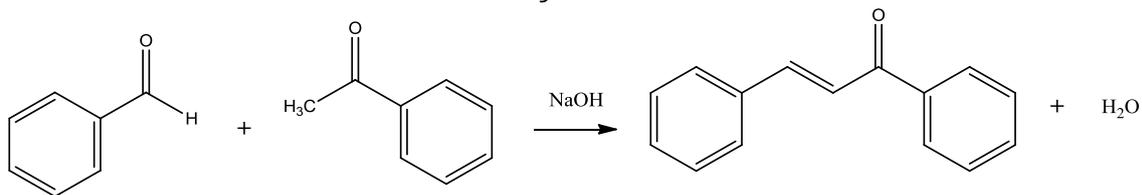


Figura 1 - Avaliação da verdura (EV) para a síntese da benzalacetofenona

Construção das EV



Na Tabela 1 apresentam-se os códigos dos perigos e a classificação dos perigos e na Tabela 2 as componentes e pontuações para construir as EV.

Tabela 1 - Perigos para a síntese da benzalacetofenona, segundo o protocolo 3A^a

Substâncias envolvidas	Fase			Código de perigo	Classificação dos perigos para		
	R	I	Pu		SH	A	F
Reagentes estequiométricos							
Acetofenona (CAS 98-86-2)	√			H302; H319	2	1	1
Benzaldeído ^p (CAS 100-52-7)	√			H302	2	1	1
Substâncias auxiliares							
-							
Solventes							
Etanol ^b (CAS 64-17-5)	√			H225	1	1	3
Água ^{a,b}	√	√		-	1	1	1
Catalisadores							
Hidróxido de sódio (CAS 1310-73-2)	√			H314	3	1	1
Produto							
Benzalacetofenona (CAS 94-41-7)	√	√		H302; H319; H335	2	1	1
Resíduos							
Água		√		-	1	1	1
Hidróxido de sódio (solução aquosa diluída)		√		-	1	1	1
Etanol ^b		√		H225	1	1	3
Solução aquosa diluída de benzaldeído		√			1	1	1

^a R – Reação; I – Isolamento; Pu – Purificação; SH – Saúde humana; A – Ambiente; F – Físicos

^a Renováveis; ^b Degradáveis com produtos de degradação inócuos

Tabela 2 - Componentes e pontuações para construir as EV da síntese da benzalacetofenona, segundo o protocolo 3A^a

Princípios da Química Verde	Reação		Isolamento		Global	
	P	Explicação	P	Explicação	P	Explicação
P1 Prevenção	3	Sem resíduos	3	Água; solução aquosa diluída de NaOH; etanol e solução diluída de benzaldeído	3	Água; solução aquosa diluída de NaOH; etanol e solução diluída de benzaldeído (<10%)
P2 Economia atómica	2	Formação de coproduto (água) e excesso de benzaldeído (<10%)		NA	2	Formação de coproduto (água) e excesso de benzaldeído (<10%)
P3 Sínteses menos perigosas	1	NaOH		NA	1	NaOH
P5 Solventes e outras substâncias auxiliares mais seguras	1	NaOH	3	Água	1	NaOH
P6 Planificação para conseguir eficácia energética	2	0°C ≤ T ≤ 100°C	3	Pressão e temperaturas ambientais	2	0°C ≤ T ≤ 100°C
P7 Uso de matérias primas renováveis	1	Substâncias não renováveis	1	Substâncias não renováveis	1	Substâncias não renováveis
P8 Redução de derivatizações	3	Uma etapa		NA	3	Uma etapa
P9 Catalisadores	1	NaOH		NA	1	NaOH
P10 Planificação para a degradação	1	Substâncias não degradáveis a produtos inócuos	1	Substâncias não degradáveis a produtos inócuos	1	Substâncias não degradáveis a produtos inócuos
P12 Química inerentemente mais segura quanto à prevenção de acidentes	1	Etanol	1	Etanol	1	Etanol

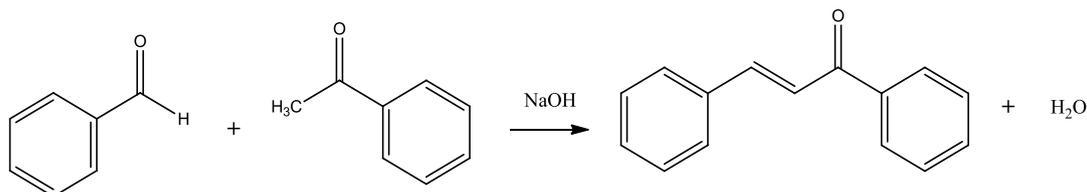
^aP – Pontuação; NA – Não aplicável

Referências:

Adaptado de Ritter, M., Souza, A. O., Pacheco, B. S., Freitag, R. A. e Pereira, C. M. P. Procedimentos em química sustentável para aulas práticas de química orgânica, Universidade Federal de Pelotas http://www.ufpel.edu.br/cic/2011/anais/pdf/CE/CE_01167.pdf acedido em fevereiro de 2014.

Adaptado de Kohler, E. P., Chadwell, H. M. (2005). Org. Syntheses, 1, 78, 1941.

ANEXO V – PROTOCOLO 3B PARA A SÍNTESE DA BENZALACETOFENONA



Reação: Colocar 60 mmol de NaOH num gobelé e adicionar 30 mL de água/etanol (1:1). Agitar a mistura num banho de gelo durante alguns minutos até a dissolução completa do NaOH. Retirar a mistura do banho de gelo e adicionar 5,10 mL (49.98 mmol que corresponde a um excesso de 0.52%) de benzaldeído e 5.80 mL (49.72 mmol) de acetofenona. Agitar a mistura à temperatura ambiente durante 30 minutos.

Isolamento do produto: Filtrar o sólido formado com funil de Büchner e lavar com água destilada (50 mL) até à neutralização. Secar o sólido obtido num exsiccador sobre sulfato de cálcio anidro.

Purificação: Não é prescrita.

Segurança: A síntese deve ser realizada na hotte. Ver perigos associados aos reagentes utilizados na Tabela 1.

Avaliação da verdura: A avaliação foi realizada com a Estrela Verde (EV) e os resultados apresentam-se na Figura 1.

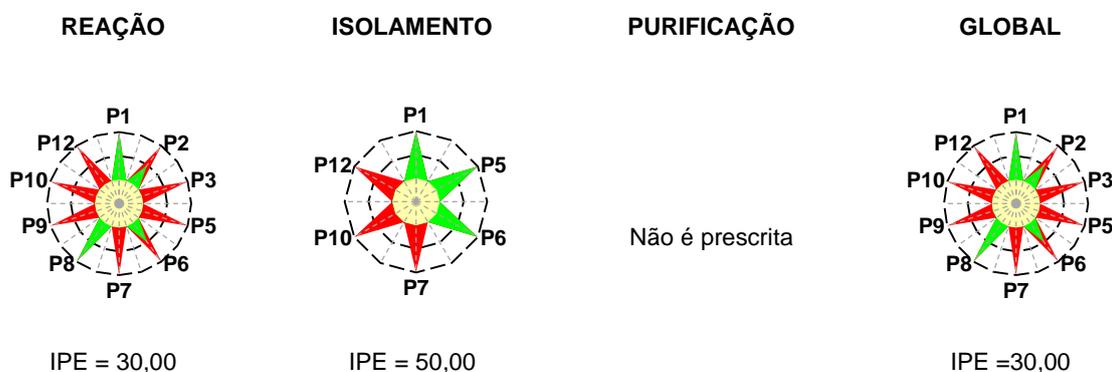
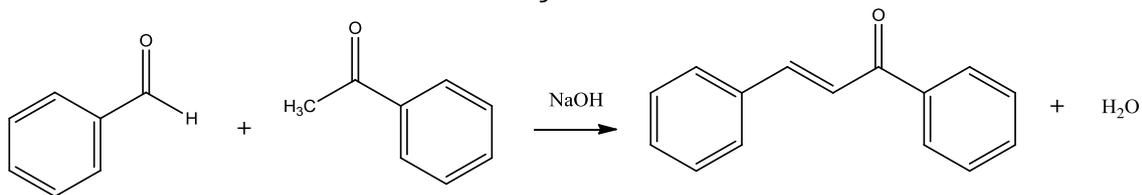


Figura 1 - Avaliação da verdura (EV) para a síntese da benzalacetofenona

Construção das EV



Na Tabela 1 apresentam-se os códigos dos perigos e a classificação dos perigos e na Tabela 2 as componentes e pontuações para construir as EV.

Tabela 1 - Perigos para a síntese da benzalacetofenona, segundo o protocolo 3B^a

Substâncias envolvidas	Fase			Código de perigo	Classificação dos perigos para ...		
	R	I	Pu		SH	A	F
Reagentes estequiométricos							
Acetofenona (CAS 98-86-2)	√			H302; H319	2	1	1
Benzaldeído ^b (CAS 100-52-7)	√			H302	2	1	1
Substâncias auxiliares							
-							
Solventes							
Etanol ^b (CAS 64-17-5)	√			H225	1	1	3
Água ^{a,b}	√	√		-	1	1	1
Catalisadores							
Hidróxido de sódio (CAS 1310-73-2)	√			H314	3	1	1
Produto							
Benzalacetofenona (CAS 94-41-7)	√	√		H302; H319; H335	2	1	1
Resíduos							
Água		√		-	1	1	1
Hidróxido de sódio (solução aquosa diluída)		√		-	1	1	1
Etanol ^b		√		H225	1	1	3
Solução aquosa diluída de benzaldeído		√			1	1	1

^a R – Reação; I – Isolamento; Pu – Purificação; SH – Saúde humana; A – Ambiente; F – Físicos

^a Renováveis; ^b Degradáveis com produtos de degradação inócuos

Tabela 2 - Componentes e pontuações para construir as EV da síntese da benzalacetofenona, segundo o protocolo 3B^a

Princípios da Química Verde	Reação		Isolamento		Global	
	P	Explicação	P	Explicação	P	Explicação
P1 Prevenção	3	Sem resíduos	3	Água; solução aquosa diluída de NaOH; etanol e solução diluída de benzaldeído	3	Água; solução aquosa diluída de NaOH; etanol e solução diluída de benzaldeído (<10%)
P2 Economia atómica	2	Formação de coproduto (água) e excesso de benzaldeído (<10%)		NA	2	Formação de coproduto (água) e excesso de benzaldeído (<10%)
P3 Sínteses menos perigosas	1	NaOH		NA	1	NaOH
P5 Solventes e outras substâncias auxiliares mais seguras	1	NaOH	3	Água	1	NaOH
P6 Planificação para conseguir eficácia energética	2	0°C ≤ T ≤ 100°C	3	Pressão e temperaturas ambientais	2	0°C ≤ T ≤ 100°C
P7 Uso de matérias primas renováveis	1	Substâncias não renováveis	1	Substâncias não renováveis	1	Substâncias não renováveis
P8 Redução de derivatizações	3	Uma etapa		NA	3	Uma etapa
P9 Catalisadores	1	NaOH		NA	1	NaOH
P10 Planificação para a degradação	1	Substâncias não degradáveis a produtos inócuos	1	Substâncias não degradáveis a produtos inócuos	1	Substâncias não degradáveis a produtos inócuos
P12 Química inerentemente mais segura quanto à prevenção de acidentes	1	Etanol	1	Etanol	1	Etanol

^aP – Pontuação; NA – Não aplicável

Referências:

Adaptado de Ritter, M., Souza, A. O., Pacheco, B. S., Freitag, R. A. e Pereira, C. M. P. Procedimentos em química sustentável para aulas práticas de química orgânica, Universidade Federal de Pelotas http://www.ufpel.edu.br/cic/2011/anais/pdf/CE/CE_01167.pdf acedido em fevereiro de 2014.

Adaptado de Kohler, E. P., Chadwell, H. M. (2005). Org. Syntheses, 1, 78, 1941.

ANEXO VI – PROTOCOLO 3A PARA A SÍNTESE DA BENZALACETOFENONA (MAIOR RENDIMENTO)

Protocolo 3A – Síntese da benzalacetofenona Procedimento experimental (adaptado de^{1,2})

A benzalacetofenona pertence à família das chalconas e são compostos que podem ser encontradas na natureza ou sintetizadas pelo Homem. Estes são compostos orgânicos, da família das cetonas, e apresentam grande interesse químico e farmacológico devido às suas atividades biológicas tais como: ação anti-inflamatória, hormonal, anti-hemorrágica, antialérgica, antioxidante e anticancerígena. São ainda responsáveis pelo aumento da resistência capilar e auxiliam a absorção da vitamina C.

O composto 1,3-Difenil-2-propen-1-ona (benzalacetofenona - figura 1, **3**) é obtido por reação de condensação entre o benzaldeído (figura 1, **1**) e a acetofenona (figura 1, **2**). A reação pode representar-se pela equação química representada na figura 1.

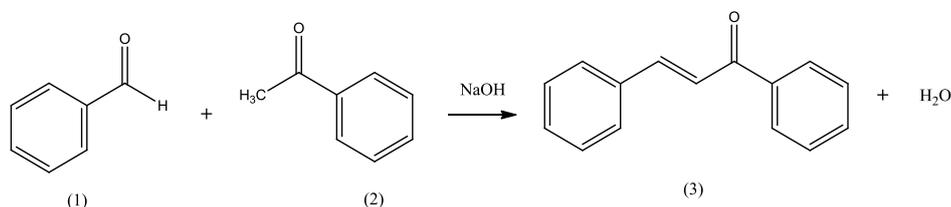


Figura 1- Equação 1: síntese do 1,3-difenil-2-propen-1-ona (benzalacetofenona)

1. Procedimento experimental

A. Reação

1. Num Gobelé de 120 mL contendo 2,4 g de NaOH, foram adicionados 30 mL de uma solução de água/etanol (1: 1). Agitar à temperatura ambiente até à dissolução completa do catalisador.
2. Arrefecer a mistura anterior num banho de gelo.



Figura 2 - Mistura de NaOH com água/etanol arrefecida

- Retirar a mistura anterior do banho, adicionar 5,8 mL de acetofenona e 5,1 mL de benzaldeído (Fig. 3) e deixar a mistura a agitar durante 15 min à temperatura ambiente (Fig. 4).



Figura 3 - Após adição de Acetofenona e Benzaldeído



Figura 4 - Mistura reacional após uns minutos de agitação

B. Isolamento do produto

- Transferir a mistura para um funil de Buchner e filtrar a pressão reduzida. (Fig. 5). Lavar o produto com água destilada até a água de lavagem apresentar pH 7. O produto bruto obtido apresenta aspeto cristalino (Fig. 6).



Figura 5 - Filtração por sucção



Figura 6 - Produto bruto obtido (benzalacetofenona)

- Secar o produto obtido num exsiccador.
- Medir a massa até obter uma variação de 1%.

Referências:

- Ritter, M. Souza, A. O., Pacheco, B. S., Freitag, R. A., Pereira, C. M. P. (2011). Procedimentos em química sustentável para aulas práticas de química orgânica, Universidade Federal de Pelotas, http://www.ufpel.edu.br/cic/2011/anais/pdf/CE/CE_01167.pdf (acedido em março de 2014).
- Kohler, E. P. e Chadwell, H. M. (2005). Organic Syntheses, 1, 78, 1941. disponível em <http://www.orgsyn.org/demo.aspx?prep=CV1P0078> (acedido em março de 2014).

Síntese da benzalacetofenona

Reagentes

Reagentes estequiométricos

Acetofenona

Benzaldeído

Catalisador

Hidróxido de sódio

Substâncias auxiliares

Água desionizada

Etanol

Produto

Benzalacetofenona

Coproduto

Água

Resíduos

NaOH (em solução aquosa diluída)

Excesso de benzaldeído (0,5 %)

Material e equipamento

Material

- 1 gobelé de 120 mL
- 2 pipetas graduadas de 5 mL
- Micropipeta
- Vidro de relógio (para pesagem do NaOH)
- Espátula
- Proveta de 50 mL
- Magnete
- Tina de vidro

- Termómetro
- Funil de Buchner

Equipamento

- Suporte Universal e garra
- Placa com agitação magnética
- Balança analítica ou semi-analítica

ANEXO VII – PROTOCOLO PARA A SÍNTESE DA BENZALACETOFENONA PARA ALUNOS

APL 10º CPTAL: SÍNTESE DA BENZALACETOFENONA Protocolo experimental

A benzalacetofenona pertence à família das chalconas e são compostos que podem ser encontradas na natureza ou sintetizadas pelo Homem. Estes são compostos orgânicos, da família das cetonas, e apresentam grande interesse químico e farmacológico devido às suas atividades biológicas tais como: ação anti-inflamatória, hormonal, anti-hemorrágica, antialérgica, antioxidante e anticancerígena. São ainda responsáveis pelo aumento da resistência capilar e auxiliam a absorção da vitamina C.

O composto 1,3-Difenil-2-propen-1-ona (benzalacetofenona - figura 1, **3**) é obtido por reação de condensação entre o benzaldeído (figura 1, **1**) e a acetofenona (figura 1, **2**). A reação pode representar-se pela equação química representada na figura 1.

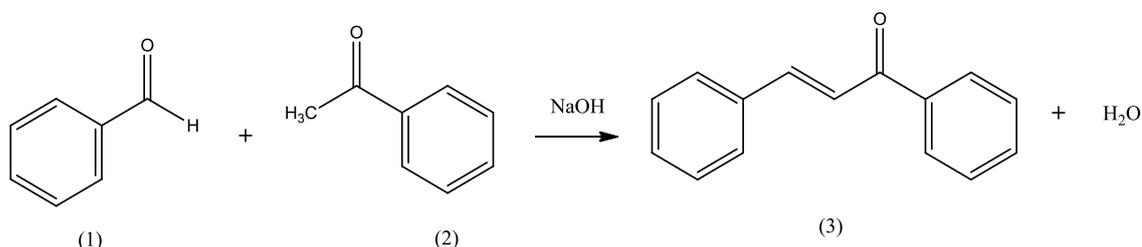


Figura 1- Equação 1: síntese do 1,3-difenil-2-propen-1-ona (benzalacetofenona)

1. Reagentes

Reagentes estequiométricos

Acetofenona

Benzaldeído

Catalisador

Hidróxido de sódio

Substâncias auxiliares

Água desionizada

Etanol

Produto

Benzalacetofenona

Resíduos

Água

NaOH (em solução aquosa diluída)

Excesso de benzaldeído (0,5 %)

2. Material e equipamento**Material**

- 1 gobelé de 120 ml
- 2 pipetas graduadas de 5 ml
- Micropipeta
- Vidro de relógio (para pesagem do NaOH)
- Espátula
- Proveta de 50 ml
- Magnete
- Tina de vidro
- Termómetro
- Funil de Buchner

Equipamento

- Suporte Universal e garra
- Placa com agitação magnética
- Balança analítica ou semi-analítica

3. Segurança

Substâncias envolvidas	Pictograma de perigo	Palavra - sinal	Advertência de perigo	Recomendações de prudência
Reagentes estequiométricos				
Acetofenona		Atenção	H302 - Nocivo por ingestão. H319 - Provoca irritação ocular grave	P305 + P351 + P338 - SE ENTRAR EM CONTACTO COM OS OLHOS: enxaguar cuidadosamente com água durante vários minutos. Se usar lentes de contacto, retire-as, se tal lhe for possível. Continuar a enxaguar.
Benzaldeído		Atenção	H302 - Nocivo por ingestão	-
Catalisador				
Hidróxido de sódio		Perigo	H314 - Provoca queimaduras na pele e lesões oculares graves	P280 - Usar luvas de protecção/ vestuário de protecção/ protecção ocular/ protecção facial. P305 + P351 + P338 - SE ENTRAR EM CONTACTO COM OS OLHOS: enxaguar cuidadosamente com água durante vários minutos. Se usar lentes de contacto, retire-as, se tal lhe for possível. Continuar a enxaguar. P310 - Contacte imediatamente um CENTRO DE INFORMAÇÃO ANTIVENENOS
Substâncias auxiliares				
Água desionizada	-	-	-	-
Etanol		Perigo	H225 - Líquido e vapor facilmente inflamáveis	P210 - Manter afastado do calor/faísca/chama aberta/superfícies quentes. Não fumar
Produto				
Benzalacetofenona		Atenção	H302 - Nocivo por ingestão. H319 - Provoca irritação ocular grave. H335 - Pode provocar irritação das vias respiratórias	P261 - Evitar respirar as poeiras. P305 + P351 + P338 - SE ENTRAR EM CONTACTO COM OS OLHOS: enxaguar cuidadosamente com água durante vários minutos. Se usar lentes de contacto, retire-as, se tal lhe for possível. Continuar a enxaguar
Resíduos				
Água	-	-	-	-
Hidróxido de sódio (em sol. aquosa)		Perigo	H314 - Provoca queimaduras na pele e lesões oculares graves	P280 - Usar luvas de protecção/ vestuário de protecção/ protecção ocular/ protecção facial. P305 + P351 + P338 - SE ENTRAR EM CONTACTO COM OS OLHOS: enxaguar cuidadosamente com água durante vários minutos. Se usar lentes de contacto, retire-as, se tal lhe for possível. Continuar a enxaguar. P310 - Contacte imediatamente um CENTRO DE INFORMAÇÃO ANTIVENENOS
Excesso de benzaldeído (0,5%)		Atenção	H302 - Nocivo por ingestão	-

4. Procedimento experimental

C. Reação

1. Medir, num Gobelé de 120 mL, 2,4 g de NaOH (Fig. 2).



Figura 2 - Hidróxido de sódio

2. Adicionar 30 mL de uma solução de água/etanol (1: 1) e agitar até dissolução completa do catalisador (NaOH).
3. Arrefecer a mistura anterior num banho de gelo. (Fig. 3)



Figura 3 - Mistura de NaOH com água/etanol arrefecida

4. Retirar a mistura anterior do banho, adicionar 5,8 mL de acetofenona e 5,1 mL de benzaldeído (Fig. 4) e deixar a mistura a agitar durante 15 min à temperatura ambiente (Fig. 5).



Figura 4 - Após adição de Acetofenona e de Benzaldeído



Figura 5 - Após uns minutos de agitação

D. Isolamento do produto

1. Transferir a mistura para um funil de Buchner e filtrar a pressão reduzida. (Fig. 6). Lavar o sólido com água até à neutralização da água de lavagem. Se necessário adicionar água ao gobelé para limpar os resíduos de produto (Não esquecer medir este volume de água utilizado).



Figura 6 – Filtração por sucção

5. Registo de dados experimentais e cálculos

Registo de dados	
Massa de NaOH / g	
Volume de água / mL	
Volume de etanol / mL	
Volume de acetofenona / mL	
Volume de benzaldeído / mL	
Volume de água (usado na filtração) / g	
Massa de produto / g	

Cor e aspeto		
Substância	Cor	Aspeto
Benzalacetofenona		

Cálculos	
Massa de água / g ($\rho = 1,000 \text{ g/cm}^3$)	
Massa de etanol / g ($\rho = 0,789 \text{ g/cm}^3$)	
Massa de acetofenona / g ($\rho = 1,030 \text{ g/cm}^3$)	
Massa de benzaldeído / g ($\rho = 1,040 \text{ g/cm}^3$)	
Massa de água (usada na filtração) / g ($\rho = 1,000 \text{ g/cm}^3$)	
Rendimento da reação (%)	

ANEXO VIII – PROTOCOLO PARA A SÍNTESE DO BIODIESEL PARA OS ALUNOS

APL 10º CPTAL: SÍNTESE DO BIODIESEL Protocolo experimental

O biodiesel é atualmente um combustível em fase de desenvolvimento no nosso país, estando algumas fábricas já em laboração e outras em fase de construção. Este combustível é considerado uma alternativa interessante ao diesel de petróleo, pois pode ser produzido a partir de matérias-primas renováveis. Quase todas as gorduras e óleos, vegetais ou animais, virgens ou usados, podem ser utilizados para este fim, diminuindo a dependência energética do país relativamente ao petróleo, com benefícios a nível ambiental. De seguida, na Tabela 1, apresenta-se as vantagens e desvantagens da utilização do biodiesel.

Tabela 1 - Vantagens e desvantagens do biodiesel

Vantagens	Desvantagens
<ul style="list-style-type: none"> ❖ Reduz determinadas emissões poluentes, nomeadamente as de dióxido de carbono; ❖ Reduz a dependência energética do nosso País do petróleo bruto ❖ Origina subprodutos utilizáveis ❖ Pode ser utilizado puro ou misturado ❖ Promoção do desenvolvimento da agricultura nas zonas rurais mais desfavorecidas ❖ Biodegradável ❖ Energia Renovável 	<ul style="list-style-type: none"> ❖ Capacidade de produção limitada (porque depende das áreas agrícolas disponíveis) ❖ Escassez de postos de reabastecimento ❖ Baixa eficiência do motor ❖ Preço é ainda elevado mas as novas tecnologias permitirão reduzir os custos da sua produção ❖ Competição com a produção alimentar, já que utiliza terrenos agrícolas

Biodiesel é um conceito aplicado ao combustível derivado de óleos vegetais ou gordura animal através de uma reação de transesterificação. Nesta reação, os triglicerídeos presentes nos óleos ou gorduras reagem com um álcool na presença de um catalisador ácido ou básico, formando-se uma mistura de ésteres alquílicos (biodiesel) e glicerol (glicerina). Nesta síntese obtém-se biodiesel por reação do óleo vegetal com etanol absoluto (Fig. 1). O biodiesel obtido é por isso uma mistura

de ésteres etílicos. O etanol é inócuo contrariamente ao metanol, muitas vezes utilizado na síntese de biodiesel, que é tóxico.

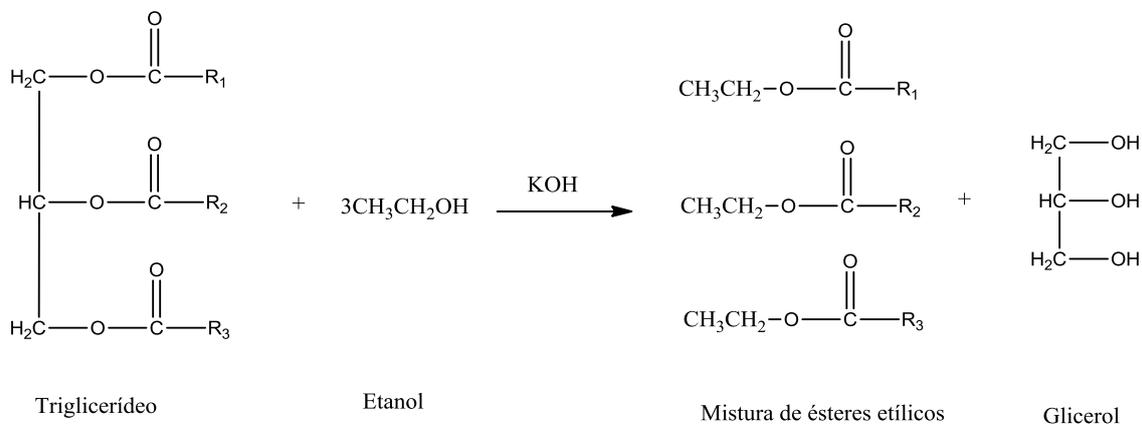


Figura 1 - Reação química de síntese do biodiesel

1. Reagentes

Reagentes estequiométricos

Óleo vegetal

Etanol anidro

Catalisador

Hidróxido de potássio

Substâncias auxiliares

Água desionizada

Ácido acético

Sulfato de magnésio anidro

Produto

Biodiesel (Ésteres etílicos)

Resíduos

Glicerol (coproduto)

Água

Acetato de sódio (em solução aquosa diluída)

Etanol (excesso)

Sulfato de magnésio hidratado

2. Material e equipamento

Material

- Gobelés de 600 mL
- Esguicho
- Espátula
- Provetas de 100 mL e 250 mL
- Funil de decantação de 500 mL
- Funil de Buchner
- Agitador magnético
- Suporte Universal e garra
- Vidro de relógio
- 6 Tubo de ensaio

Equipamento

- Placa com agitação magnética
- Balança analítica ou semi-analítica

3. Segurança

Substâncias envolvidas	Pictograma de perigo	Palavra - sinal	Advertência de perigo	Recomendações de prudência
Reagentes estequiométricos				
Óleo vegetal	-	-	-	-
Etanol anidro		Perigo	H225- Líquido e vapor facilmente inflamáveis	P210 –Manter afastado do calor/faísca/chama aberta/superfícies quentes. Não fumar
Catalisador				
Hidróxido de potássio	 	Perigo	H290 – Pode ser corrosivo para os metais H302 - Nocivo por ingestão H314 - Provoca queimaduras na pele e lesões oculares graves	P280 - Usar luvas de protecção/ vestuário de protecção/ protecção ocular/ protecção facial. P305 + P351 + P338 - SE ENTRAR EM CONTACTO COM OS OLHOS: enxaguar cuidadosamente com água durante vários minutos. Se usar lentes de contacto, retire-as, se tal lhe for possível. Continuar a enxaguar. P310 - Contacte imediatamente um CENTRO DE INFORMAÇÃO ANTIVENENOS
Substâncias auxiliares				
Água desionizada	-	-	-	-
Ácido acético	 	Perigo	H226 – Líquido e vapor inflamáveis H314 - Provoca queimaduras na pele e lesões oculares graves	P280 - Usar luvas de protecção/ vestuário de protecção/ protecção ocular/ protecção facial. P305 + P351 + P338 - SE ENTRAR EM CONTACTO COM OS OLHOS: enxaguar cuidadosamente com água durante vários minutos. Se usar lentes de contacto, retire-as, se tal lhe for possível. Continuar a enxaguar. P310 - Contacte imediatamente um CENTRO DE INFORMAÇÃO ANTIVENENOS
Sulfato de magnésio anidro	-	-	-	-
Produto				
Biodiesel	-	-	-	-
Resíduos				
Água	-	-	-	-
Glicerol	-	-	-	-
Etanol em excesso		Perigo	H225- Líquido e vapor facilmente inflamáveis	P210 –Manter afastado do calor/faísca/chama aberta/superfícies quentes. Não fumar
Acetato de potássio (em sol. aquosa)	-	-	-	-
Sulfato de Magnésio hidratado	-	-	-	-

4. Procedimento experimental

E. Reação

1. Pesar para um gobelé de 600 mL, 5g de hidróxido de potássio (KOH), previamente triturado num almofariz, e 100 mL de etanol.
2. Agitar magneticamente a mistura, à temperatura ambiente, até ao desaparecimento completo do catalisador básico.
3. Adicionar à mistura 120 mL de óleo vegetal e agitar, à temperatura ambiente, durante 30 min (Figura 2).

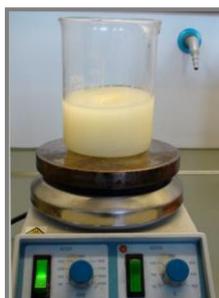


Figura 2 - Mistura reacional após adição da mistura de ácido acético/água

5. Isolamento do produto

1. Adicionar 20 mL de ácido acético e 50 mL de água destilada à mistura anterior, mantendo a agitação.
2. Transferir a mistura anterior para uma ampola de decantação e esperar o tempo necessário para a separação de fases. (Figura 3)



Figura 3 - Separação de fases (Biodiesel e Glicerina)

3. Recolher a fase mais densa e guardar num frasco devidamente identificados.
4. Transferir a fase menos densa para um gobelé e adicionar sulfato de magnésio anidro para a secagem (Figura 4).

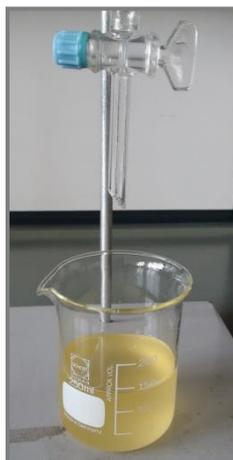


Figura 4 - Recolha do biodiesel

5. Filtrar a mistura anterior a pressão reduzida como mostra a Figura 5.



Figura 5 - Filtração da mistura por sucção

6. Pesar o produto obtido.

6. Testes para identificação do biodiesel

Realizar os testes propostos e registar os resultados na secção de registo de dados experimentais e cálculos.

6.1. Cor e aspeto

Identificar a cor do biodiesel e o aspeto, límpido ou turvo. Espera-se que o biodiesel tenha um tom amarelo pálido e límpido.

6.2. Solubilidade em etanol

1. Colocar em dois tubos de ensaio cerca de 2 mL de etanol e identificar com as letras A e B.

2. Adicionar uma pequena quantidade de produto obtido ao tubo de ensaio A e de óleo vegetal ao tubo de ensaio B. Agitar vigorosamente.
3. Tirar conclusões quanto à miscibilidade dos dois materiais em etanol.

6.3. Solubilidade em hexano

1. Repetir os procedimentos 1., 2. e 3. da alínea 6.2. mas com hexano.

6.4. Solubilidade em água

1. Repetir os procedimentos 1., 2. e 3. da alínea 5.2. mas com água.

6.5. Densidade

Determinar a densidade do biodiesel.

1. Pesar, utilizando uma balança analítica, um balão volumétrico de 10 mL vazio e registar a massa.
2. Encher o balão volumétrico com biodiesel até à linha e determinar a massa de biodiesel, utilizando uma balança analítica.
3. A partir dos valores da massa de biodiesel e do volume, determinar a densidade do biodiesel. Segundo a ANP⁴, os valores da densidade do biodiesel a 20°C devem estar entre 800 e 900 kg / m³. Verificar se a densidade do biodiesel encontra-se no intervalo desejado.

6.6. Queima do biodiesel

Testar se o biodiesel preparado entra em combustão. Comparar com o óleo de que partiu.

1. Mergulhar um pequeno pedaço de algodão no biodiesel produzido e colocar no interior dum cadinho. Com cuidado, inflamar o biodiesel utilizando um fósforo. Observar.
2. Mergulhar um pequeno pedaço de algodão no óleo e colocar no interior dum cadinho. Com cuidado, inflamar o óleo utilizando um fósforo. Observar.

⁴Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis do Brasil, <http://www.anp.gov.br>.

7. Registo de dados experimentais e cálculos

Registo de dados	
Massa de KOH / g	
Volume de etanol / mL	
Volume de óleo vegetal/ mL	
Volume de ácido acético / mL	
Volume de água / mL	
Massa de sulfato de magnésio anidro / g	
Massa de produto / g	

Cor e aspeto		
Substância	Cor	Aspeto
Biodiesel		
Óleo vegetal		
Solubilidade em etanol		
Substância	Solúvel	Não solúvel
Biodiesel		
Óleo vegetal		
Solubilidade em hexano		
Substância	Solúvel	Não solúvel
Biodiesel		
Óleo vegetal		
Solubilidade em água		
Substância	Solúvel	Não solúvel
Biodiesel		
Óleo vegetal		
Densidade		
Massa de biodiesel / g		
Volume de biodiesel / cm ³		
Densidade do biodiesel / Kg/m ³		
Combustão		
Biodiesel		
Óleo vegetal		

Cálculos	
Massa de etanol / g ($\rho = 0,790 \text{ g/cm}^3$)	
Massa de óleo / g ($\rho = 0,920 \text{ g/cm}^3$)	
Massa de ácido acético / g ($\rho = 1,049 \text{ g/cm}^3$)	
Massa de água / g ($\rho = 1,00 \text{ g/cm}^3$)	

ANEXO IX - AVALIAÇÃO DE VERDURA E ANÁLISE DE RESULTADOS

APL 10^o CPTAL: SÍNTESE DE BODIESESL Avaliação da verdura química e análise de resultados

1. A “Estrela Verde” (EV) é uma métrica criada para avaliar a verdura de uma reação ou processo químico. É constituída por uma estrela de tantas pontas quantos os Princípios da QV que se aplicam à situação em análise. Cada ponta é tanto mais verde quanto melhor for o cumprimento do respetivo princípio. Em face da sua forma, a métrica foi designada pelo nome de “Estrela Verde”.

1.1. Consultando a tabela de segurança do protocolo, e tendo por base os critérios definidos na tabela 1 fornecida, preenche a Tabela 1.

Tabela 1- Perigos para a saúde, ambiente e físicos de todas as substâncias envolvidas

Síntese de Biodiesel	Código das advertências de perigo	Pontuação de perigos para a saúde	Pontuação de perigos para o ambiente	Pontuação de perigos físicos
Reagentes				
Óleo vegetal				
Etanol				
Catalisador				
Hidróxido de potássio				
Substâncias auxiliares				
Água				
Ácido acético				
Sulfato de magnésio anidro				
Produto				
Biodiesel				
Resíduos				
Glicerol				
Etanol em excesso				
Acetato de sódio (em sol. aquosa)				
Água				
Sulfato de magnésio hidratado				

1.2. Preenche a Tabela 2 tendo por base a informação contida na tabela 2 fornecida.

Tabela 2 - Pontuações para construir a EV

Princípios da QV	Pontuação	Explicação
P1 – Prevenção		
P2 – Economia atómica		
P3 – Sínteses menos perigosas		
P5 – Solventes e outras substâncias auxiliares mais seguras		
P6 – Planificação para conseguir eficácia energética		
P7 – Uso de matérias primas renováveis		
P8 – Redução de derivatizações		
P9 – Catalisadores		
P10 – Planificação para a degradação		
P12 – Química inerentemente mais segura quanto à prevenção de acidentes		

1.3. Constrói a EV na Figura 1, marcando em cada eixo a pontuação do respetivo princípio e pintando a verde e a vermelho as áreas que indicam o cumprimento ou não cumprimento dos princípios, respetivamente.

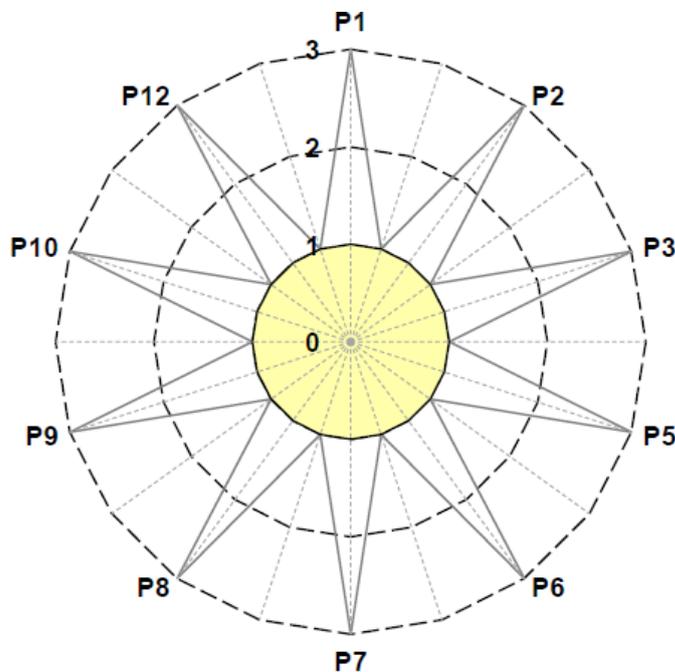


Figura 1 - EV para preencher

1.4. A partir da EV o que podes concluir quanto à verduza química da síntese?

2. Métricas da Química Verde

2.1. Fator E

$$\text{Fator } E = \frac{\text{massa}_{\text{total de resíduos}}}{\text{massa}_{\text{produto}}}$$

O valor ideal do Fator E é zero, o que ocorreria se não houvesse produção de quaisquer resíduos. Nas situações reais, o Fator E tem muitas vezes um valor elevado. Isto significa que produzem-se muitos mais resíduos do que produto.

Calcula:

a) a massa total de resíduos, considerando:

$$\text{massa}_{\text{total de resíduos}} = \text{massa}_{\text{total de reagentes}} - \text{massa}_{\text{produto}}$$

$$\text{massa}_{\text{total de resíduos}} = \underline{\hspace{10cm}}$$

b) a métrica Fator E

$$\text{valor de Fator } E = \underline{\hspace{10cm}}$$

O que podes concluir quanto à verduza química da síntese a partir do valor do Fator E?

2.2. Eficiência de massa (RME)

$$RME = \frac{\textit{massa}_{\textit{produto}}}{\textit{massa}_{\textit{total de reagentes estequiométricos}}} \times 100\%$$

O valor ideal de RME é 100% o que acontece quando não há excesso de reagentes estequiométricos, ou seja os reagentes estequiométricos estão presentes em proporções estequiométricas, não há formação de coprodutos e o rendimento é de 100% (todos os reagentes estequiométricos se transformam em produto).

a) Calcula o RME.

valor de RME = _____

O que podes concluir quanto à verduza química da síntese a partir do valor do RME?

5. O que gostou mais de fazer?

6. O que gostou menos de fazer?

7. Antes desta aula tinha conhecimento sobre a química envolvida na produção do biodiesel?

Sim Não

8. O que aprendeu?

9. Teve alguma dificuldade na execução da atividade laboratorial?

Sim Não

Explique

10. Classifique do ponto de vista da inovação a proposta de trabalho apresentada, numa escala de 1 a 5.

	1	2	3	4	5	
Pouco inovadora	<input type="checkbox"/>	Muito inovadora				

11. Classifique do ponto de vista da inovação os aspetos que se apresentam a seguir, numa escala de 1 a 5, em que 1 corresponde a pouco inovador e 5 a muito inovador.

Avaliação prévia da verduira do protocolo

Construção da Estrela Verde

Cálculo das métricas de massa

Obrigada pela colaboração!