

## NOVAS MÉTRICAS HOLÍSTICAS PARA AVALIAÇÃO DA VERDURA DE REAÇÕES DE SÍNTESE EM LABORATÓRIO

**Maria Gabriela T. C. Ribeiro\***

REQUIMTE, Departamento de Química e Bioquímica, Faculdade de Ciências, Universidade do Porto, Rua do Campo Alegre, 687, Porto 4169-007, Portugal

**Adélio A. S. C. Machado**

Departamento de Química e Bioquímica, Faculdade de Ciências, Universidade do Porto, Rua do Campo Alegre, 687, Porto 4169-007, Portugal

### Avaliação da verdura das sínteses dos (bis)acetilacetatos de manganés(II) e de cálcio

#### Síntese dos compostos

Usaram-se os resultados referentes a um conjunto de experiências de síntese de bis(acetilacetatos) de catiões bivalentes realizadas anteriormente em laboratório.<sup>1,2</sup> O acetilacetato de manganés(II) foi preparado a partir do cloreto de manganés(II) tetraidratado, a que se juntou acetilacetona (excesso de 66%); utilizou-se hidróxido de sódio para aumentar o pH da mistura reacional. O bis(acetilacetato) de cálcio foi preparado a partir do hidróxido de cálcio e de acetilacetona (excesso de 60%), sem adição de hidróxido de sódio. Para aumentar a verdura, as sínteses foram otimizadas procurando-se proporções próximas das estequiométricas (obtidas para excesso de 7%).

#### Círculos verdes (CV) e matrizes verdes (MV)

As MV apresentam-se na Tabela 1S e os CV, em conjunto com as EV, na Figura 1S.

#### DISCUSSÃO

As MV (análises SWOT) das sínteses dos bis(acetilacetatos) de manganés(II) e de cálcio, realizadas com grande excesso acetilacetona, mostram que a do composto de cálcio é mais verde. Indicam também, como oportunidade para melhorar o cumprimento dos princípios, a realização das sínteses em condições próximas das estequiométricas, o que levou à diminuição dos pontos fracos. O CV tornou-se mais verde, passando a ser cumpridos 4 princípios em vez de 3 no caso do bis(acetilacetato) de manganés(II) e 6 em vez de

**Tabela 1S.** Matrizes Verdes para as sínteses dos bis(acetilacetatos) de manganés(II) e de cálcio

Bis(acetilacetato) de manganés(II) 66% de excesso de acetilacetona		Bis(acetilacetato) de cálcio 66% de excesso de acetilacetona	
Pontos Fortes	Pontos Fracos	Pontos Fortes	Pontos Fracos
6 – Pressão e temperatura ambientais 8 - Não se usam derivatizações 9 - Não são necessários catalisadores	1 – Formação de resíduos com riscos moderados para a saúde, acetilacetona (Xn) 2 - Grande excesso de acetilacetona e formação de coprodutos 3 - Risco elevado para a saúde das substâncias envolvidas, KOH (C) 5 - Substâncias auxiliares com riscos elevados para saúde KOH (C) 7 - Nenhum dos reagentes/matérias primas é renovável 10 - Pelo menos uma das substâncias não é degradável em produtos inócuos 12 - Riscos elevados de acidente das substâncias envolvidas, KOH (C)	5 - Substâncias auxiliares com riscos baixos para a saúde e para o ambiente (só se utiliza água) 6 – Pressão e temperatura ambientais 8 - Não se usam derivatizações 9 - Não são necessários catalisadores	1 – Formação de resíduos com riscos moderados para a saúde, acetilacetona (Xn) 2 - Grande excesso de acetilacetona 3 - Riscos moderados para a saúde das substâncias envolvidas, acetilacetona (Xn) e acetilacetato de cálcio (Xn) 7 - Nenhum dos reagentes/matérias primas é renovável 10 - Pelo menos uma das substâncias não é degradável em produtos inócuos 12 - Riscos moderados de acidente das substâncias envolvidas, acetilacetona (Xn) e acetilacetato de cálcio (Xn)
Oportunidades	Ameaças	Oportunidades	Ameaças
- Realização em condições estequiométricas - Substituição dos reagentes com riscos moderados/elevados por outros com riscos baixos - Utilização de reagentes renováveis e/ou degradáveis	- É difícil substituir os reagentes que envolvem riscos moderados/elevados por outros com riscos baixos - É difícil substituir os reagentes por outros renováveis e/ou degradáveis	- Realização em condições estequiométricas - Substituição dos reagentes com riscos moderados/elevados por outros com riscos baixos - Utilização de reagentes renováveis e/ou degradáveis	- É difícil substituir os reagentes que envolvem riscos moderados/elevados por outros com riscos baixos - É difícil substituir os reagentes por outros renováveis e/ou degradáveis
7% de excesso de acetilacetona		7% de excesso de acetilacetona	
Alterações: realização em condições quase estequiométricas, os pontos fortes aumentam devido à alteração introduzida: 1 - Resíduos de riscos baixos, porque não se considera a acetilacetona nos resíduos		Alterações: realização em condições quase estequiométricas, os pontos fortes aumentam devido à alteração introduzida: 1 - Resíduos de riscos baixos, porque não se considera a acetilacetona nos resíduos 2 - Condições quase estequiométricas sem formação de coprodutos	

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

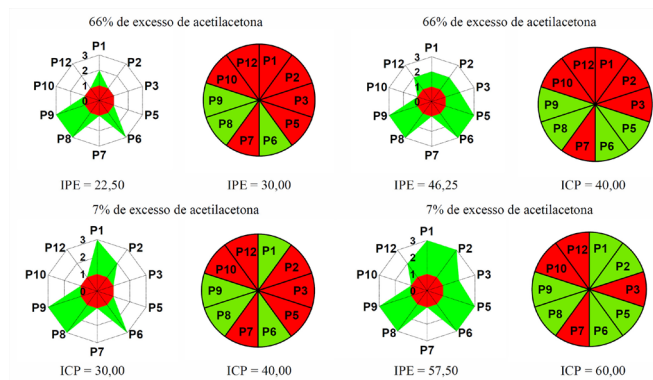


Figura 1S. Estrelas e Círculos Verdes para as sínteses do bis(acetilacetonato) de manganês(II) (A) e do bis(acetilacetonato) de cálcio (B)

4 no caso do bis(acetilacetonato) de cálcio. Neste último caso, como não há formação de coprodutos para além da água, ao reduzir-se o excesso de acetilacetona para proporções próximas das estequiométricas, o princípio 2 passa a ser cumprido. Os CV mostram que a percentagem de princípios cumpridos aumentou de 30 para 40% no caso do bis(acetilacetonato) de manganês(II) e de 40 para 60% no caso do bis(acetilacetonato) de cálcio. A EV permite ainda identificar os princípios que são parcialmente cumpridos, a que corresponde a pontuação de 2, como no caso do princípio P2, para o bis(acetilacetonato) de manganês(II) (Figura 1SA) em condições quase estequiométricas, e dos princípios P2, P3 e P12 (Figura 1S), quando se comparam as sínteses dos bis(acetilacetonatos) de manganês(II) e de cálcio, com grande excesso de acetilacetona.

Nas Tabelas 2S e 3S apresentam-se as informações necessárias para a construção das EV. Para informação mais detalhada consultar ref. 1.

## REFERÊNCIAS

- Ribeiro, M. G. T. C.; Machado, A. A. S. C.; *J. Chem. Educ.* **2011**, *88*, 947.
- Charles, R. G.; Pawlikowski, M. A.; *J. Phys. Chem.* **1958**, *62*, 440.

Tabela 2S. Critérios para a classificação das substâncias para construção das EV

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

**Tabela 3S.** Componentes e pontuações para construção das EV (p = pontuação)

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