



## Comparações entre as análises pela Matriz Verde e a Estrela Verde de técnicas de extração e purificação da cafeína como forma de refletir sobre a veracidade de processos químicos estudados no ensino superior

Thayane Maria da Silva<sup>1</sup>, Sandra Inês Adams Angnes Gomes<sup>\*2</sup>, João Paulo Stadler<sup>2</sup>, Marilei Casturina Mendes Sandri<sup>3</sup>

<sup>1</sup>Discente do Instituto Federal do Paraná, Curso de Licenciatura em Química Palmas, Paraná, Brasil,

<sup>2</sup>Docente do Instituto Federal do Paraná, Colegiado de Química, Palmas, Paraná, Brasil, <sup>3</sup>Docente da Universidade Estadual de Ponta Grossa, Departamento de Química, Ponta Grossa, Paraná, Brasil.

\*[sandra.angnes@ifpr.edu.br](mailto:sandra.angnes@ifpr.edu.br)

Recebido em: 19/04/2023

Aceito em: 24/11/2023

Publicado em: 30/12/2023

DOI: <https://doi.org/10.29327/269504.5.2-11>

### RESUMO

A Química Verde permite refletir sobre processos químicos a fim de minimizar riscos físicos, à saúde e ao ambiente e reduzir gastos com reagentes e recursos. Com as métricas holísticas Estrela Verde e Matriz Verde é possível avaliar o grau de veracidade química, além de pontos fortes e fracos, de experimentos em relação aos princípios da Química Verde. Diante da complementaridade entre as métricas, este artigo visa comparar a análise de dois processos de extração e duas técnicas de purificação da cafeína por ambas. Foi possível evidenciar pontos dos protocolos que conferem risco ou consumo elevado de energia, indicando pontos de atenção, com exceção da purificação por sublimação, que apresenta alta veracidade química. Ainda, foi possível compreender que as duas métricas se diferenciam em nível de detalhamento e, enquanto a Estrela Verde facilita a visualização gráfica do atendimento dos princípios, a Matriz Verde propicia apresentar melhorias nos processos. Por fim, foi possível que as análises concordaram em relação aos índices de veracidade dos experimentos, indicando complementaridade.

**Palavras-chave:** Métricas holísticas. Experimentação. Química orgânica. Veracidade química. Sustentabilidade.

## Comparisons between Green Matrix and Green Star analyzes of caffeine extraction and purification techniques as a way of reflecting on the greenness of chemical processes studied in higher education

### ABSTRACT

Green Chemistry allows to think about chemical processes to minimize physical, health and environmental risks and reduce reagent and resource costs. With the holistic metrics Green Star and Green Matrix, it is possible to evaluate experiments chemical greenness degree, as well as strengths and weaknesses, in relation to the principles of Green Chemistry. Given the complementarity between the metrics, this paper aims to compare the analysis of two caffeine extraction processes and two caffeine purification techniques by both. It was possible to evidence protocols steps that confer risk or high energy consumption, indicating points of attention, except for the purification by sublimation, which presents high chemical veracity. Also, it was possible to understand that the two metrics differ in detail level and, while Green Star facilitates the

graphical visualization of the principle's compliance, Green Matrix allows to present improvements in the processes. Finally, it was possible that the analyses agreed on the experiments chemical greening rates, indicating complementarity.

**Keywords:** Holistic metrics. Experimentation. Organic chemistry. Chemical verdure. Sustainability.

## INTRODUÇÃO

Em 1990, em relação com a problemática ambiental e a responsabilidade com o meio ambiente, foram empreendidas ações em várias partes do mundo, como a Lei de Prevenção a Poluição nos Estados Unidos (SANDRI; SANTIN FILHO, 2017). Durante essa década, houve a criação de programas e consórcios acadêmico-industriais que estimulavam o desenvolvimento de rotas alternativas sintéticas e o lançamento do *Green Chemistry Institute* (PITANGA, 2015).

Anastas e Warner (1998) definem a Química Verde como o desenho, o desenvolvimento e a aplicação de produtos e processos químicos para reduzir ou eliminar o uso de substâncias nocivas à saúde e ao ambiente, de acordo com os doze princípios originalmente estabelecidos, somados os chamados Segundos Doze Princípios da Química Verde, introduzidos por Winterton (2011). Estes, constituem uma ferramenta importante para acadêmicos e profissionais de Química e áreas afins que estudam e desenham processos químicos, em especial os de síntese de moléculas, e podem contribuir com maior objetividade na concretização da Química Verde nesses contextos (MACHADO, 2012).

Para tal, Machado (2012) ressalta que para aferição da verdura química em sínteses de processos de fabricação, é necessário avaliar os vinte e quatro princípios estabelecidos. Em contrapartida, quando se pretende realizar a avaliação da verdura de atividades químicas no contexto do ensino, ampara-se nos doze primeiros princípios originais (ANASTAS; WARNER, 1998).

Diante disso, é necessário começar a definir quais os princípios são relevantes para o processo envolvido na análise, considerando se ocorre ou não síntese de substâncias. Assim, nas avaliações de sínteses em laboratório, são excluídos os princípios quatro e onze, já que em tais atividades não se costuma realizar concepção de novos produtos químicos. Por fim, no caso de atividades de laboratório que não envolvam reações químicas, não é necessário considerar os princípios dois, três, quatro, oito, nove e onze (MACHADO, 2012; 2014), que consideram consumos de reagentes e formação de produtos para a análise.

Segundo Machado (2011), com o advento da Química Verde, viu-se uma oportunidade de colocar em prática uma nova forma de atuação química, introduzindo novas atitudes e conceitos com o intuito de evitar danos ao invés de remediá-los. Viu-se, portanto, a oportunidade de enfrentamento dos problemas socioambientais ocasionados pelos avanços científico-tecnológicos associados à Química. De acordo com Zuin (2011), surge uma nova forma de pensar com relação ao processo de obtenção e uso de produtos químicos e a formação de profissionais críticos em relação aos impactos causados por substâncias e processos, com o objetivo de reduzir e eliminar o uso e geração de substâncias nocivas à saúde humana e ao ambiente.

Considerando essa perspectiva, Zuin (2011), Mansilla, Muscia e Ugliarolo, (2013), Duarte, Ribeiro e Machado (2015) e Sandri (2019) ressaltam a necessidade da discussão de Química Verde nos cursos de formação de profissionais da Química, por exemplo, ao desenvolver aulas experimentais mais verdes a partir da avaliação da veracidade dos roteiros das aulas, com o objetivo de formar pesquisadores e professores, decisores políticos, profissionais de saúde ou líderes empresariais potenciais. É imperativo que esses profissionais estejam preparados para prevenir impactos causados pela produção e uso de produtos químicos, bem como possibilidades de melhorar o ambiente em que vivemos, contribuindo para o desenvolvimento da consciência ambiental de todos.

Ao avaliar diferentes áreas da Química, observa-se que as atividades experimentais voltadas à Química Orgânica são as que comumente apresentam baixo índice de veracidade, devido ao uso de auxiliares, bloqueadores, catalisadores e/ou reagentes em excesso, passíveis de produção de resíduos químicos não degradáveis e nocivos (MACHADO, 2014). Há, também, experimentos que demandam gasto energético e apresentam riscos de acidentes: como técnicas com solventes voláteis aliados a aquecimento (CUNHA, 2014), semelhante ao que ocorre com a extração da cafeína, reiteradamente realizada nas aulas experimentais de Química Orgânica (BRENELLI, 2003).

Nesse contexto, a cafeína é uma substância altamente solúvel em água, tem ponto de ebulição 178 °C e pode ser encontrada, por exemplo, nas folhas do chá preto ou outros vegetais. Por isso, um dos problemas encontrados para o seu isolamento é a presença de outros produtos naturais, como a celulose, os taninos, os flavonoides e a clorofila. A celulose é um polímero da glicose, que não apresenta complicação no processo de extração da cafeína devido ser praticamente insolúvel em água. Já os taninos e

flavonoides, que são compostos fenólicos de elevado peso molecular, podem ser hidrolisados em meio aquoso, aumentando sua solubilidade, pois produzem glicose e ácido gálico. Assim, após a extração da cafeína com água quente, adiciona-se um composto de caráter básico para facilitar o seu isolamento (PAVIA et al., 2009).

Como os sais de sódio apresentam maior solubilidade em água, a separação da cafeína é facilitada, pois, embora a cafeína seja solúvel nesse solvente, apresenta solubilidade maior em solvente orgânico (PAVIA et al., 2009). Outra possibilidade, é o uso de carbonato de cálcio ou óxido de magnésio, pois reagem com o produto da hidrólise dos taninos formando sais insolúveis, precipitando no meio aquoso (PAVIA et al., 2009).

Os flavonoides apresentam caráter ácido e maior solubilidade em solventes orgânicos do que em água e na presença de uma base de sódio podem formar sais solúveis em água, enquanto na presença de sais de cálcio, formam sais insolúveis em água, facilitando a separação da cafeína (PAVIA et al., 2009).

A clorofila, também encontrada nas folhas de chá, é muito solúvel em água e parcialmente solúvel em diclorometano, dificultando a purificação da cafeína. A clorofila pode ser eliminada durante a purificação por meio de técnicas de recristalização com solventes orgânicos, como o tolueno ou benzeno à quente, acetona ou éter de petróleo, ou por sublimação (VOGEL, 1981; PAIVA et al., 2009; SANTO, 2016). Outra alternativa para aumentar a solubilidade da cafeína no meio aquoso e facilitar a sua extração, consiste em acidificar o meio com ácido clorídrico ou ácido sulfúrico, pois a solução ácida leva à protonação das moléculas de cafeína, melhora o rendimento do processo (PAIVA et al., 2009; BRENELLI, 2003).

Na extração ácida, a cafeína se comporta como uma base de Lewis, desse modo, o nitrogênio do grupo funcional amina, que possui um par de elétrons livres, ataca o íon  $H^+$ , fazendo com que a cafeína apresente uma carga elétrica positiva, aumentando sua solubilidade em água já que a água dissolve com facilidade espécies carregadas eletricamente, por ser um solvente polar. Nesses casos, após separar a cafeína das demais substâncias do extrato aquoso, é necessária sua desprotonação pela adição de uma base deixando-a parcialmente insolúvel em água o que facilita a sua solubilidade em solvente orgânico.

Considerando os riscos iminentes nos processos acima descritos, dentre eles o emprego de solventes altamente tóxicos, o uso de ácido e bases inorgânicos necessários nas extrações quimicamente ativas, a geração de resíduos não inócuos (PAVIA et al.,

2009; BRENELLI, 2003) e, ainda, as condições de temperatura e pressão diferentes das ambientais, entende-se que esse se configura como um bom caso para avaliar a verdura química antes de sua execução.

Por isso, esse trabalho tem como objetivo estimular a articulação da Química Verde à experimentação no ensino de Química Orgânica por meio da avaliação da verdura química de técnicas de extração e de purificação de cafeína, além da proposição de melhorias para minimizar os impactos do procedimento do ponto de vista humano e ambiental.

## **METODOLOGIA**

Neste trabalho, apresenta-se detalhadamente a análise de verdura de técnicas de extração e de purificação da cafeína por meio das métricas holísticas Matriz Verde e Estrela Verde, que são úteis quando os procedimentos experimentais são descritos com suficiente detalhe na literatura, pois não é necessária sua realização para avaliar a verdura química. Com o auxílio das métricas, é possível propor alternativas aos procedimentos disponíveis por métodos que apresentem melhor verdura química e, portanto, maior segurança e menos impacto para posterior desenvolvimento experimental (PIRES et al., 2018).

A Matriz Verde é uma ferramenta que utiliza os doze primeiros princípios originais da Química Verde e é feita pela elaboração de um quadro de análises sumária da verdura química, designados matrizes SWOT, segundo cada um dos princípios para atividades laboratoriais sem síntese (MACHADO, 2014). apresentados no Quadro 1.

Na análise, identificam-se os pontos fortes e fracos (análise interna) e posteriormente as oportunidades e ameaças (análise externa) que indicam melhorias e condições que não podem ser melhoradas, respectivamente (RIBEIRO; MACHADO, 2012). O cumprimento de cada princípio é analisado considerando as características das substâncias envolvidas, como os perigos das substâncias informadas nas Fichas de Segurança de Produtos Químicos (FISPQ), com seus respectivos códigos que são associados aos critérios para classificar os perigos das substâncias de acordo com o Sistema Mundial Harmonizado de Classificação e Rotulagem de Produtos Químicos (GHS), conforme pode ser consultado em Ribeiro e Machado (2008).

Posteriormente, com reflexões acerca das oportunidades e ameaças, podem ser previstas revisões no processo, que possibilitem a minimização dos pontos fracos (RIBEIRO; MACHADO, 2008).

**Quadro 1** - Critérios para análise da verduza química de experimentos sem síntese (pontuação GHS correspondente).

Critérios de Análise		Pontos Fortes	Pontos Fracos
Princípio 1 – Prevenção	C1. Riscos físicos	Substâncias sem indicação de perigo físico ou risco moderado (1 ou 2)	Substâncias com indicação de perigo elevado (3)
	C2. Riscos à saúde	Sem indicação de perigo baixo ou moderado à saúde (1 ou 2)	Substâncias com indicação de perigo elevado (3)
	C3. Riscos ao ambiente	Sem indicação de perigo para o ambiente (1)	Substâncias tóxicas ao ambiente (2 ou 3)
	C4. Geração de resíduos	Não se formam resíduos ou os resíduos gerados são inócuos.	São gerados resíduos e estes representam algum tipo de risco físico, à saúde ou ao ambiente
P5- Solventes e outras substâncias e auxiliares	C5. Consumo de solventes e auxiliares além dos reagentes iniciais	Não se faz necessário o uso de solventes e auxiliares ou estes são inofensivos	Os solventes e/ou os auxiliares representam perigo moderado ou elevado para a saúde ou ambiente (2 ou 3)
	C6. Consumo de água como solvente ou reagente	Não é utilizado ou o consumo é baixo ( $V \leq 50$ mL)	Consumo > 50 mL
	C7. Consumo de água como facilidade (resfriamento, banhos)	Não é utilizado ou o consumo é baixo ( $V \leq 200$ mL)	Com consumo elevado ( $V > 200$ mL)
	C8. Consumo de outros solventes além da água	Não é utilizado ou o consumo é baixo ( $V \leq 50$ mL)	Consumo > 50 mL
P6 – Eficiência energética	C9. Consumo de energia	Realiza-se a temperatura e pressão ambientes	Realiza-se em temperatura ou pressão diferentes da do ambiente
P7 – Uso de substâncias renováveis	C10. Utilização de substâncias renováveis	Todas as substâncias são renováveis	Pelo menos uma das substâncias não é renovável
	C11. Utiliza-se substâncias que podem ser reutilizadas em outras experiências ou recicladas após o uso	Todos os reagentes usados e produtos obtidos são degradáveis ou tratáveis para a degradação	Pelo menos uma das substâncias não é degradável ou gera substância nociva em sua decomposição
P10 – Planificação para a degradação	C12. Uso de produtos degradáveis a produtos inócuos (não considerar a água)	Utiliza	Não utiliza
P12 – Química intrinsecamente segura	C13. Riscos de acidentes devido às substâncias envolvidas	Utiliza substâncias de perigo baixo ou moderado à saúde, ambiente e físico (2)	Utiliza substâncias de risco alto à saúde, ambiente ou físico (3)
	C14. Devido ao uso de equipamentos elétricos	Com riscos baixos ou moderados	Com riscos elevados (Ex: banhos a altas

			temperaturas, muflas, prensas)
	C15. Devido ao uso de outros materiais	Com riscos baixos ou moderados	Com riscos elevados

Fonte: Adaptado de Sandri et al., (2018).

De acordo com Pires et al., (2018), a Estrela Verde é uma métrica holística e de natureza gráfica que avalia os princípios da Química Verde por meio de um gráfico radial representando uma estrela de tantas pontas quantos os princípios avaliados (MACHADO, 2014) com base nas pontuações GHS (Quadro 2).

**Quadro 2** - Critérios para a construção da Estrela Verde em relação ao código GHS.

Princípio	p*	Critérios	Pontuação GHS
P1	3	Todos os resíduos são inócuos	Risco 1 para todas as substâncias
	2	Formação de pelo menos um resíduo que envolva perigo moderado para a saúde e ambiente	Existência de substância com risco 2 sem haver substâncias com risco 3
	1	Formação de pelo menos um resíduo que envolva perigo elevado para a saúde e ambiente	Ao menos uma substância com risco 3
P5	3	Solventes e as substâncias auxiliares são inócuas ou ausentes	Risco 1 para todas as substâncias
	2	Solventes e as substâncias auxiliares envolvem perigo moderado para a saúde e ambiente	Existência de substância com risco 2 sem haver substâncias com risco 3
	1	Pelo menos solvente ou substância auxiliar envolve perigo elevado para a saúde e ambiente	Ao menos uma substância com risco 3
P6	3	Temperatura e pressão ambientais	Sem relação com códigos GHS
	2	Pressão ambiental e temperatura entre 0 °C e 100 °C que implique arrefecimento ou aquecimento	
	1	Pressão diferente da ambiental e/ou temperatura maior 100 °C ou menor do que 0 °C	
P7	3	Todos os reagentes/matérias-primas envolvidos são renováveis	Sem relação com códigos GHS
	2	Pelo menos um dos reagentes/matérias-primas envolvidos é renovável, não se considera a água	
	1	Nenhum dos reagentes/matérias-primas envolvidos é renovável, não se considera a água	Sem relação com códigos GHS
P10	3	Todas as substâncias envolvidas são degradáveis a produtos inócuos	Sem relação com códigos GHS
	2	Todas as substâncias que não são degradáveis podem ser tratadas a produtos degradáveis ou inócuos	
	1	Pelo menos uma das substâncias envolvidas não é degradável nem pode ser tratada a produtos inócuos	
P12	3	As substâncias envolvidas apresentam perigo baixo de acidente químico	Risco 1 para todas as substâncias
	2	As substâncias envolvidas apresentam perigo moderado de acidente químico	Existência de substância com risco 2, sem haver substâncias com risco 3
	1	As substâncias envolvidas apresentam perigo elevado de acidente químico	Ao menos uma substância com risco 3

\*pontuação atribuída à estrela verde.

Fonte: Ribeiro e Machado (2009).

Abaixo, apresenta-se as quatro técnicas de extração de cafeína selecionadas para realização deste estudo, optou-se pela descrição detalhada no item resultados e discussões para facilitar a leitura combinada com a análise das métricas.

- Método 1 – Extração aquosa, extração com diclorometano e extração quimicamente ativa (BRENELLI, 2003)
- Método 2 – Extração por Soxhlet, extração com diclorometano e extração quimicamente ativa (BRENELLI, 2003)
- Método 3 – Purificação por sublimação (adaptado de VOGEL, 1981 e PAVIA et al., 2009)
- Método 4 – Purificação com solventes orgânicos (desenvolvido no IFPR- Campus Palmas)

## RESULTADOS E DISCUSSÃO

De acordo com Machado (2014), antes de avaliar a verdura experimental é necessário conhecer as condições de cada experimento e as características das substâncias envolvidas. Por isso, relacionou-se os perigos das principais substâncias (Quadro 3) de acordo com os critérios do sistema GHS, relacionados às substâncias com risco.

**Quadro 3** - Pontuação relacionado aos perigos dos reagentes empregados nos métodos de extração e purificação da cafeína. Fonte: Autoria própria (2023).

Reagentes	FISPOQ	GHS*		
	Código de risco	Saúde	Ambiente	Físico
Regentes / Resíduos***				
Etanol	H225	3	3	3
	H331			
	H410			
Diclorometano**	H351	3		
Ácido sulfúrico	H290	3		2
	H314			
Hidróxido de potássio	H314	3		2
	H302			
Hidróxido de sódio	H290	3	2	2
	H301			
	H402			
Solventes para purificação				
Éter de Petróleo	H225	3	3	3
	H304			
	H411			
Tolueno	H225	3		3
	H304			

\*Foram considerados os riscos com maior pontuação em cada caso

\*\*Apesar de não constar o risco ambiental, sabe-se que o diclorometano causa danos ao ambiente por ser um organoclorado

\*\*\*Os resíduos são: diclorometano, ácido sulfúrico e hidróxido de potássio/hidróxido de sódio

A partir dessas informações (Quadro 3) combinadas às condições experimentais descritas a seguir, foi possível realizar a análise interna das técnicas de extração e purificação da cafeína. O primeiro procedimento, descrito em Brenelli (2003), é apresentado no Quadro 4. Em negrito, destacamos os pontos essenciais para a análise.

**Quadro 4** - Matriz Verde do método de extração 1.

<p><b>Extração:</b> em um béquer de 500 mL, pesar 10 g de chá e dissolver em cerca de <b>125 mL de água quente</b>. Aguardar resfriar e adicionar 100 mL de uma solução 10% de óxido de magnésio e agitar a mistura em <b>banho-maria por cerca de 30 min</b>. Aguardar resfriamento. <b>Filtrar a suspensão a vácuo</b> e adicionar ao sobrenadante cerca de 10 mL de uma solução de <b>ácido sulfúrico</b> 0,1 mol L<sup>-1</sup> para acidificar o meio (pH próximo a 1). Em uma <b>placa de aquecimento</b> e agitação, concentrar o sobrenadante até a metade do seu volume original. Depois de frio, extrair com <b>3 porções de 15 mL de diclorometano</b>. Aos extratos orgânicos, adicionar cerca de 8 mL de uma solução de <b>hidróxido de potássio</b> 0,1 mol L<sup>-1</sup>. Transferir a camada orgânica para um Erlenmeyer e lavar a fase aquosa básica com <b>duas porções de 5 mL de diclorometano</b>. Combinar ambos os extratos orgânicos e secar com sulfato de sódio anidro. Filtrar e <b>evaporar o diclorometano</b> em um balão de 100 mL previamente tarado.</p>	
<b>Pontos Fortes</b>	<b>Pontos Fracos</b>
<p><b>C3.</b> Não apresenta substância com pontuação GHS maior que 1 para risco ambiental  <b>C5.</b> O sulfato de sódio (agente dessecante) é inofensivo  <b>C7.</b> Banho-maria  <b>C14.</b> Placa de aquecimento sem substância inflamáveis e banho-maria  <b>C15.</b> Somente uso de vidraria comuns</p>	<p><b>C1.</b> Uso de ácido sulfúrico e diclorometano  <b>C2.</b> Uso de hidróxido de potássio  <b>C4.</b> Geração de resíduos com riscos  <b>C6.</b> Uso da água quente para extração  <b>C8.</b> Consumo de diclorometano  <b>C9.</b> Temperatura e pressão diferente das ambientais  <b>C10.</b> Não utiliza substâncias renováveis  <b>C11.</b> Evaporação do diclorometano sem orientação de recuperação para reutilização  <b>C12.</b> As substâncias não são degradáveis  <b>C13.</b> Uso do hidróxido de potássio</p>
<b>Oportunidades</b>	<b>Ameaças</b>
<p>Redução do volume dos reagentes  Recuperação do diclorometano por rotaevaporação ou por destilação simples para ser reutilizado em outras práticas  Para eliminar interferentes como flavonoides e taninos, substituir bases fortes, por sais de sódio, de cálcio ou óxido de magnésio</p>	<p>Inevitável o uso de solventes orgânicos e energia para realização desta técnica  Embora não haja código de risco ao ambiente para o diclorometano, as FISPQ indicam riscos ambientais</p>

Fonte: Autoria própria (2023).

Observa-se, no Quadro 4, que cinco critérios são classificados como pontos fortes e dez como pontos fracos. Para os pontos fracos leva-se em consideração o uso de soluções e reagentes que implicam em riscos elevados classificados com pontuação 3 para riscos físicos e à saúde e 2 e 3 para riscos ao ambiente.

Na análise externa, uma das oportunidades apresentadas é a recuperação do solvente, não recomendado com clareza no método, contemplando o critério 11, em que se poderia reutilizar o diclorometano recuperado em outros experimentos. A ameaça verificada está relacionada a impossibilidade de realizar a técnica sem o uso de solvente

orgânico e o gasto energético, o que não pode ser contornado. O segundo protocolo (Quadro 5), também é apresentado por Brenelli (2003).

**Quadro 5** - Matriz Verde do método de extração 2.

<p><b>Extração:</b> Pesar de 10 g de chá preto em um cartucho para <b>Soxhlet</b>. Utilizar um balão de 250 mL como reservatório e adicionar <b>150 mL de etanol</b> e algumas pedras de ebulição. Inserir o cartucho com a amostra na câmara do extrator e montar o conjunto. Usar uma <b>manta de aquecimento</b> para <b>refluxar</b> a mistura <b>por duas horas</b>. Esperar o extrato esfriar antes de adicionar 100 mL de uma solução de óxido de magnésio a 10%. Separar a fase orgânica em funil de separação. <b>Evaporar o etanol</b> em um <b>evaporador rotativo</b> e transferir a pasta resultante para um béquer de 500 mL com o auxílio de 125 mL de água destilada. Colocar esta mistura em um <b>banho-maria</b> e deixar em <b>ebulição por cerca de 30 min</b>. Após aquecimento, o procedimento restante é idêntico ao descrito para o método 1.</p>	
<p><b>Pontos Fortes</b></p> <p><b>C5.</b> O sulfato de sódio (agente dessecante) é inofensivo</p> <p><b>C14.</b> O aquecimento por refluxo com solvente inflamável com risco moderado</p> <p><b>C15.</b> Utiliza vidrarias comuns</p>	<p><b>Pontos Fracos</b></p> <p><b>C1.</b> Uso do etanol, do diclorometano e do hidróxido de potássio</p> <p><b>C2.</b> Uso do hidróxido de potássio</p> <p><b>C3.</b> Uso de etanol e diclorometano</p> <p><b>C4.</b> Há geração de resíduos nocivos</p> <p><b>C6.</b> Consumo de 125 mL de água destilada</p> <p><b>C7.</b> Consumo de água no refluxo e banho-maria</p> <p><b>C8.</b> Consumo de diclorometano e etanol</p> <p><b>C9.</b> Realiza-se em temperatura diferente a do ambiente</p> <p><b>C10.</b> Apesar de utilizar o etanol (renovável) como solvente inicial para extração da cafeína, os demais reagentes não são renováveis</p> <p><b>C11.</b> Evaporação do diclorometano, sem indicar recuperação</p> <p><b>C12.</b> Os reagentes não são degradados a produtos inócuos.</p> <p><b>C13.</b> Uso de etanol e hidróxido de potássio</p>
<p><b>Oportunidades</b></p> <p>Recuperar o etanol na fase orgânica para utilização posterior</p> <p>Substituir a extração por refluxo por extração aquosa a quente que envolve menor tempo de extração</p> <p>Reduzir o volume dos reagentes</p> <p>Recuperação do diclorometano por rotaevaporação ou por destilação simples para ser reutilizado em outras práticas</p> <p>Para eliminar interferentes como flavonoides e taninos, substituir bases fortes, por sais de sódio, de cálcio ou óxido de magnésio</p>	<p><b>Ameaças</b></p> <p>Apesar de utilizar etanol como solvente orgânico (renovável e biodegradável) a extração envolve um gasto elevado de água e de energia. Além disso, na sequência, é necessário usar auxiliares para extração da cafeína da fase alcoólica (diclorometano)</p>

Fonte: Autoria própria (2023).

O método 2 opta pela extração contínua da cafeína, utilizando etanol como solvente (Quadro 5), atendendo somente três critérios. Este método é considerado menos verde pelo fato de empregar aquecimento por refluxo e resfriamento com água por duas horas, implicando em elevado consumo de água e energia. O Quadro 6 mostra a avaliação de verdura química da fase de purificação por sublimação (método 3) adaptado de Vogel (1981) e Pavia et al., (2009).

**Quadro 6** - Matriz Verde do método de purificação por sublimação.

Purificação: <b>Aquecer</b> lentamente a cafeína obtida no balão de fundo redondo e <b>resfriar</b> com gelo em vidro de relógio na boca do balão para recolher a cafeína recristalizada	
<b>Pontos Fortes</b>	<b>Pontos Fracos</b>
<b>C1.</b> Não apresenta substância com pontuação GHS maior que 2 para riscos físicos <b>C2.</b> Não apresenta substância com pontuação GHS maior que 2 para riscos à saúde <b>C3.</b> Não apresenta substância com pontuação GHS maior que 2 ou 3 para riscos ambientais. <b>C4.</b> Gera somente resíduos inócuo ao meio. <b>C5.</b> Não faz uso de solventes auxiliares. <b>C6.</b> Não há consumo de água <b>C7.</b> O consumo de água é no resfriamento com gelo dos vapores de recristalização <b>C8.</b> Não há consumo de outros solventes além da água (gelo). <b>C10.</b> Uso de substância renovável. <b>C11.</b> A cafeína, após purificada, pode ser empregada em experimentos para determinação de ponto de fusão <b>C12.</b> A cafeína pode ser usada para em técnicas de Ponto de Fusão <b>C13.</b> Não há riscos de acidentes com a cafeína <b>C14.</b> Utiliza equipamentos com riscos baixos ou moderados <b>C15.</b> Utiliza outros materiais comuns	<b>C9.</b> Realizada em temperatura superior ao ambiente.
<b>Oportunidades</b>	<b>Ameaças</b>
Uma possibilidade alternativa a sublimação é a purificação com acetona	É inevitável a realização do experimento sem a utilização de aquecimento

Fonte: Autoria própria (2023).

A técnica de sublimação atende fortemente os princípios, pois 14 dos critérios foram classificados como pontos fortes e somente 1 como ponto fraco, que está relacionado ao fato de a sublimação ser realizada em temperaturas diferentes a do ambiente. Essa técnica se destaca, principalmente, por não fazer o uso de solventes auxiliares e não consumir água em excesso, já que o uso de água é feito apenas durante o resfriamento com gelo, com volume inferior a 200 mL, podendo ser reutilizada em outros experimentos. Na análise externa, é indicada como proposta realizar a purificação da cafeína com acetona, porque a acetona apresenta riscos moderados (SANTO, 2016).

Por fim, a etapa de purificação da cafeína do método 4, realizado nas aulas de Química Orgânica no IFPR *campus* Palmas (Quadro 7), atende 6 critérios classificados como pontos fortes, sendo os demais critérios identificados como pontos fracos devido ao uso de tolueno e éter de petróleo. Entende-se que, mesmo que em quantidades pequenas, em função da classificação dos perigos desses solventes ser elevada, é necessário considerar seus riscos.

**Quadro 7 - Matriz verde do método de purificação com solventes orgânicos.**

<b>Purificação:</b> Dissolver a cafeína em 2 a 3 mL de <b>tolueno a quente</b> . Em seguida, adicionar algumas gotas de <b>éter de petróleo</b> até formar o precipitado. Filtrar e secar.	
<b>Pontos fortes</b>	<b>Pontos fracos</b>
<b>C5.</b> Não emprega auxiliares <b>C6.</b> Não utiliza água como solvente ou reagente <b>C7.</b> Não há consumo de água com facilidade <b>C8.</b> Não se utiliza água. Consumo baixo de éter de petróleo (gotas) <b>C14.</b> Utiliza equipamentos com riscos baixos ou moderados <b>C15.</b> Utiliza materiais comuns de laboratório	<b>C1.</b> Uso de éter de petróleo e tolueno <b>C2.</b> Uso de éter de petróleo e tolueno <b>C3.</b> Uso de éter de petróleo <b>C4.</b> Geração de resíduos de éter de petróleo e tolueno <b>C9.</b> Temperatura diferente da ambiente <b>C10.</b> Uso de éter de petróleo e tolueno <b>C11.</b> Não há indicação de utilização ou reciclagem das substâncias para outras atividades <b>C12.</b> Os reagentes não são degradáveis a produtos inócuos <b>C13.</b> O éter de petróleo e o tolueno são inflamáveis e tóxicos
<b>Oportunidades</b>	<b>Ameaças</b>
Uso da acetona na fase de purificação em vez de tolueno e éter de petróleo Armazenar os solventes residuais em frascos para posterior recuperação Purificar a cafeína pelo método de sublimação Reutilização do banho de gelo em outros experimentos	Impossibilidade de utilizar solventes mais verdes que a acetona

Fonte: Autoria própria (2023).

As oportunidades de melhorias para esse protocolo são o uso da sublimação ou da acetona na fase de purificação em vez de tolueno e éter de petróleo, pois a acetona apresenta riscos com grau menos elevado.

De forma a complementar a análise, construiu-se as Estrelas Verdes com o objetivo de verificar o cumprimento dos seis princípios da Química Verde avaliados (Quadro 8). É importante lembrar que, conforme apresentado no Quadro 2, a pontuação atribuída à verdura é menor quanto maior o risco, de acordo com a pontuação GHS.

**Quadro 8 - Pontuações para construção da Estrela Verde para os quatro métodos.**

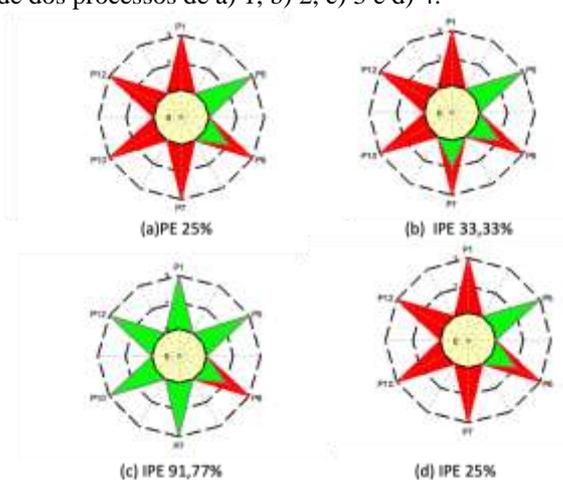
Princípios	Extração		Purificação		Justificativa para cada método
	1	2	3	4	
1	1	1	3	1	<b>1 e 2:</b> Formação de resíduos com perigo a saúde e ambiente <b>3:</b> Todos os resíduos são inócuos <b>4:</b> Formação de pelo menos um resíduo que envolva perigo elevado para a saúde
5	3	3	3	3	<b>1 e 2:</b> Fazem uso de auxiliar inócuo (agente secante) <b>3 e 4:</b> Não faz uso de solventes e substâncias auxiliares
6	2	2	2	2	<b>1 e 2:</b> Experimentos realizados a pressão ambiental e temperatura entre 0 °C e 100 °C com arrefecimento ou aquecimento <b>3 e 4:</b> realizada a pressão ambiente e temperatura entre 0 e 100 °C
7	1	2	3	1	<b>1 e 4:</b> Nenhum dos reagentes/matérias-primas envolvidos é renovável, não se considera a água

					<p><b>2:</b> Pelo menos um dos reagentes/matérias-primas envolvidos é renovável</p> <p><b>3:</b> Todos os reagentes envolvidos são renováveis</p>
10	1	1	3	1	<p><b>1, 2 e 4:</b> Pelo menos uma das substâncias envolvidas não é degradável nem pode ser tratado para obter a sua degradação com produtos de degradação inócuos</p> <p><b>3:</b> todas as substâncias envolvidas são degradáveis com os produtos de degradação inócuos</p>
12	1	1	3	1	<p><b>1, 2 e 4:</b> As substâncias envolvidas apresentam perigo moderado de acidente químico</p> <p><b>3:</b> As substâncias envolvidas apresentam perigo baixo de acidente químico</p>

Fonte: Autoria própria (2023).

A partir das pontuações apresentadas e discutidas no Quadro 8, foi possível construir, com base nas ferramentas disponibilizadas por Ribeiro e Machado (2008), as Estrelas Verdes dos procedimentos (Figura 1).

**Figura 1** - Estrelas Verde dos processos de a) 1, b) 2, c) 3 e d) 4.



Fonte: Autoria Própria (2023).

Os pontos de destaque em relação à análise de verdura pela Estrela Verde foram: o alto Índice de Preenchimento da Estrela Verde (IPE) da técnica de purificação por sublimação (Figura 1c), no qual apenas o princípio 6 não foi integralmente atingindo, uma vez que é necessário aquecimento e resfriamento para a sublimação. Especialmente em comparação ao método de purificação com solventes orgânicos (Figura 1d), que provocam a diminuição da verdura, e da ausência de substâncias auxiliares, atendendo completamente apenas o princípio 5. Essa comparação reforça a importância da reflexão sobre a verdura química antes da realização do experimento.

Assim, evidencia-se que a purificação da cafeína por sublimação pode ser uma possibilidade para complementar os métodos de extração avaliados, devido ao seu maior

índice de verdura. Além disso, como alternativa, pode-se substituir o éter de petróleo e o tolueno por acetona, conforme indica Santo (2016), no método de purificação com solventes orgânicos, mas ele ainda continuaria menos verde que o método de purificação por sublimação.

É necessário ter em conta que, apesar de a Estrela Verde não possibilitar resultados tão detalhados como a Matriz Verde, apresenta como vantagem a fácil visualização que permite comparação imediata da verdura química (DUARTE, RIBEIRO, MACHADO, 2015). Em função disso, apresenta-se, no Quadro 9, a comparação entre as análises da Matriz e da Estrela Verde para cada procedimento.

Para a comparação entre as métricas, considerou-se equivalente aos pontos fortes na Matriz Verde os princípios atendidos completamente na Estrela Verde. Dessa forma, os pontos fracos foram relacionados aos princípios atendidos parcialmente ou não atendidos.

Por meio do Quadro 9, é possível evidenciar que a análise pela Matriz Verde, por ser mais detalhada e considerar critérios dentro dos princípios, permite que mais características do procedimento sejam analisadas e, com isso, um mesmo princípio possa apresentar pontos fortes e fracos em critérios diferentes. Esse resultado é muito importante para permitir a análise externa de maneira mais próxima à realidade.

Em contrapartida, a Estrela Verde possibilita a rápida visualização da verdura química apresentando um panorama geral do experimento, em especial em relação aos riscos à saúde e ao ambiente.

Ainda, é possível perceber que os resultados das duas métricas são bastante semelhantes, de modo que um experimento com alta verdura será indicado nos dois métodos, sem contradição. Nesse sentido, entende-se que as métricas holísticas estudadas são complementares quanto à reflexão e tomada de decisão sobre alterações que conferem maior verdura química a procedimentos clássicos.

**Quadro 9** - Comparação da avaliação pela Matriz Verde (MV) e pela Estrela Verde (EV).

Processo	Pontos Fortes (MV)	Atendidos completamente (EV)	Pontos Fracos (MV)	Atendidos parcialmente ou não atendidos (EV)
1	P1: C2 e C3 P5: C5 P5: C7 P12: C14 e C15	P5	P1: C1 e C4 C6 e C8 P6: C9 P7: C10 e C11 P10: C12 P12: C13	P1 P2 P6 P10 P12
2	P5: C5 P12: C14 e C15	P5	P1: C1 a C4 P5: C6 a C8	P1 P6

			P6: C9 P7: C10 e C11 P10: C12 P12: C13	P7 P10 P12
3	P1: C1 a C4 P5: C5 a C8 P7: C10 e C11 P10: C12 P12: C13 a C15	P1 P2 P5 P10 P12	P6: C9	P6
4	P5: C5 a C8 P12: C14 e C15	P5	P1: C1 a C4 P6: C9 P7: C10 e C11 P10: C12 P12: C13	P1 P2 P6 P10 P12

Fonte: Autoria Própria (2023).

Então, ao avaliar a verduza química dos métodos de extração da cafeína elencados, notou-se que as propostas não mostram intenção clara para minimizar os impactos causados pelos experimentos visando a sustentabilidade ou a redução de riscos, reforçando o papel da Química Verde na condução de práticas químicas responsáveis.

## CONSIDERAÇÕES FINAIS

Esse trabalho mostra a importância da análise prévia da verduza química de procedimentos experimentais e nesse contexto, destaca-se que a Matriz Verde dos protocolos apresentados possibilitou avaliar profundamente as técnicas de extração da cafeína, permitindo a avaliação detalhada dos perigos e riscos que os experimentos podem oferecer e possibilitando sugerir oportunidades de melhoria da verduza química. Complementarmente, a construção da Estrela Verde permitiu a visualização gráfica do atendimento aos princípios de verduza química dos métodos, sem descaracterizar as situações de risco.

Para trabalhos futuros, indica-se a complementação da análise da verduza, aqui realizada por métricas holísticas, com métricas de massa e energéticas, a fim de afinar o estudo sobre a verduza química desses processos. Além disso, vislumbra-se a articulação dos princípios da Química Verde na formação de profissionais da área, como forma de apresentar e fomentar o desenvolvimento de novas reflexões sobre os processos químicos.

## REFERÊNCIAS

ANASTAS, P. T.; WARNER, J. C. **Green Chemistry**: theory and practice. New York: Oxford University Press, 1998.

BRENELLI, E. C. S. A Extração de Cafeína em Bebidas Estimulantes – Uma Nova Abordagem para um Experimento Clássico em Química Orgânica. **Química Nova**. v. 26, n. 1, p.136-138, 2003.

CUNHA, B. R. **O papel da Química verde no desenvolvimento sustentável e a aplicação dos seus princípios na indústria química**. 2014. 63 f. Monografia (Bacharel em Engenharia Química). Universidade de São Paulo. Lorena, 2014.

DUARTE, R. C. C.; RIBEIRO, G. T. C.; MACHADO, A. A. S. C. Avaliação da Verdura de Atividades Laboratoriais de Síntese Química no Ensino Superior em Portugal. **Boletim da Sociedade Portuguesa de Química**. n. 138, p. 36-46. 2015.

MACHADO, A. A. S. C. Primeiros aos segundos doze princípios da química verde. **Química Nova**, v. 35, n. 6, p. 1250-1259, 2012.

MACHADO, A. Da gênese ao ensino da Química. **Química Nova**, v. 34, n. 3, p, 535-543, 2011.

MACHADO, A. **Introdução às métricas da Química Verde uma visão sistêmica**. UFSC. Florianópolis, Santa Catarina. 2014.

MANSILLA, D. S.; MUSCIA, G. C.; UGLIAROLO, E. A. Una fundamentación para la incorporación de la química verde en los currículos de química orgánica. **Educación Química**. v. 5, n. 1, p. 56-59, 2013.

PAVIA, D. L.; LAMPMAN G. M.; KRIZ, G. S.; ENGEL, R. G. **Química Orgânica Experimental: técnicas de escala pequena**. Porto Alegre: Bookman, 2009.

PIRES, T. C. M.; RIBEIRO, M. G. T. C.; MACHADO, A. A. S. C. Extração do (*R*)-(+)-limoneno a partir das cascas de laranja: avaliação e otimização da verdura dos processos de extração tradicionais. Portugal. **Química Nova**. v. 41, n. 3, p. 355-365, 2018.

RIBEIRO, M. G. T. C.; MACHADO, A. A. S. C. Novas Métricas Holísticas para Avaliação da Verdura de Reações de Síntese em Laboratório. **Química Nova**, v. 35, n. 9, p. 1879-1883, 2012.

RIBEIRO, M. G. T. C.; MACHADO, A. A. S. C. **Pedagogia da Química Verde – Educação para a Sustentabilidade**. 2008. Disponível em: <http://pedagogiadaquimicaverde.fc.up.pt/>. Acesso em: 5 jul. 2022.

SÁNCHEZ, L. B. R. Aporte de la química verde a la construcción de una ciencia socialmente responsable. **Educación Química**, v. 3. n. 2. p. 222-229, 2012.

SANDRI, M. C. M.; SANTIN, F. O. Análise da verdura química de experimentos propostos para o ensino médio. **ACTIO**, v. 2, n. 2, p. 97-118, 2017.

SANDRI, M. C. M. Química Verde: possibilidades para a formação inicial de professores. *In*: FREIRE, L. I. F.; COSTA, F. R. S. **Temáticas e pesquisas em ensino de química no estado do Paraná**. Ponta Grossa: Editora UEPG, 2019.

SANDRI, M. C. M.; GOMES, S. I. A. A.; BOLZAN, J. A. **Química orgânica experimental: aplicação de métricas holísticas de verdura estrela verde e matriz verde**. Curitiba: Editora IFPR, 2018.

SANTO, A. T. E. **Estudo sobre processos de extração e purificação de cafeína da erva-mate**. 2016. 70 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia e Tecnologia de Materiais) - Pontifícia Universidade Católica do Rio Grande do Sul. Porto Alegre, 2016.

VOGEL, A. I. **Química orgânica: análise orgânica qualitativa**. 3 ed. Rio de Janeiro: Ao Livro Técnico, 1981, v. 3.

WINTERTON, N. Twelve More Green Chemistry Principles. **Green Chem.** v. 33. 2001.

ZUIN, V. G. **A inserção da dimensão ambiental na formação de professores de Química**. Campinas. São Paulo: Átomo, 2011.