

## A SÍNTESE VERDE – (2) AS SUAS ORIGENS INDUSTRIAIS

ADÉLIO A. S. C. MACHADO\*

**F**az-se uma análise histórica da Indústria Química Pesada que mostra que vários processos de fabrico em larga escala de produtos químicos de base, inventados ao longo do desenvolvimento daquela indústria, desde o século XIX, tiveram por base vias de síntese com características verdes, nomeadamente uma eficaz utilização dos átomos mediante reacções catalíticas. A análise permite concluir que a história da Indústria Química, ao incluir variados exemplos precoces de Síntese Verde (SV), suporta afinal a exequibilidade desta – e fornece pistas gerais para a sua concepção.

No primeiro artigo desta sequência [1] apresentou-se o conceito de Síntese Verde (SV) e discutiram-se as suas características ideais e as dificuldades de as concretizar no design e implementação das vias de síntese. O objectivo deste segundo artigo é mostrar que a SV tem vindo a ser usada pela Indústria Química quase desde a sua emergência, estando historicamente associada ao *processo contínuo* usado pela Química Industrial para o fabrico dos compostos de base em larga escala – certas características de verdura da síntese que implicam simplicidade química, nomeadamente a boa utilização dos átomos e o uso de reacções catalíticas, foram importantes na génese e desenvolvimento deste tipo de processo de fabrico. Para cumprir este objectivo, analisa-se a prática histórica da síntese em Química Industrial para evidenciar que, desde o seu início, em variadas situações, esta praticou vias de síntese com certas características verdes de raiz – e que vários processos químico-industriais foram depois evoluindo no sentido de perseguir aumento de verdura, conforme é hoje preconizado pela QV.

### O DESENVOLVIMENTO HISTÓRICO DA QUÍMICA INDUSTRIAL E A SV

A história da química mostra que, ao longo do tempo, se manifestou uma

relação da Química Industrial com a QV, logo desde a emergência da primeira, no século XIX, como se discutiu em artigos anteriores [2, 3]: a Química Industrial foi desenvolvendo, aqui e ali, práticas que presentemente se podem considerar de QV – como “encaixam” bem na respectiva postura, constituem casos precoces desta. Por exemplo, o trabalho desenvolvido por Alfred Nobel, no século XIX, para preparar e utilizar a nitroglicerina como explosivo de forma razoavelmente segura, sugere que ele pode ser considerado o “primeiro químico verde” [2]. Outro exemplo foi a substituição do Processo Leblanc pelo Processo Solvay, mais limpo, na indústria do fabrico da soda (carbonato de sódio) [3]. A seguir, procura-se apresentar uma análise mais global desta velha relação entre a Química Industrial e a SV.

### Relações históricas entre a Química Industrial e a Química Académica.

A Química Industrial surgiu no século XVIII, nos primórdios da Revolução Industrial, com a invenção, nomeadamente, da câmara de chumbo para o fabrico do ácido sulfúrico, o primeiro reactor industrial de forma e material específicos (Roebuck, 1746) [4], e do processo Leblanc (1791) para o fabrico da soda [5]. Estas invenções são anteriores ou simultâneas à publicação do *Traité Élémentaire de Chimie* de Lavoisier (1789), o marco histórico habitual do nascimento da moderna Química Laboratorial como ciência, o

que mostra que a emergência da química se fez simultaneamente por via tecnológica (industrial) e por via científica (laboratorial). Na realidade, a actividade no domínio da química, até aos fins do século XIX, foi um aglomerado de ciência e tecnologia em que as duas componentes não se diferenciavam bem e foram sendo desenvolvidas em paralelo e integradamente uma na outra: a química tecnológica proporcionou o desenvolvimento da Indústria Química ao mesmo tempo que química pura foi progredindo como ciência (por isso, a química foi a única ciência que criou uma indústria própria e um ramo de engenharia clássica próprio [6]). Depois, com o aumento do conhecimento químico-físico [7] que permitiu incrementar a visão da química a nível atómico-molecular, as técnicas de síntese que permitiam a “invenção laboratorial” de novas moléculas (compostos sintéticos) foram avançando num contexto cada vez mais racionalista – e, ao longo da primeira metade do século XX, foi ocorrendo a separação da Química Laboratorial (ou Química Pura), cada vez mais com campos especializados e mais reducionista, da Química Industrial, que se manteve naturalmente sistémica<sup>1</sup>, particularmente quando realizada por processos contínuos (ver adiante). Esta separação completou-se em meados do século XX, quando a Química Académica passou a ser investigada e ensinada em campos cada vez mais especializados e quase es-

\* Departamento de Química da Faculdade de Ciências da Universidade do Porto, R. Campo Alegre, 687 4169-007 Porto  
E-mail: amachado@fc.up.pt

tanques – por exemplo, equilíbrio químico, termodinâmica química, cinética química, etc.

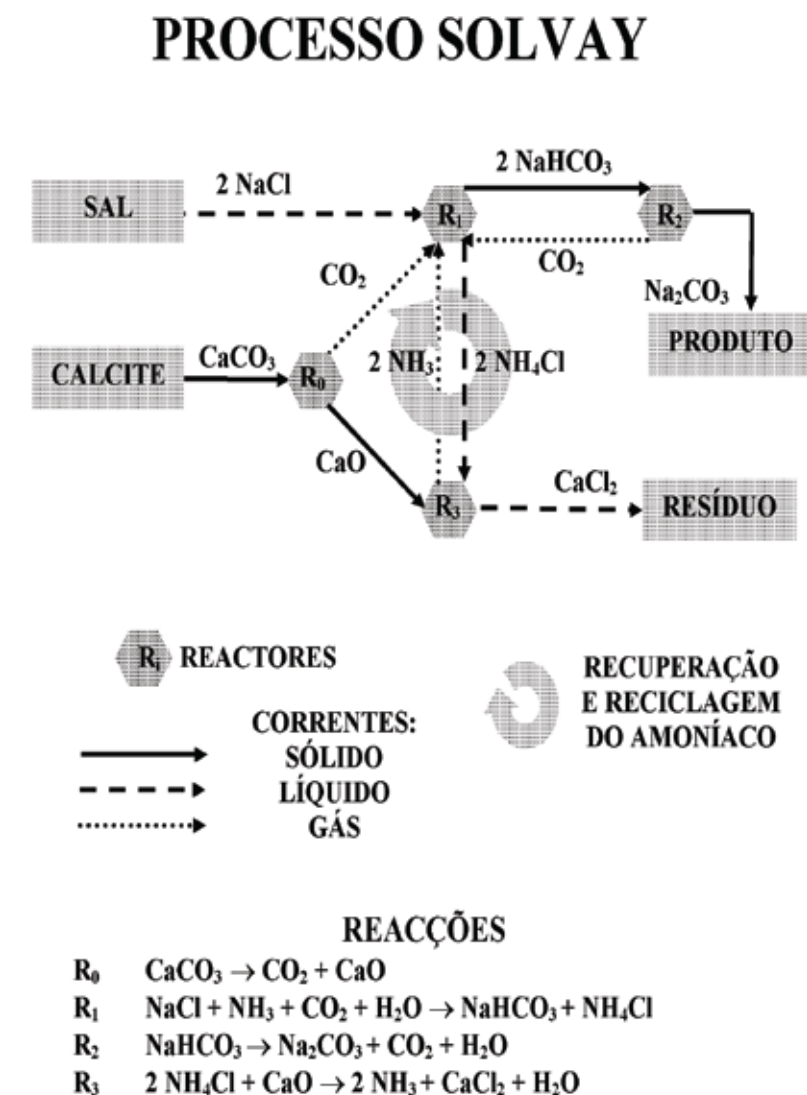
**Relações históricas entre a Química Industrial e a SV.** A seguir analisam-se, sob o ponto de vista da SV, os processos industriais para fabrico de compostos em grande escala, quer da Química Inorgânica, montados no século XIX e princípios do século XX, quer da Química Orgânica (Petroquímica), já da primeira metade deste último século, com o fim de mostrar que tais processos usaram SV, pelo menos quanto à utilização dos átomos – incorporavam todos os átomos, ou quase, no produto – e ao uso de catálise.

## SV EM QUÍMICA INORGÂNICA INDUSTRIAL

Os dois primeiros compostos inorgânicos fabricados em grande escala foram a soda e o ácido sulfúrico, logo no nascimento da Indústria Química (ver atrás)<sup>2</sup>. Depois, no início do século XX, o desenvolvimento do processo de Haber-Bosch [8] permitiu o fabrico industrial do amoníaco, tendo sido a seguir estabelecidos processos industriais para a manufatura de derivados deste (ácido nítrico, nitrato de amónio e sulfato de amónio) [9-11]. Segue-se uma análise das vias de síntese usadas nestas indústrias.

**Soda.** Como esta indústria foi discutida num artigo anterior [3], aqui sumariam-se apenas alguns aspectos relevantes para o presente tema. O Processo Leblanc usado inicialmente, que produzia resíduos nocivos para o ambiente em grandes quantidades, acabou por ser substituído pelo Processo Solvay, cuja via de síntese era mais verde. Como mostra o diagrama na Figura 1, o Processo Solvay marca a introdução na Indústria Química da *utilização de um reagente auxiliar em ciclo fechado* (amoníaco), mediante *recuperação a partir de um resíduo* (cloreto de amónio) e *reciclagem*<sup>3</sup> – ou seja, uma boa utilização dos átomos conforme é prescrito agora pela SV!

**Ácido sulfúrico.** Ao longo do século XIX, a Indústria Química montou o *processo das câmaras de chumbo* para o fabrico do ácido sulfúrico. O proces-



**Figura 1** – Diagrama do Processo Solvay. O amoníaco usado em R<sub>1</sub> é recuperado a partir do cloreto de amónio produzido neste reactor mediante a reacção em R<sub>3</sub>, sendo usado em ciclo fechado

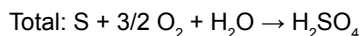
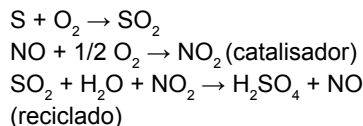
so foi constituído por acoplamento à câmara de chumbo (Roebuck, 1746) de torres de absorção de gases, inventadas por Gay-Lussac (1827) e Glover (1859) [12], para reter e reciclar os óxidos de azoto usados como catalisador na oxidação de dióxido de enxofre a trióxido de enxofre (ver a seguir) e para permitir uma eficiente absorção deste último e sua hidratação ao ácido. O processo das câmaras de chumbo marca a introdução de duas inovações importantes na Química Industrial [13]: uma foi a utilização de catálise, a outra a constituição de um sistema para realizar o fabrico de compostos de forma *contínua*, com entrada de fluxos de reagentes e saída de fluxo de produto continuamente ao longo do tempo [14, 15].

Como mostram as datas incluídas atrás, a invenção do *processo conti-*

*nua* foi realizada incrementalmente, por sucessivos passos, ao longo de mais de um século, até se chegar a um elaborado sistema industrial de operação ininterrupta, muito eficaz (nomeadamente, aproveitava bem o tempo de utilização do reactor!). De vincar que a invenção foi realizada quando a química era ainda uma ciência só macroscópica, totalmente empírica, realizada com base apenas na estequiometria das reacções (o conhecimento sobre equilíbrio, a cinética e a termodinâmica, para já não falar da estrutura atómica e ligação química, era nulo ou incipiente [7])<sup>4</sup>.

A via de síntese do ácido sulfúrico usada no processo das câmaras de chumbo, em que se reciclavam os óxidos de azoto usados como catalisadores, apresenta uma economia atómica de 100% – idealmente todos

os átomos dos reagentes eram incorporados no ácido [4]:



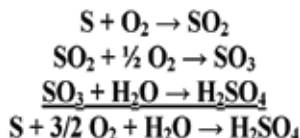
Na prática, porém, o processo era difícil de manejar e o produto obtido era impuro (contaminado com óxidos de azoto) e, embora fosse adequado para algumas aplicações<sup>5</sup>, não servia para outras utilizações entretanto inventados para o ácido sulfúrico<sup>6</sup>. No entanto, as câmaras de chumbo eram reactores muito robustos e duráveis, e embora tivesse sido concebido um outro processo de fabrico alternativo, ainda muito cedo no século XIX (ver a seguir), o processo das câmaras de chumbo manteve-se em uso até meados do século XX.

Ao longo da primeira metade do século XX, o processo foi sendo progressivamente substituído pelo *processo de contacto* (inventado por Phillips, em 1831) [4], que envolvia a conversão catalítica do dióxido de enxofre a trióxido de enxofre por meio de um catalisador sólido (o catalisador era inicialmente de platina, mas entre as duas Grandes Guerras passou-se a usar  $\text{V}_2\text{O}_5$ , mais barato). Ao eliminar os óxidos de azoto da solução, simplificava-se a via de síntese (ver a Figura 2), permitindo obter um produto mais puro e aproximar mais a economia atómica, na prática, ao valor ideal de 100%; além disso, a mudança para um catalisador heterogéneo permitiu simplificar o processo industrial, o que possibilitou a melhoria do respectivo controlo e segurança.

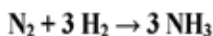
Ambos processos de fabrico do ácido sulfúrico cumpriram princípios da QV muito antes da emersão desta: a via de síntese realizava a incorporação total dos átomos dos reagentes no produto sem produção de resíduos (Princípios 1 e 2 da QV), e usava catalisadores (Princípio 9). Com a evolução posterior do processo de contacto, decorrente de factores exteriores a ele, o número de Princípios da QV cumpridos foi aumentando. Primeiro, para impedir a libertação do dióxido de enxofre para a atmosfera, a legislação imposta pelo

## SV EM QUÍMICA INDUSTRIAL

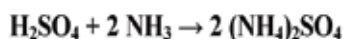
### ÁCIDO SULFÚRICO



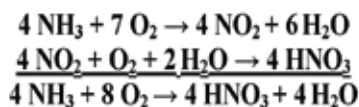
### AMONÍACO



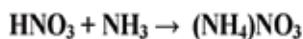
### SULFATO DE AMÓNIO



### ÁCIDO NÍTRICO



### NITRATO DE AMÓNIO



**Figura 2** – Exemplos de reacções usadas em Química Industrial Pesada. No fabrico de ácido sulfúrico, amoníaco, sulfato de amónio, ácido nítrico e nitrato de amónio, a grande maioria ou a totalidade dos átomos dos reagentes são incorporados no produto desejado (além disso, são usados catalisadores)

ambientalismo passou a exigir que a conversão  $\text{S} \rightarrow \text{H}_2\text{SO}_4$  fosse igual ou superior a 99.5%, o que obrigou ao uso de conversores de passagem dupla (processo IPA, a sigla abrevia *inter-passagem*) [16]. Depois, após a crise do petróleo dos anos setenta do século XX, como todas as reacções da via de síntese são fortemente exotérmicas e o calor libertado é muito elevado ( $3.26 \times 10^6$  kJ/ton de ácido sulfúrico), o processo passou a incorporar uma eficaz recuperação de energia sob a forma de vapor. Como a energia recuperada é mais que suficiente para satisfazer os requisitos energéticos do processo, o excesso passou a ser vendido, sob a forma de vapor, quando havia compradores na vizinhança, ou após produção de

electricidade: por exemplo, uma instalação de capacidade 1000 toneladas de ácido por dia (mediana: há instalações que produzem mais do dobro!), permite montar uma pequena central termoeléctrica de 7.2 MW [16]. Estas alterações permitiram cumprir outros Princípios da QV: melhor controlo do processo (Princípio 11) e segurança (Princípio 12), e eficiência energética mais elevada (Princípio 6).

O ácido sulfúrico sempre foi e continua a ser o composto manufacturado em maior extensão pela Indústria Química – e, provavelmente, o facto de a sua via de síntese ser verde quanto à utilização de átomos e utilizar reacções catalíticas tem muito a ver com isto, já que a mesma situação ocorre para outros compostos inorgânicos de base.

**Amoníaco e derivados.** A Figura 2 mostra que as vias de síntese usadas nos processos de fabrico do amoníaco, sulfato de amónio, ácido nítrico e nitrato de amónio [9-11] apresentam todas economias atómicas de 100% (se se excluir a formação de água na preparação do ácido nítrico). Além disso, todas são baseadas em reacções catalíticas.

O processo de Haber-Bosch para o fabrico do amoníaco foi o primeiro processo industrial desenvolvido com base científica [8], constituindo o marco histórico da introdução do *desenvolvimento do processo* na Química Industrial – a tarefa de escalar as reacções químicas do laboratório para a instalação industrial por conjugação de ciência com tecnologia, que depois foi ganhando importância crescente e se tornou habitual em engenharia química. O trabalho de química de base, realizado pelo grupo de Haber, incluiu trabalho inovatório no campo da síntese química das altas pressões, bem como numerosas experiências de teste de catalisadores para encontrar o mais satisfatório, à base de ferro; o trabalho de escalamento da síntese foi da responsabilidade de Bosch, químico na empresa BASF.

Embora a reacção de síntese do amoníaco promova uma utilização perfeita dos átomos, omite a necessidade de obter os reagentes: separar azoto do ar e fabricar hidrogénio. Ambas ope-



rações, bem como o próprio processo de síntese do amoníaco, são vorazes quanto a energia, pelo que o processo de Haber-Bosh, em termos globais, não é tão verde quanto a equação química na Figura 2 sugere, apesar de a reacção de síntese ser exotérmica (cerca de 580 MJ/ton de amoníaco [17]). A compressão da mistura gasosa, a separação do amoníaco da mistura reaccional e a operação de reciclagem dos reagentes não reagidos requer quantidades elevadas de energia. Com os numerosos aperfeiçoamentos técnicos do processo realizados ao longo do século XX, o consumo de energia do processo decresceu de um valor da ordem de 100 GJ/ton de amoníaco para cerca de 30 GJ/ton (os requisitos teóricos são de cerca de 21 GJ/ton) [17]. Estas considerações são aqui introduzidas para vincar dois factos: primeiro, a extrema complexidade da verdura na SV, conforme foi analisado no primeiro artigo desta sequência [1]; segundo, que nem sempre se consegue montar um processo verde a partir de uma via de SV<sup>8</sup>.

## SV EM QUÍMICA ORGÂNICA INDUSTRIAL

O desenvolvimento histórico da Indústria Química Orgânica, embora diferente do da Inorgânica, é também interessante, porque mostra duas linhas de desenvolvimento contrastantes: numa foi praticada QV, na outra desenvolveu-se química de síntese que era a antítese da QV [19] – e esta segunda linha era tão “suja” que acabou por pressionar o nascimento da moderna QV!

O ramo da Indústria Orgânica Pesada desenvolvido a partir dos anos vinte do século XX, com base na destilação do petróleo, inventou nos anos quarenta processos contínuos com vias catalíticas, por exemplo, o craqueamento (“craking”) e a reforma (“reforming”) catalíticos, com vista a aumentar, respectivamente, a quantidade de produtos leves (gasolina, etc.) e os respectivos índices de octanas. Estes processos foram montados com postura sistémica por engenheiros químicos e químicos das superfícies e catálise, com o objectivo de obter produtos de melhor qualidade funcional, envolvendo o uso de

catalisadores – e promovendo uma melhor utilização dos átomos de carbono do petróleo bruto. Assim, estes processos industriais constituem também exemplos precoces de procura de QV.

Pelo contrário, a síntese orgânica desenvolvida pelos químicos no laboratório, na esteira da síntese do corante malvina (“mauveine”, Perkin, 1856) e dos variados corantes sintéticos inventados subsequentemente, conduziu à Indústria Fina, que fabrica produtos químicos de especialidade, farmacêuticos, etc., normalmente pelo processo das cargas, usando predominantemente reacções estequiométricas, não catalíticas (com excepção da hidrogenação catalítica, inventada por Sabatier, em 1905). As sínteses envolviam, por exemplo, oxidações com dicromato ou permanganato, reduções com zinco e hidretos metálicos, substituições aromáticas (halogenações, sulfonações, nitrações, etc.); frequentemente, na preparação de moléculas aromáticas elaboradas, procedia-se à introdução de certos grupos funcionais como cloro ou nitro em compostos intermédios, só para serem substituídos por outros grupos funcionais que eram requeridos no produto final [20]. Por isso, a utilização dos átomos era pobre: a maioria deles ia parar a resíduos (os valores do Factor E eram frequentemente superiores a 100). Na realidade, este ramo da Indústria Orgânica produzia tantos resíduos que, conforme se discutiu atrás, acabou por estimular o aparecimento das ideias base da QV sobre a boa utilização dos átomos.

Deve, no entanto, ser referido que mesmo no campo da Química Orgânica Fina ocorreram exemplos precoces de SV. Por exemplo, em meados do século XX, a descoberta da hidrogenação microbiana regio- e enantioespecífica da progesterona a 11 $\alpha$ -hidroxiprogesterona [21] permitiu uma síntese industrial viável da cortisona, já que a académica então disponível envolvia 31 passos (síntese parcial, a partir de um ácido extraído da bilis); a descoberta abriu caminho ao fabrico industrial dos esteróides [19].

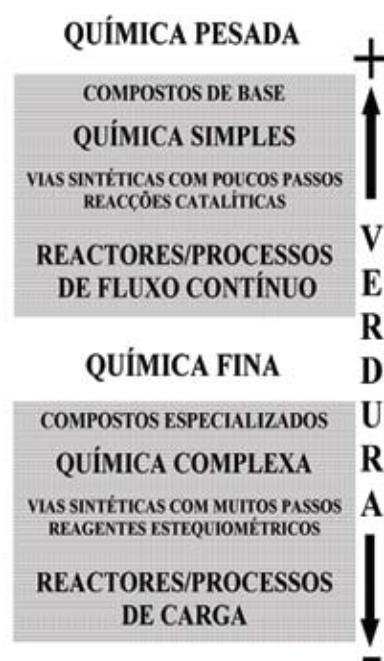
Em suma, afinal, a Indústria Química Orgânica, ou pela via verde ou

pela via “vermelha”, contribuiu para a emersão da QV. Este facto mostra que a história da química, tal como a história em geral, não é linear [22], e que o reducionismo cartesiano que privilegia o racionalismo não permite interpretar toda a química, para o que é preciso uma abordagem sistémica!

## DISCUSSÃO

A análise anterior mostra que, historicamente, há uma relação entre certas características da verdura da via de síntese dos compostos e o modo como os processos industriais para o respectivo fabrico foram desenvolvidos e montados (ver a Figura 3).

### SV NA INDÚSTRIA QUÍMICA



**Figura 3** – A relação entre a verdura e a natureza da Química Industrial. O processo contínuo está associado a verdura da via de síntese

Os processos químicos usados no fabrico industrial dos primeiros compostos inorgânicos de base envolveram vias de síntese constituídas por um número limitado de reacções catalíticas, em que todos ou quase todos os átomos dos reagentes são incorporados no produto. Estas reacções são realizadas em reactores de *fluxo contínuo*, com catalisadores heterogéneos, o que permite eficácia óptima do processo industrial – obtida no processo contínuo. Para a fácil exequibilidade deste é muito importante que a economia atómica da via de síntese seja plena – não ocorra produção de

resíduos. Embora menos nitidamente, a situação histórica da Indústria Petroquímica é do mesmo tipo.

Em contraste, as vias de síntese tradicionais realizadas pela Indústria Química Orgânica Fina eram (e são!) constituídas por um grande número de reacções sucessivas, particularmente quando o produto é uma molécula complexa. A maioria dessas vias utiliza reagentes estequiométricos complementares aos fundamentais, com produção de resíduos em grandes quantidades. Estas sínteses têm economia atómica baixa e as reacções são, em geral, realizadas em reactores de carga – pelo *processo de cargas* (descontínuo).

O contraste entre as duas situações envolve uma diferença de posturas mentais dos profissionais que estiveram na base de cada uma delas. Os processos da Indústria Pesada, concebidos por químicos industriais e engenheiros químicos, foram desenvolvidos no âmbito da tecnologia de produção industrial, como sistemas industriais – portanto, naturalmente, com atitude sistémica. Pelo contrário, os processos da Indústria Orgânica Fina tiveram por base a concepção de vias de síntese no laboratório, por químicos académicos, com a mentalidade mais reducionista da ciência racionalista.

Em suma, a prática da Química Industrial, desenvolvida por aprendizagem heurística ao longo do tempo, mostra que a economia atómica da via de síntese parece ter sido um factor importante no modo como esta foi montada no processo industrial: uma economia atómica plena da via induziu o fabrico em grande escala pelo processo contínuo<sup>9</sup>. Por outro lado, como a natureza do processo está associada ao tipo de postura mental de base dos profissionais que o conceberam, este funciona também como factor que influi na veracidade do processo. Estas relações justificam a importância para a SV da postura sistémica – e um apelo aos químicos de síntese para que a adoptem.

## CONCLUSÕES

A discussão apresentada mostra que a história da Indústria Química facilita informação interessante sobre o desenvolvimento e prática da SV [1].

Os processos industriais de natureza contínua que foram estabelecidos pela Química Inorgânica Pesada nos princípios do século XX, ou mesmo antes, tiveram por base vias de síntese com características de veracidade importantes, nomeadamente quanto à elevada utilização atómica e uso de reacções catalíticas – facto que mostra que a preferência da Química Industrial pela SV começou há muito tempo. Além disso, em certos casos, à medida que a escala de produção foi aumentando, o conhecimento químico cresceu e a tecnologia industrial se desenvolveu, a Indústria Química aperfeiçoou os processos no sentido de aumentar a veracidade. Mais tarde, na Indústria Petroquímica (Química Orgânica Pesada), ocorreu o mesmo tipo de comportamento. Afinal, a Química Industrial, embora incipientemente, começou a procurar e praticar a SV heurísticamente, em regime de auto-aprendizagem, desde muito cedo – muito antes de se começar a falar formalmente em QV, o que só ocorreu nos fins do século XX, um século depois de a Indústria Química ter começado a praticar SV!

A discussão feita conduz a duas sugestões gerais que podem ser úteis para facilitar o desenvolvimento futuro da SV. Em primeiro lugar, a QV deve ser encarada com um alcance lato, incluindo não só a Química Académica como também a Química Tecnológica, pelo que se deve inflectir o seu ensino para uma maior integração das duas. Esta posição foi defendida no Relatório Breslow [23], elaborado por iniciativa da National Academy of Sciences dos EUA, que aborda conjuntamente o futuro da química e da engenharia química. Para avançar na integração, os químicos devem ter em atenção os Doze Segundos Princípios da QV, introduzidos por Winterton (2001) [24], infelizmente muito menos propagandeados que os Doze Primeiros, mas cuja prática facilitará a implementação de SV pela engenharia química [25]. Um segundo aspecto a vincar, na esteira da associação histórica da SV com o processo contínuo, é que na procura da veracidade na síntese se deve apostar mais incisivamente na concepção de vias adequadas à sua realização em regime contínuo (aparentemente, o uso deste

modo de praticar a QV tem sido abordado, mas apenas de forma casuística [26]). Esta aposta exige um maior desenvolvimento de mentalidade sistémica por parte dos químicos de síntese, que é importante, nomeadamente, para a procura de simplicidade ao conceber as vias de síntese.

Para concluir, uma observação final mais ligeira. Os variados exemplos precoces de SV que foram desenvolvidos pela Indústria Química antes da emergência da QV devem ser considerados animadores para os químicos: proporcionam-lhes confiança quanto à sua capacidade para passarem a realizar SV, se se concentrarem nos objectivos sugeridos na Figura 5 do artigo anterior sobre as características ideais da QV [1] – afinal de contas, alguns dos seus colegas de gerações anteriores, que nunca ouviram falar de QV, praticaram-na desde há muito tempo! Assim, o que se impõe mesmo aos químicos é passarem a realizar uma perseguição sistemática de veracidade para desenvolverem a QV como um pilar essencial do Desenvolvimento Sustentável.

## NOTAS

- <sup>1</sup> Todos os processos industriais são realizados em sistemas artificiais, inventados pelo engenho humano. A montagem dos processos contínuos, em especial, exige uma apurada atitude sistémica.
- <sup>2</sup> Como o Processo Leblanc para fabrico da soda usava ácido sulfúrico como reagente [13], pressionou o crescimento da respectiva indústria, embora o ácido fosse já então usado para muitas outras funções.
- <sup>3</sup> Posteriormente, a reciclagem ganharia importância crescente em processos de fabrico da Indústria Química.
- <sup>4</sup> Este exemplo mostra uma faceta importante dos sistemas, mesmo os artificiais e quando são inventados com conhecimento de base limitado: a sua capacidade para evoluir e aperfeiçoar-se para melhor cumprir o objectivo, desde que este seja bem definido – evidencia a força da sistémica quando usada na tecnologia.
- <sup>5</sup> Por exemplo, para o fabrico de ácido fosfórico para a produção de fertilizantes (fosfatos e superfosfatos) a partir da rocha de fósforo (fosfato de cálcio).

- <sup>6</sup> Por exemplo, para a realização de nitrações com misturas sulfonítricas.
- <sup>7</sup> Como a síntese do amoníaco, a nível mundial, é realizada em extensão muito elevada, o consumo total de energia pelo processo Haber-Bosch é brutal – foi estimado, nos inícios do presente milénio, que o processo consumia cerca de 1% da energia artificial total (energia primária) usada na Terra [18]. Como uma grande parte do amoníaco produzido é gasto no fabrico de fertilizantes, esta energia deve ser “debitada à conta” da alimentação humana.
- <sup>8</sup> A montagem de um processo verde a partir de uma via de síntese verde exige *desenvolvimento de processo verde*.
- <sup>9</sup> Há um outro factor importante, de natureza económica, que determina o uso do processo contínuo – a apetência do mercado pelo produto químico: as instalações tradicionais de fabrico contínuo são dispendiosas e específicas, pelo que, em geral, só são economicamente viáveis quando a procura for muito elevada, como sucede com os produtos de base da Indústria Química.

## REFERÊNCIAS

- [1] A. A. S. C. Machado, “A Síntese Verde – (1) Conceito e Génese”, *Química – Bol. S. P. Q.* **120** (2011) 43-48.
- [2] A. A. S. C. Machado, “Alfred Nobel – O “Primeiro Químico Verde”?”, *Química – Bol. S. P. Q.* **103** (2006) 45-55.
- [3] A. A. S. C. Machado, “Fabrico Industrial do Carbonato de Sódio no Século XIX: Exemplos Precoces de Química Verde e Ecologia Industrial”, *Química – Bol. S. P. Q.* **113** (2009) 25-30.
- [4] P. Roebuck, “Sulphuric Acid - A Great British Invention”, *Chem. Brit.* **32** (1996) 38-41.
- [5] W. A. Campbell, “The Alkali Industry”, em C. A. Russell (ed.), *Chemistry, Society and Environment - A New History of the British Chemical Industry*, RSC, 2000, p. 75-106.
- [6] J. V. Koleske, “Economic Aspects of the Chemical Industry”, em J. A. Kent (ed.), *Kent and Riegel's Handbook of Industrial Chemistry and Biotechnology*, 11ª ed., Springer, 2007, p. 63-82.
- [7] K. J. Laidler, *The World of Physical Chemistry*, Oxford UP, 1995.
- [8] V. Smil, *Enriching the Earth – Fritz Harber, Carl Bosch and the Transformation of the World Food Production*, MIT Press, 2001.
- [9] R. N. Shreve e J. A. Brink Jr, *Chemical Process Industries*, 4ª ed., McGraw-Hill, 1977, p. 274-292.
- [10] J. A. Kent (ed.), *Riegel's Handbook of Industrial Chemistry*, 8ª ed., Van Nostrand, 1983, p. 143-211.
- [11] D. M. Samuel, *Industrial Chemistry – Inorganic*, 2ª ed., RSC, 1970.
- [12] D. M. Kiefer, “Sulfuric Acid: Pumping Up the Volume”, *Today's Chem. at Work* **10** (9, Set) (2001) 57-58.
- [13] D. Cardwell, *The Fontana History of Technology*, Fontana Press, 1994, p. 188-189.
- [14] G. T. Austin, *Shreve's Chemical Process Industries*, 5ª ed., McGraw-Hill, 1984, p. 325-326.
- [15] J. A. Kent (ed.), *Riegel's Handbook of Industrial Chemistry*, 8ª ed., Van Nostrand (1983) p. 132.
- [16] A. Phillips, “The Modern Sulphuric Acid Process”, *Chem. Brit.* **13** (1977) 471-475.
- [17] V. Smil, *Enriching the Earth – Fritz Harber, Carl Bosch and the Transformation of the World Food Production*, MIT Press, 2001, p. 128-131.
- [18] E. Worrell, D. Philipsen, D. Eistein e N. Martin, *Energy Use and Energy Intensity of the U.S. Chemical Industry*, LBNL, 2000, p. 17.
- [19] R. Sheldon, “Introduction to Green Chemistry, Organic Synthesis and Pharmaceuticals”, em P. J. Dunn, A. S. Wells e M. T. Williams (eds), *Green Chemistry in the Pharmaceutical Industry*, Wiley-VCH, 2010, p. 1-20.
- [20] R. A. Sheldon, “Consider the Environmental Quotient”, *ChemTech* **24** (3) (1994) 39-47.
- [21] D. H. Peterson e H. C. Murray, “Microbial Oxygenation of Steroids at Carbon 11”, *J. Am. Chem. Soc.* **71** (1952) 1871-1872.
- [22] M. de Landa, *A Thousand Years of Non-linear History*, Swerve, N. Iorque, 2000.
- [23] R. Breslow e M. Tirrell, *Beyond the Molecular Frontier – Challenges for Chemistry and Chemical Engineering*, NAP, 2003.
- [24] N. Winterton, “Twelve More Green Chemistry Principles”, *Green Chem.* **3** (2001) G73-75.
- [25] A. A. S. C. Machado, “Das Dificuldades da Química Verde aos Segundos Doze Princípios”, *Química – Bol. S. P. Q.*, **110** (2008) 33-40.
- [26] M. Lancaster, *Green Chemistry – An Introductory Text*, 2ª ed., RSC, 2010.



Viste a nossa homepage  
em: [www.spq.pt](http://www.spq.pt)