

O tratamento da Economia Atómica no programa e manuais do ensino secundário¹

Rita C. C. Duarte,^a M. Gabriela T. C. Ribeiro,^{*a} Adélio A. S. C. Machado^b

^a LAQV/REQUIMTE, Departamento de Química e Bioquímica, Faculdade de Ciências da Universidade do Porto, Rua do Campo Alegre 687, Porto 4169-007, Portugal
* gribeiro@fc.up.pt

^b Departamento de Química e Bioquímica, Faculdade de Ciências da Universidade do Porto, Rua do Campo Alegre 687, Porto 4169-007, Portugal
amachado@fc.up.pt

The treatment of the atom economy in the syllabus and textbooks for secondary education

– An analysis of the recent inclusion of Green Chemistry in the syllabus of Physics and Chemistry A of secondary education (grade 11), focused on the treatment of the atom economy, in the programmatic text of the Ministry of Education and the six certified textbooks for the discipline is described. It was found that the subject was introduced with insufficient detail in the syllabus proposal, which is diffuse and erroneous. For instance, it ignores that the term atom economy is used for both a concept and a greenness metric and that the mass metrification of synthetic reactions requires other metrics. The treatment given to the subject in the proposal probably contributed for the differences found in its development in the textbooks and for the problematic/erroneous statements they include. This situation requires clarification and therefore a global treatment of the metrification of the mass greenness of the use of matter in chemical reactions is included, as well as a very simple example, the synthesis of tin(IV) iodide, to help understanding the different features of greenness captured by each metric.

Descreve-se uma análise da recente introdução da Química Verde no programa de Física e Química A do ensino secundário (décimo primeiro ano), a qual se focou no tratamento dado ao tema economia atómica no documento programático do Ministério da Educação e nos seis manuais certificados para o ensino da disciplina. Os resultados da análise revelaram que o tema foi introduzido de uma maneira insuficientemente detalhada na proposta de programa, difusa e errónea, ignorando, por exemplo, que o termo economia atómica é usado para designar quer um conceito, quer uma métrica de verdura material, e que a metrificação da verdura material das reações de síntese requer outras métricas. O modo como o tema foi tratado no programa foi provavelmente a causa de diferenças no seu tratamento nos diferentes manuais e de afirmações problemáticas/erróneas que ocorrem na maioria destes. Esta situação mostra a necessidade de esclarecer o assunto, pelo que se inclui um tratamento global do que está em jogo na metrificação do uso da matéria nas reações químicas, bem como um exemplo, muito simples, a síntese do iodeto de estanho(IV), que ajuda à compreensão das componentes da verdura material capturadas por cada métrica.

1. Introdução

A reformulação recente do programa de Física e Química A do 11º ano passou a incluir uma componente relativa à Química Verde (QV), iniciativa bem-vinda, já que presumivelmente visa permitir que os alunos tomem consciência da sua importância na prática da química rumo à sustentabilidade [1]. Uma primeira análise global do programa sugeriu que a introdução do estudo da economia atómica para avaliação da verdura material (também designada por mássica ou de massa) das reações de síntese foi feita de modo confundente. De facto, o programa não clarifica se e quando o termo designa um conceito (qualitativo) ou uma métrica de massa (quantitativa); e não refere que é requerido o uso paralelo de outras métricas de massa (ou métricas de verdura material) para aferir cabalmente a verdura material das sínteses. Em face desta constatação, foi decidido realizar um estudo aprofundado da proposta do programa sobre o tema e do modo como este foi desenvolvido pelos autores dos manuais certificados.

Esta decisão foi também suportada por alguma experimentação sobre o ensino da QV no ensino secundário, realizada anteriormente num projeto pedagógico dirigido a testar a sua introdução [2,3], que incluiu a metrificação da verdura material. Esta consiste em utilizar os materiais usados na síntese (a matéria!) com produtividade química máxima [4], minimizando paralelamente a produção de resíduos. A produtividade química de uma síntese é o grau de incorporação no produto dos materiais usados nela, cuja avaliação cabal em QV requer uma bateria de três métricas de verdura material [5]. Nesse projeto, verificou-se que, nos anos terminais do ensino secundário, o cálculo do conjunto completo destas métricas para aferir a verdura material das reações de síntese não levantou dificuldades – mostrando que o tratamento pleno desta avaliação é exequível neste nível de ensino.

A verdura material é uma componente essencial da chamada verdura química, que se refere à benignidade ambiental da química em sentido lato. A verdura química é um conceito complexo que envolve numerosas componentes, tendo dimensões multivariadas [4]. Assim, a sua aferição exige métricas variadas, não só as métricas de massa que visam a verdura no uso da matéria nas reações, intrínseca

¹ Este artigo tem informação suplementar que pode ser encontrada em: www.spq.pt/boletim/suplementos.

à própria química, obtida através do cumprimento dos dois primeiros princípios da QV (os seus princípios programáticos) [6], mas também métricas de outros tipos, referentes a outras dimensões da verdura, nomeadamente as relativas à verdura ambiental (minimização dos impactos dos processos e produtos químicos no ambiente), as chamadas métricas ambientais [4].

O objetivo global deste estudo foi analisar como o conceito de economia atômica e a metrificação da verdura material foram incluídas no programa e metas curriculares, e nos manuais do ensino secundário. Mais concretamente, os seus objetivos específicos foram três: apontar as limitações do programa e dos correspondentes livros de texto quanto ao modo como a economia atômica foi introduzida; proporcionar uma breve apresentação sobre a metrificação da verdura material na QV para fornecer informação sistematizada que os professores possam utilizar; e apresentar resultados da realização experimental de uma síntese com elevada verdura material, de realização simples e cujo cálculo das métricas de massa não requer grande trabalho – em suma, um exemplo de fácil interpretação que ajuda a compreender os problemas da metrificação da massa e a utilidade das métricas de massa para melhorar a verdura material das sínteses.

Para cumprir estes objetivos, este artigo está organizado em cinco secções, sendo esta Introdução a primeira. Na segunda, sumariza-se, no contexto da QV, o conhecimento sobre a materialização (uso dos materiais ou da matéria) dos processos de síntese e as métricas de massa requeridas para a sua aferição. Na terceira, apresenta-se uma revisão dos conteúdos do programa e dos manuais escolares sobre a economia atômica, apontando aspetos que necessitem de melhoramentos nos textos. A ordenação destas duas secções, se feita de acordo com a menção acima dos objetivos do trabalho, seria a inversa; optou-se por esta, para fornecer previamente ao leitor a informação requerida para a compreensão do conteúdo da terceira secção. Na quarta, apresenta-se um exemplo de síntese adequado para uma primeira apresentação do cálculo das métricas de massa: descreve-se a síntese do iodeto de estanho(IV), SnI_4 , sob várias condições experimentais, com integração do cálculo das métricas de massa requeridas para avaliar a verdura material, fazendo sentir como estas captam as variações nas condições usadas nas diferentes experiências. Finalmente, resumem-se os resultados na secção Conclusões.

2. Materialização das reações de síntese e métricas de verdura material

2.1. Génese da Química Verde e das métricas de massa

A QV foi sendo gizada na última década do século passado como uma nova postura para a prática da Química, com o objetivo de eliminar os efeitos nocivos para a saúde e o ambiente, resultantes da síntese e utilização dos numerosos compostos fabricados pela Indústria Química [6]. As forças motrizes que impulsionaram a emergência da QV foram variadas [7], mas maioritariamente focadas na resolução do problema da brutal produção de resíduos (incluindo nesta designação os poluentes) por aquela e outras indústrias. Nos EUA, após a emergência do moderno ambientalis-

mo, nos anos sessenta, tomou-se progressivamente consciência deste problema e tentou-se resolvê-lo por meio de sucessivas medidas legislativas que impunham a retenção dos poluentes na fábrica, à saída das linhas de fabrico, e o tratamento de resíduos perigosos antes da sua deposição no ambiente. Estas medidas de “fim de linha” produziram resultados, mas em muitos casos estes eram medíocres – minoravam, mas não resolviam, os impactos ambientais dos poluentes e resíduos, apesar de envolverem custos crescentes. Em certos casos, estes atingiam níveis inaceitáveis, que obrigavam ao encerramento de empresas ou linhas de fabrico. Em face desta situação, acabou por conceber-se, ao longo dos anos oitenta, um modo diferente de lidar com o problema – a Prevenção da Poluição, que nos EUA passou a ser suportado por via legislativa, em 1990 [8]. Esta nova atitude perante os resíduos envolveu uma mudança de paradigma: em vez de lidar com estes após se terem formado, de modo *reativo*, atacava *proativamente* a sua formação, impedindo-a por meio do design de novos processos de fabrico (ou alteração dos vigentes), cujas metas incluíam a exclusão intencional da produção de resíduos – não os deixar formar era tão importante como obter o produto. Este novo paradigma incentiva a ação *voluntária* das empresas, em vez de lhes impor medidas *compulsórias* por via legislativa, o que lhes permite conjugar a eliminação dos resíduos com outras medidas paralelas de otimização dos processos, nomeadamente para diminuir custos e obter benefícios económicos. Foi neste contexto que, nos princípios da década de noventa, a aplicação da Prevenção da Poluição à química conduziu à QV [9,10], inicialmente designada “química benigna por design” (*benign by design*) [9] e dirigida especialmente à química de síntese industrial (ao longo das quase três décadas, o alcance da QV foi-se ampliando).

A eliminação ou minimização de resíduos numa reação de síntese ou processo industrial significa desmaterialização (uso de menores quantidades de materiais ou matéria), que promove a eficácia de utilização dos recursos naturais extraídos do ambiente – um objetivo de alcance mais amplo no quadro do Desenvolvimento Sustentável. Para avaliar quer a eficácia da minimização de resíduos por design intencional de um processo, quer a eficácia de utilização das matérias primas extraídas do ambiente, é necessário conceber grandezas definidas a partir das massas dos materiais envolvidos, para aferir as quantidades relativas desses materiais que são incorporados no produto ou perdidas nos resíduos. Presentemente, essas grandezas, as chamadas métricas de massa, são importantes em QV para aferir a verdura material, isto é, o bom aproveitamento dos materiais usados pela química nos processos de síntese – o aumento da verdura material significa desmaterialização. Apesar da sua importância, tais grandezas foram praticamente ignoradas aquando da emergência da QV, apesar de algumas delas já serem usadas no contexto da Química Industrial. O assunto das métricas de massa dos processos de síntese é complexo por causa da variedade de materiais, além dos *reagentes estequiométricos*, que é necessário usar para cumprir diversas funções de suporte à ocorrência das reações (realizadas por meio de *materiais auxiliares*, p. ex. solventes). Tais métricas são basicamente de dois tipos, porque a aferição visa obter informação com dois objeti-

vos: aumentar a eficácia do aproveitamento dos átomos dos reagentes estequiométricos, isto é, da sua incorporação no produto (métricas de uso eficiente dos reagentes estequiométricos); e diminuir a quantidade de resíduos que acompanham o produto (métricas de resíduos). Os dois tipos de métricas têm alcances diferentes e completam-se mutuamente na avaliação da verduza material.

2.2. A materialização da química

A química é a atividade de transformação da matéria por meio de reações que convertem os compostos uns nos outros. A materialização das reações de síntese refere-se ao modo como se manipula a matéria na sua realização, descrito pelas *funções* que os diferentes materiais usados desempenham e pelas respectivas quantidades. A preocupação dos químicos com a materialização ou, mais precisamente, com a desmaterialização das reações químicas surgiu no quadro do Desenvolvimento Sustentável, quando se tomou consciência do progressivo desgaste dos recursos naturais não renováveis.

A materialização das reações químicas usadas em síntese é bastante elaborada, desde logo porque geralmente, além dos reagentes estequiométricos, envolve materiais para cumprir diversas funções acessórias. No contexto da materialização, é importante visualizar as reações de forma a evidenciar esta diversidade funcional dos materiais. Quando se atende às funções que desempenham, os materiais usados nos processos de síntese podem ser classificados em dois tipos (ver o esquema da reação química na Figura 1, em cima, à esquerda):

1) *Materiais reativos*: os reagentes estequiométricos envolvidos na reação de síntese, que reagem quimicamente entre si e são transformados no produto e coprodutos – constituindo a *massa* ou *matéria reativa*;

2) *Materiais auxiliares*: materiais que não são envolvidos na reação química de síntese, isto é, que não são transformados quimicamente nesta, mas são requeridos para a realizar pelo modo escolhido (por exemplo, se em solução, o solvente usado como meio de reação) – constituindo a *massa* ou *matéria auxiliar*.

Os materiais destes dois grupos têm destinos finais diferentes (ver caixas da segunda coluna do esquema na Figura 1). Quanto aos materiais reativos, admitindo que são usados em proporções estequiométricas, uma parte constitui o produto requerido e a parte remanescente os *coprodutos* da reação, que quase sempre se formam em paralelo com ele. Se os coprodutos não forem aproveitados como reagentes de outras sínteses ou de outro modo, caso em que são considerados *subprodutos* da síntese, constituem *resíduos* – uma situação frequente. Se as proporções dos materiais reativos não forem estequiométricas, os respectivos excessos também constituem resíduos. Quanto aos materiais auxiliares, a não ser que possam ser isolados e purificados para permitir a sua reciclagem no processo ou o uso em outros processos, constituem resíduos. Como, em geral, estes materiais saem do processo em misturas complexas, a sua separação e purificação pode ser difícil e custosa; e como o seu custo de aquisição é frequentemente baixo relativamente ao dos reagentes estequiométricos, a motivação económica para realizar a reciclagem é fraca, e a maioria dos materiais auxiliares acaba mesmo em resíduos. Assim, na prática, na maioria das sínteses, uma parte da massa reativa não é incorporada no produto, perdendo-se em resíduos, o que sucede também à massa auxiliar, muito frequentemente na sua totalidade.

Por outro lado, em muitas sínteses, a massa auxiliar é bastante superior à massa reativa. Por exemplo, no laboratório, quando se realiza a reação em solução é vulgar dissol-

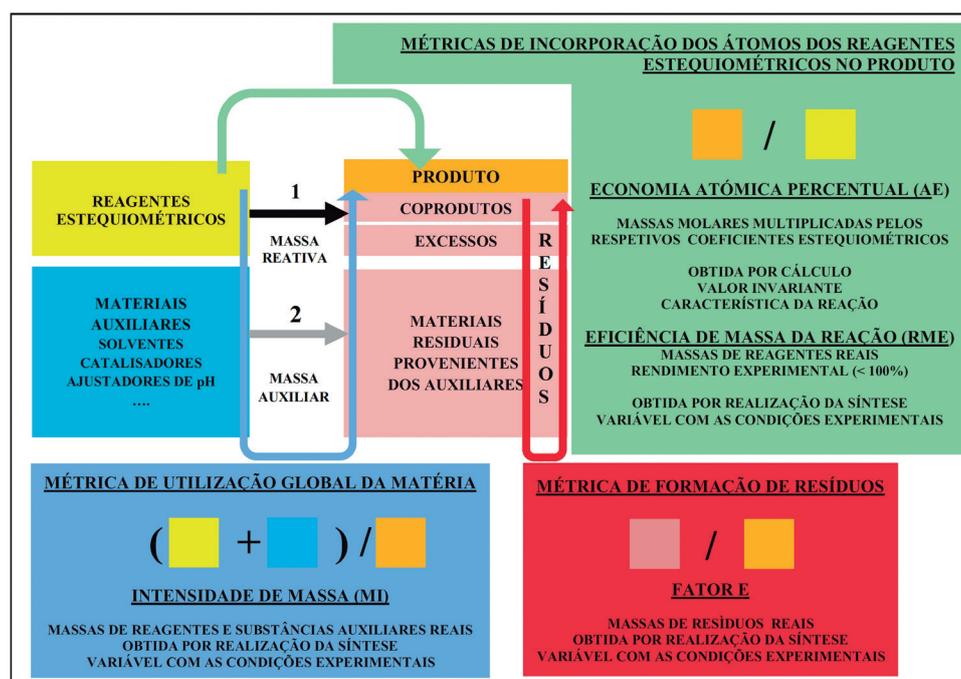


Figura 1 – As componentes da materialização da reação química e as métricas de verduza material para a sua cabal aferição. As métricas são calculadas como razões de massas, sendo estas últimas representadas nas “expressões” pelos quadrados coloridos com as cores usadas no diagrama da reação (amarelo, reagentes estequiométricos; laranja, produto; azul, reagentes auxiliares). As cores das setas indicando as relações expressas nas métricas são as mesmas das dos quadros de texto das suas definições.

verem-se alguns gramas de reagentes numa centena de mililitros de um solvente. Esta situação implica que a química de síntese usada no fabrico dos produtos químicos envolva um elevado grau de materialização – requer grandes quantidades de materiais – mas pouca eficiência na sua utilização, já que geralmente uma grande parte destes, constituída principalmente por solventes e outros materiais auxiliares, não é incorporada no produto e constitui resíduos. Embora isto suceda noutras indústrias, por exemplo, em indústrias da cadeia alimentar, a maioria dos processos industriais implementam atualmente o fabrico sem grandes perdas de massa de materiais. Em particular, nas indústrias de montagem de objetos, as perdas de massa dos materiais usados são geralmente de pequena extensão, por exemplo, um computador sai com a massa total das peças usadas, ocorrendo apenas pequenas perdas em materiais auxiliares utilizados na montagem (soldas, etc.) – e os resíduos produzidos na montagem envolvem uma massa de pequena extensão percentual relativamente ao produto.

A consideração dos dois tipos de funções dos materiais usados nas sínteses mostra que a desmaterialização da química por eliminação da produção de resíduos pode fazer-se por duas vias:

- 1) *Via da massa reativa*: reduções da produção de coprodutos e das perdas de reagentes estequiométricos (que ocorrem quando são usados em proporções não estequiométricas e/ou quando o rendimento obtido é baixo);
- 2) *Via da massa auxiliar*: redução desta, de que grande parte, se não a totalidade, se perde em resíduos, usando no processo de síntese menores quantidades de materiais auxiliares ou, idealmente, eliminando-os.

Em face dos valores relativos de quantidades de massa envolvidas, esta segunda via será geralmente mais eficaz e, portanto, deve ser usada prioritariamente – podendo ser implementada por mudanças no modo de realização da reação usada, se forem exequíveis e suficientemente proveitosas quanto à redução obtida. No entanto, os reagentes estequiométricos são quase sempre mais dispendiosos que os materiais auxiliares (com eventual exceção dos catalisadores), pelo que a desmaterialização na primeira via, por diminuição do rendimento e da formação de coprodutos, pode ter uma forte motivação económica.

Quanto a esta via da massa reativa, como os coprodutos são impostos pela estequiometria da reação, a desmaterialização exigirá mudança da reação de síntese para outra, realizada a partir de um conjunto diferente de reagentes estequiométricos, em que transite para o produto uma maior fração dos átomos aportados por estes – e se deprecie uma menor fração em coprodutos/resíduos, permitindo uma maior economia atómica. A mudança de reação implica quase sempre alterações químicas – no mecanismo de reação, nos parâmetros termodinâmicos e cinéticos, etc. Estas alterações afetam o rendimento e a seletividade, etc. – bem como a economia da reação (neste caso a económica! – não apenas a economia atómica), perturbada, por exemplo, diretamente pelos custos dos reagentes e indiretamente pelo rendimento do produto. A mudança de reação pode implicar também uma mudança no modo de a realizar, afetando a materialização pela via das substâncias auxiliares, o que mostra que as duas vias de desmaterialização não são independentes – e quão complexo é concretizar a desmaterialização.

Para avaliar o êxito destas mudanças são necessárias métricas de massa que permitam aferir a extensão da materialização nos dois aspetos relevantes já mencionados:

- 1) A massa reativa que é incorporada no produto formado, atingindo assim a meta última da síntese (obter o produto!);
- 2) A perda de massa global aportada ao processo de síntese em resíduos, cuja massa é proveniente quer da massa reativa quer da massa auxiliar.

Por isso, a metrificação da verdadeira material da síntese exige um conjunto de diversas métricas que capte as diferentes dimensões em jogo nestes dois aspetos.

Note-se que, em geral, o processo de síntese envolve não apenas a reação de síntese, mas também outras operações realizadas a seguir a esta, com vista a isolar o produto e realizar a sua purificação. O conjunto destas operações constitui o chamado *workup* que faz parte integrante do processo de síntese – constituído pela reação seguida do *workup*. Estas duas etapas da síntese não foram discriminadas na figura, para a simplificar, tendo sido consideradas em conjunto. O *workup* requer quase sempre mais materiais auxiliares; por exemplo, se a purificação é realizada por recristalização, requer o uso de um ou vários solventes, pelo que aumenta o nível de materialização do processo de síntese.

2.3. Métricas de massa

A metrificação material das reações de síntese exige métricas para aferição dos dois fluxos de massa envolvidos – massa reativa e massa auxiliar.

A materialização na via da **massa reativa** é avaliada mediante métricas focadas na incorporação dos átomos dos reagentes estequiométricos no produto, que deve ser a maior possível. Para esta metrificação são requeridas duas métricas (ver na Figura 1 o quadro em cima, à direita, em que se sumariza o texto a seguir): a economia atómica (AE) e a eficiência de massa da reação (RME).

A métrica AE tem o mesmo nome que o conceito qualitativo que lhe serve de base, o que propicia confusões que também ocorrem na literatura quanto à autoria da sua conceção [11]. A métrica foi construída por Sheldon [12–14] antes da emersão da QV, mas sob a designação “utilização atómica” ou “utilidade atómica” ou, ainda, “eficiência atómica”; a atual designação baseia-se no conceito com o mesmo nome explicitado por Trost [15] (“economia atómica como economia de átomos quanto ao seu uso nas reações químicas”), embora a respetiva ideia de base estivesse implícita no cálculo da métrica desenvolvido por Sheldon [11]. A designação AE, hoje usada para a métrica, foi adotada aquando da divulgação do uso da métrica por químicos da empresa farmacêutica GlaxoSmithKline (GSK), no início deste século, num contexto em que se procurou construir métricas de massa que avaliassem a influência dos aspetos experimentais da síntese na verdadeira material [16,17]. Nesta atividade, o trabalho de Sheldon foi lamentavelmente esquecido [11]. A métrica RME foi introduzida pela GSK paralelamente à AE, com o objetivo de captar a influência das condições experimentais na verdadeira material da reação, tendo sido inspirada em cálculos de balanços materiais de engenharia química realizados para avaliar a produtividade química [4,18]. A introdução desta segun-

da métrica para avaliação da verdadeira material referente à massa reativa mostra que os químicos da GSK sentiram que a AE não era suficiente para a metrificacão requerida, o que aliás já tinha sido pressentido por Sheldon [11]. A discussão a seguir mostra a diferente natureza e alcance das duas métricas.

A AE é calculada a partir da equação química acertada da reação de síntese, mais precisamente a partir dos coeficientes estequiométricos e das massas molares dos reagentes estequiométricos e do produto, como a razão da massa de átomos incorporados no produto e a massa total de átomos dos reagentes, expressa geralmente em percentagem (ver expressão na Tabela 1 e a sua tradução gráfica na Figura 1).

A AE é uma métrica teórica e invariante (tem um valor único e característico para cada reação, intrínseco a esta) e indica apenas a potencialidade que a reação de síntese tem de ser mais ou menos verde quanto à utilização da massa dos reagentes estequiométricos; tem como valor ideal 100%, que ocorre quando todos os átomos dos reagentes são incorporados no produto, não se formando coprodutos. Esta situação é rara, ocorrendo, por exemplo, nas chamadas reações de adição, em que as moléculas de reagentes “se adicionam” para formar uma única molécula, o produto.

A AE por si só é insuficiente para avaliar as quantidades relativas da matéria aportada pelos reagentes estequiométricos que são aproveitadas na formação do produto ou desperdiçadas em resíduos, porque o seu cálculo é baseado na equação química acertada e o seu valor é constante. Para isso é necessário usar a RME [16,17], que capta dois fatores importantes que variam quando se realiza a reação no laboratório: o das massas de reagentes estequiométricos realmente usadas, que geralmente incluem excessos; e o da massa de produto realmente obtido, que depende do rendimento atingido ($\leq 100\%$). A RME é calculada por uma expressão análoga à da AE, mas a partir de valores experimentais das massas de reagentes e de produto (ver Tabela 1), variando com estes – é uma métrica real, que traduz o facto de, quando se realiza a reação, a incorporação dos átomos dos reagentes estequiométricos no produto ser inferior à da situação ideal para que se calcula a AE. Portanto, a RME é inferior ou quando muito igual à AE,

a qual constitui o seu limite superior ($RME \leq AE$) [5,19]. Quanto maior for o valor de RME da reação de síntese [20] maior será a incorporação efetivada dos átomos dos reagentes estequiométricos no produto. Em suma, a RME capta os efeitos da incorporação dos átomos dos reagentes estequiométricos no produto quanto a três aspetos: as proporções dos reagentes não serem as estequiométricas, o rendimento e a AE.

A materialização na via da **massa auxiliar** não é captada pela AE e RME, já que estas não têm em conta as substâncias auxiliares usadas na reação, cujos átomos não são incorporados no produto e só originam resíduos. Como se forma outra parcela de resíduos, provenientes dos reagentes (da massa reativa), a avaliação da materialização na via da massa auxiliar não é realizada independentemente, sendo feita mediante métricas focadas ou na produção de resíduos totais ou no aporte de massa total à reação, respetivamente o fator E e a intensidade de massa (MI). O fator E foi introduzido como métrica de resíduos industriais por Sheldon antes do nascimento da QV [12,13]. A MI foi concebida na Engenharia Química como uma métrica de materialização global dos processos químicos [20], tendo sido integrada na QV pela GSK [16,17].

O fator E é calculado como a razão da massa total de resíduos para a massa de produto obtida, sendo uma métrica adimensional de resíduos – o seu valor é tanto maior quanto maior for a quantidade de resíduos formados em paralelo com produto obtido (ver a Tabela 1 e a Figura 1, em baixo à direita). Da definição decorre que fator $E \geq 0$, sendo o valor zero um limite inferior ideal da métrica, referente à situação em que o produto fosse obtido sem se produzirem resíduos. A métrica não tem qualquer limite superior, não sendo infrequente serem atingidos valores de várias centenas para processos de síntese complexos (ou mesmo para casos não muito complexos).

A MI atende às massas de todas as substâncias usadas no processo de síntese, independentemente de serem reativas ou auxiliares e compara a sua soma com a massa de produto obtido. Mais precisamente, é calculada como a razão da massa global das substâncias entradas para a massa de produto obtido (ver a Tabela 1 e a Figura 1, em baixo à esquerda). Esta métrica, apesar de ser uma razão

Tabela 1 – Métricas de massa da Química Verde^a

Abreviatura	Métrica	Fórmula
AE	Economia atómica (%)	$AE = 100 \left(\frac{p M_p}{a M_A + b M_B} \right)$
RME	Eficiência de massa da reação (%)	$RME = 100 \left(\frac{m_p}{m_A + m_B} \right)$
MI	Intensidade de massa (g/g)	$MI = \frac{m_A + m_B + m_{\text{solventes}} + m_{\text{outros auxiliares}}}{m_p}$
Fator E	Fator ambiental	$\text{Fator E} = \frac{m_{\text{resíduos}}}{m_p}$

^a Síntese representada pela equação $a A + b B \rightarrow p P + \text{Coprodutos}$; A e B – reagentes estequiométricos (A é o reagente limitante); P – produto; a, b, p – coeficientes estequiométricos; M – massa molar; m_A, m_B – massa dos reagentes estequiométricos; m_p – massa do produto.

adimensional, é vulgarmente expressa em “unidades” de razão de massas, por exemplo, “g de massa total/g de produto”. Da definição decorre que $MI \geq 1$, sendo a unidade um limite inferior ideal, referente à situação em que todas as substâncias usadas fossem incorporadas no produto. Atendendo às respetivas definições, é fácil verificar que a MI está relacionada com o fator E por $MI = \text{Fator E} + 1$ (relação ideal porque ignora eventuais perdas de resíduos). A expressão mostra que as duas métricas têm valores praticamente iguais, exceto para casos em que a materialização do processo (e a quantidade de resíduos) seja baixa e os valores delas sejam baixos (< 10). Como em geral os resíduos são complexos e não se mede as suas massas na realização da síntese, mas apenas as dos materiais usados nesta, o cálculo da MI é mais direto e proporciona um valor mais preciso; por vezes, para calcular o fator E, calcula-se a massa de resíduos por diferença (massa total de reagentes e materiais auxiliares usados – massa de produto), o que implica que se desprezem as perdas de resíduos. Em suma, em face da natureza da avaliação, pode usar-se qualquer uma das duas métricas para avaliação dos resíduos totais. Os valores ideais para estas duas métricas requerem que a reação seja realizada sem necessidade de substâncias auxiliares, com reagentes em proporções estequiométricas, tenha rendimento de 100% e não envolva formação de coprodutos, só do produto – um caso raríssimo, se é que existe algum!

2.4. A avaliação da verdura material por meio de uma bateria de métricas

A avaliação do nível de materialização das reações de síntese por métricas de verdura material é complexa, porque exige informação simultaneamente em duas linhas diferentes (a dos reagentes estequiométricos e a das substâncias auxiliares). Esta situação é característica dos sistemas complexos: a observação do comportamento destes sistemas, por causa da sua natureza multidimensional, exige o uso de sistemas de aferição complexos para obter informação completa sobre o seu comportamento. Estes sistemas, constituídos por conjuntos de métricas, são vulgarmente designados por *baterias de métricas*, pois estas estão associadas entre si e são interdependentes. Dadas estas relações, as métricas da bateria têm de ser usadas em conjunto.

A abordagem anterior da materialização das reações de síntese mostra que estas são sistemas complexos e que o respetivo sistema de metrificação de massa é constituído por três métricas: AE, RME e MI ou fator E (em alternativa). Estas métricas apresentam interrelações entre si (nomeadamente, $RME \leq AE$) e estão sujeitas a uma certa hierarquização (no presente caso, o nível hierárquico da RME é superior ao da AE, por ter um alcance maior quanto às variáveis que capta) [5,20]. A seguir discute-se sumariamente o papel de cada uma das métricas na bateria.

A AE é uma métrica básica da bateria. Sendo invariante, é útil apenas para escolher a reação de síntese mais verde entre diversas alternativas que possam existir para preparar o produto, antes de passar a experiências em laboratório (métrica de aplicação *a priori*); mas não pode ser usada isoladamente, pois não serve para aferir a produtividade dos átomos dos reagentes realmente obtida na realização experimental da síntese. Para isto, tem de se usar a RME, que capta informação sobre os efeitos das condições

de realização e das características químicas da reação (nomeadamente as termodinâmicas e /ou cinéticas que determinam o rendimento) quando esta é realizada; esta métrica é aplicada *a posteriori*: o seu cálculo exige dados colhidos na execução experimental da síntese.

Quanto aos resíduos, a verdura material consiste na sua redução, e a sua aferição exige métricas dirigidas à captação de informação sobre as substâncias auxiliares, a MI ou o fator E. No entanto, estas métricas englobam cumulativamente os resíduos provenientes das substâncias auxiliares e de reagentes (por exemplo, os coprodutos, quando ocorrem; e, mesmo que não se formem coprodutos, como no caso do SnI_4 apresentado adiante, os reagentes em excesso e os que ficam por reagir, por o rendimento ser inferior a 100%, constituem resíduos). Como a quantidade dos “resíduos estequiométricos” provenientes dos reagentes é geralmente muito menor do que a que provém das substâncias auxiliares, a MI e o fator E, embora sendo em rigor *métricas de resíduos totais*, são usadas, na prática, para aferir os resíduos provenientes das substâncias auxiliares.

2.5. Comentários sobre os efeitos da complexidade da Química

A Química é uma atividade muito complexa, portanto difícil de descrever de modo simples, o que impõe alguns comentários sobre a descrição acima e o esquema de reação na Figura 1.

Em primeiro lugar, este esquema não tem valor absoluto, porque há reações em que se forma apenas produto, sem coprodutos, nomeadamente as chamadas reações de adição ou de rearranjo molecular (embora o número de reações destes tipos seja relativamente limitado). Em segundo, existem outros modos diversos de implementar as reações de síntese, por exemplo: certas reações podem ser realizadas no estado gasoso ou no estado sólido, não requerendo solvente como meio; noutros casos, o solvente usado como meio pode ser um dos reagentes, aparecendo distribuído pelos dois fluxos de massa da Figura 1 (reativo e auxiliar). Não obstante estas e outras alternativas quanto a modos de realização, o descrito na Figura 1 é o seguido na grande maioria das reações de síntese.

3. Análise do programa e dos manuais

A temática da QV e o conceito de economia atômica surgem atualmente nos programas de Física e Química A do ensino secundário, mais concretamente, ao nível do 11º ano, no domínio do “Equilíbrio químico”, subdomínio “Aspectos quantitativos das reações químicas” [1]. No Quadro 1 é apresentada uma análise do programa quanto ao respetivo conteúdo sobre economia atômica. Neste quadro foram transcritos, *em itálico*, textos do programa onde se inseriram chamadas (Pj) para comentários apresentados a seguir; procurou-se abreviar os comentários, apresentando a anterior secção 2 explicações detalhadas para grande parte dos assuntos a que estes se referem. As listas de comentários não são exaustivas, contendo apenas aspetos que emergiram como mais carecidos de esclarecimentos. Análises dos seis manuais do 11º ano certificados [21–26], realizadas de forma similar à do programa, são apresentados no Material Suplementar, Quadros S1–S6, organizados de forma semelhante à do Quadro 1 (sendo as chamadas dos textos em itálico feitas com Aj, Bj, ..., Fj, respetivamente).

Quadro 1 – Análise do programa e metas curriculares de Física e Química A (11º ano) [1].

Pág. 13**Programa****Equilíbrio químico****Conteúdos**

- Economia atómica e QV

Orientações e sugestões

A economia atómica deve surgir no contexto da “QV” (P1) para realçar que, no caso das reações químicas, é possível introduzir modificações que visam economizar energia (P2) e/ou átomos e aumentar o rendimento (P3) e a seletividade (P4) de um dado processo (P5). Estes aspetos podem ser debatidos com os alunos do ponto de vista da sustentabilidade.

Comentários ao programa

P1 – O conceito de economia atómica emergiu independentemente da QV, antes desta, e foi praticamente ignorado na sua fase de lançamento. A frase pode criar uma ideia imprecisa, embora a economia atómica seja hoje tratada no âmbito da QV (ver também P5).

P2 – A energia nada tem a ver diretamente com a economia atómica!

P3 – Embora quando o rendimento aumenta possa ocorrer maior incorporação de átomos dos reagentes estequiométricos no produto, o cálculo de RME é que permite verificar a sua concretização.

P4 – A seletividade nada tem a ver com a métrica AE! Esta ignora as reações laterais que condicionam a seletividade.

P5 – Em suma, as orientações do programa são pouco claras/erróneas tanto no que se refere à QV como ao papel nesta da economia atómica e às relações desta última com a energia, o rendimento da reação e a seletividade. Em particular, não é especificado no texto quando se considera o conceito ou a métrica AE (ver também P6 abaixo). A introdução do rendimento (e energia e seletividade) na frase é incorreta, levando a ideias erradas, o que de facto aconteceu em alguns dos manuais quanto a cálculos da economia atómica percentual em que se introduziu indevidamente o rendimento (ver adiante).

Pág. 14**Metas curriculares**

1.8 Associar “economia atómica percentual” à razão entre a massa de átomos de reagentes que são incorporados no produto desejado e a massa total de átomos nos reagentes, expressa em percentagem. (P6)

1.9 Comparar reações químicas do ponto de vista da QV tendo em conta vários fatores como: economia atómica, redução dos resíduos, produtos indesejados, escolha de reagentes e processos menos poluentes.(P7)

Comentários às metas curriculares

P6 – Esta frase implica o cálculo de uma métrica, a “economia atómica percentual” (ver P5). No entanto, esta métrica é limitada em termos da avaliação da utilização da matéria porque inclui na avaliação apenas os coprodutos, ignorando as substâncias auxiliares. Também não afere o aproveitamento real dos átomos aportados pelos reagentes já que não considera as condições experimentais (proporções dos reagentes e rendimento) e por isso não capta a incorporação real dos átomos dos reagentes no produto. Para este fim, tem de ser usada uma outra métrica (RME). Por outro lado, para aferir a perda de matéria em resíduos é requerida mais outra métrica de tipo diferente (o fator E ou a MI), que inclui a avaliação dos resíduos totais. A introdução isolada da métrica AE no programa é inadequada, porque subverte a aquisição de ideias corretas sobre a metrificação da matéria requerida para avaliar a verduza do uso desta.

P7 – Esta lista inclui fatores de dois tipos que afetam duas componentes de verduza de natureza diferente, a verduza material (ou mássica) e a verduza ambiental. A aferição das duas componentes exige métricas de natureza diferente, sendo complexa, pelo que a comparação preconizada nem sempre é possível, ou conduz a resultados inequívocos. A meta é simplista, não sendo apropriado incluí-la desta forma no programa.

Embora o objetivo deste artigo não seja analisar a introdução da QV no ensino proposta pelos autores do programa, refere-se que o enquadramento do assunto no domínio “Equilíbrio químico”, subdomínio “Aspectos quantitativos das reações químicas” parece inadequada. A QV tem a ver fundamentalmente com o aspeto dinâmico (não o do equilíbrio!) das reações, em particular com as utilizadas em síntese, em que se usam reagentes, bem como substâncias auxiliares (matéria ou materiais!), para se obter produtos químicos, mas que produzem paralelamente resíduos. Mais relevante para o tema deste trabalho é o facto de o programa não propor uma abordagem compreensiva da verdura material, já que não considera as funções diversas que os materiais usados nas reações de síntese são chamados a cumprir, nem as diferentes aferições requeridas para se poder avaliar a sua globalidade – a sua concretização em um conjunto de métricas. A discussão seguinte não pretende ser exaustiva, abordando apenas os aspetos mais salientes sobre o tratamento dos temas economia atómica e métrica AE, sucessivamente no programa e manuais.

3.1. Programa e metas curriculares

No Quadro 2 listam-se aspetos do programa que merecem reservas.

Em primeiro lugar, os documentos não explicitam claramente o significado de economia atómica como conceito ou métrica: no programa, o termo refere-se presumivelmente ao conceito qualitativo; nas metas curriculares, em 1.8, surge economia atómica percentual, o que implica tratar-se de uma grandeza quantitativa – métrica; mas em 1.9 volta a referir-se economia atómica, ficando a dúvida – conceito ou métrica? Esta falta de clara distinção entre as duas entidades propagou-se aos manuais (ver 3.2 a seguir).

Ainda quanto à economia atómica (conceito), o programa propõe a discussão do seu relacionamento com outras grandezas (energia, rendimento e seletividade), mas este não é direto, porque as sínteses são processos complexos e estas últimas grandezas dependem de outras variáveis dos processos de síntese. Em consequência, as relações variam de caso para caso quanto à sua natureza e nitidez, pelo que as discus-

sões das associações propostas são ilícitas, já que não existe uma base sólida para os relacionamentos.

Por outro lado, a omissão no programa de outras métricas de massa requeridas para aferir cabalmente a verdura material (RME e fator E) arrasta como consequência a impossibilidade de uma discussão completa desta.

Finalmente, embora o programa dê relevo à importância da QV para o ambiente e sustentabilidade, não menciona as dificuldades de avaliar a diminuição dos impactos negativos conseguidos com a prática da QV. A par da verdura material, a verdura inclui outras componentes que devem ser avaliadas, o que requer o uso de métricas de outra natureza (métricas ambientais, de sustentabilidade, sociais, etc.) [20], cuja implementação é difícil e trabalhosa, impróprias para serem incluídas no ensino da QV a nível secundário. Por isso, as comparações sugeridas na meta curricular 1.9 serão limitadas (por exemplo, algumas previsões qualitativas), mas as que envolvem fatores ambientais podem ser impróprias.

Em suma, o programa é muito sucinto relativamente ao conteúdo “economia atómica e QV”, assuntos pela primeira vez inseridos nos programas do ensino secundário, pelo que seria desejável uma descrição mais clara e detalhada do assunto. Também é de estranhar que o programa não inclua a apresentação dos Doze Princípios da QV [6], dado o importante papel que têm desempenhado no ensino da QV.

3.2. Manuais

Quando se analisam os manuais (ver Quadros S1–S6 disponibilizados na Informação Suplementar) verifica-se que só em um [22] é referido o conceito de economia atómica, bem como a métrica; alguns só referem a métrica [21,23,25], outro usa simplesmente economia atómica para designar a economia atómica percentual [24] e ainda outro usa indiscriminadamente economia atómica e economia atómica percentual [26]. Esta situação sugere que a falta de indicações precisas no programa sobre a diferenciação entre o conceito de economia atómica e a métrica se repercutiu no modo como o assunto foi tratado nos manuais. Para além disso, verifica-se a ocorrência de várias incorreções de diversos tipos no uso da métrica, resumidas no Quadro 3.

Quadro 2 – Aspetos problemáticos identificados nos documentos programáticos.

Imprecisão no uso do conceito de economia atómica e métrica AE
Economia atómica associada à energia, rendimento e seletividade
Omissão de outras métricas de massa (RME, MI e/ou fator E)
Falta de atenção à diversidade das componentes da verdura (verdura material e ambiental)

Quadro 3 – Aspetos problemáticos sobre o uso da AE identificados nos manuais.

Fórmula de cálculo de AE usando as massas e não as massas molares dos reagentes estequiométricos e do produto (cálculo inadvertido da RME)
AE referido como:
dependendo do rendimento (vários casos diferentes)
avaliando o impacto ambiental
AE associado à:
formação de resíduos
energia
identificação do processo mais verde

Um olhar global sobre os manuais revela que os autores tentam exemplificar o cálculo da métrica economia atômica mediante problemas sobre algumas sínteses de compostos, alguns dos quais semelhantes entre manuais. No entanto, só um [25] apresenta um problema onde é pedido ao aluno o cálculo de AE, na síntese do ácido acetil-salicílico (aspirina), mas com dados teóricos – não com os obtidos pelo aluno aquando da realização experimental da síntese prescrita no programa. É de salientar que esta síntese é a única proposta no programa (AL 1.1.) [1] e, portanto, a única atividade que permite a aplicação prática da AE. Todavia, nem o programa, nem os autores dos manuais propõem o seu cálculo aquando da realização da atividade laboratorial, o que parece bizarro.

Em conclusão, a análise dos manuais mostra que os autores procuraram seguir o que é prescrito no programa de formas diversas, com abordagens por vezes erróneas e/ou incompletas, o que se deve provavelmente ao modo impreciso como foram introduzidos no programa diversos conceitos, incluídos pela primeira vez neste nível de ensino.

4. Síntese do iodeto de estanho(IV)

O papel de cada uma das métricas requeridas para a metrificação material de uma síntese é exemplificado de forma eficaz pela preparação do SnI_4 , realizada por aquecimento de uma mistura de iodo e estanho num solvente orgânico, em que ocorre uma oxidação-redução:



Como nesta reação não se formam coprodutos, todos os átomos aportados pelos reagentes são incorporados no produto, pelo que a AE = 100%. Este facto simplifica a discussão e, subsequentemente, a compreensão da natureza e importância da RME.

4.1. Métricas de verduza material de sínteses do iodeto de estanho(IV)

Na Figura 2 apresentam-se os resultados obtidos para quatro experiências de síntese do SnI_4 realizadas segundo protocolos recolhidos e adaptados da literatura [27,28] (na Tabela S1 da Informação Suplementar são apresentados detalhadamente os dados e resultados experimentais e de cálculo das métricas). Os protocolos prescrevem uma reação direta do estanho metálico com iodo num solvente não aquoso (Equação 1), sob refluxo, seguido de decantação e arrefecimento para cristalizar o SnI_4 ; depois, o sólido é separado por filtração e lavado com um solvente orgânico (a descrição pormenorizada dos protocolos pode ser encontrada em [29]). As quatro experiências envolvem condições experimentais diferentes quanto a: (i) solventes usados na reação (exp. 1 e 2, acetato de etilo; exp. 3 e 4, anidrido acético e ácido acético glacial 1:1 em massas) e na lavagem do produto (exp. 1 e 2, acetato de etilo e exp. 3 e 4, ácido acético glacial); e (ii) proporção dos reagentes (exp. 1 e 3, grande excesso de estanho, 114%, usado nos protocolos da literatura [27,28]; exp. 2 e 4, pequeno excesso, 3% – proporções quase estequiométricas, usado em protocolos adaptados no decurso do trabalho para obter resultados que evidenciam a influência dos excessos de reagentes nos valores das métricas de verduza – ver adiante). Como é evidenciado na Figura 2, variação dos dois fatores (solvente e proporção dos reagentes) afetam os valores do rendimento da síntese e das métricas de massa e a discussão comparativa das experiências permite sentir bem os efeitos das massas usadas na síntese nestas métricas e nos componentes da materialização.

Os resultados na Figura 2 evidenciam vários aspetos relevantes para a compreensão da materialização da síntese discutidos a seguir.

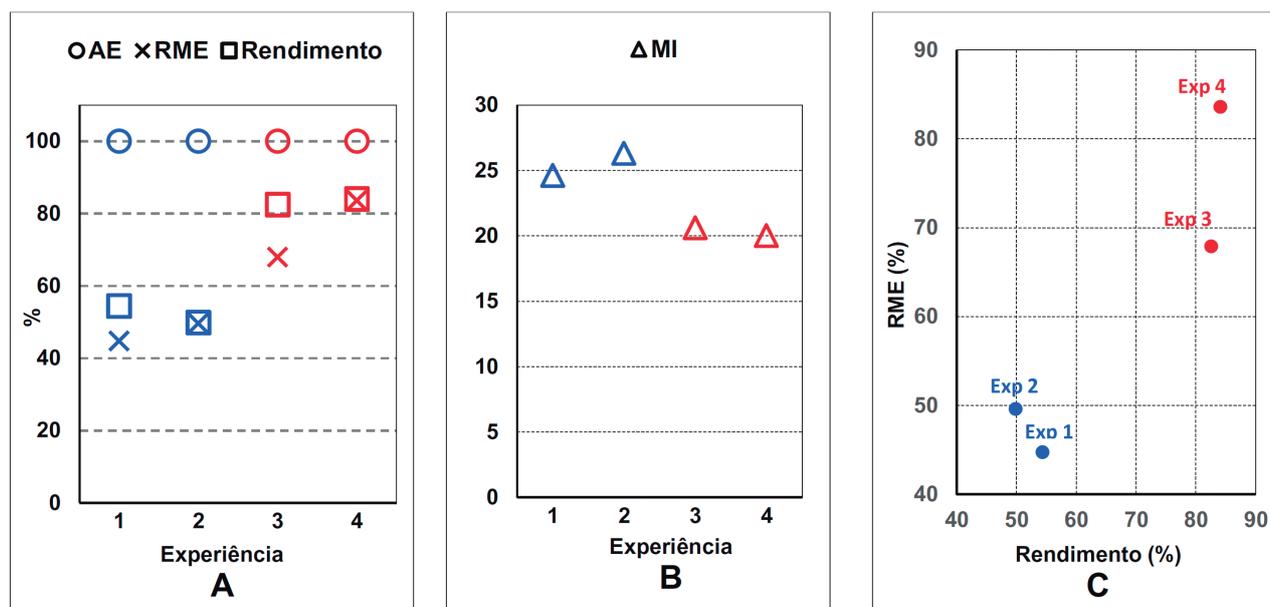


Figura 2 – Métricas de massa de sínteses do SnI_4 realizadas com diferentes condições experimentais; exp. 1 e 2 – acetato de etilo como solvente nas fases de reação e *workup*, métricas a azul; exp. 3 e 4 – anidrido acético e ácido acético glacial como solventes na fase da reação e ácido acético glacial na fase de *workup*, métricas a vermelho; exp. 1 e 3 – 114% de excesso de estanho; exp. 2 e 4 – proporções quase estequiométricas (ver mais detalhes Tabela S1 na Informação Suplementar e texto).

O primeiro aspeto é que a massa reativa usada na síntese, soma das massas de estanho e de iodo, cujo total é da ordem de 4 g, é muito inferior à massa auxiliar, neste caso dos solventes usados como meio de reação e no *workup* (lavagens), da ordem de 45 g a 60 g – a massa reativa é menos de 10% da massa auxiliar (Tabela S1). Uma grande diferença entre estas duas massas é encontrada em muitas sínteses, mostrando que a elevada materialização das reações é geralmente devida aos materiais auxiliares, particularmente aos solventes – na maioria das sínteses, os reagentes estequiométricos correspondem a uma pequena percentagem da massa total requerida para realizar a reação, considerada no cálculo da MI (Tabela 1).

Um segundo aspeto, evidenciado na Figura 2C, é que o solvente usado como meio de reação influencia bastante o rendimento da síntese, nitidamente menor quando realizada em acetato de etilo (exp. 1 e 2), da ordem de 50%, passando para mais de 80% quando se usa a mistura de anidrido acético e ácido acético glacial (exp. 3 e 4).

Em terceiro lugar, a Figura 2A mostra que o rendimento da síntese também é afetado pelo excesso de estanho – quando se diminuiu este de 114% (exp. 1 e 3) para a proporção quase estequiométrica (respetivamente, exp. 2 e 4), o rendimento baixou de 54,0% para 49,9% (exp. 1 e 2, em acetato de etilo), mas mantém valores semelhantes para o solvente misto (exp. 3 e 4).

Um quarto aspeto é que os valores do rendimento e do excesso de estanho influenciam ambos a métrica RME, mas de forma diferente, porque a respetiva expressão de cálculo (Tabela 1) envolve a massa do produto obtido no numerador e a dos reagentes estequiométricos no denominador – estas massas aumentam, respetivamente, com aumentos do rendimento e do excesso de reagente estequiométrico. Os resultados, na Figura 2A e C mostram que, para as exp. 1 e 2 (solvente acetato de etilo), o rendimento baixou da exp. 1 para a exp. 2, mas a RME aumentou, enquanto para as exp. 3 e 4 (solvente misto, com rendimentos semelhantes), a RME é bastante mais elevada (aumentando de 68% para 84% da exp. 3 para a 4). Esta diferença acentuada nos valores da RME entre as exp. 3 e 4 resulta da diferente proporção dos reagentes estequiométricos: na exp. 3 a proporção estanho/iodo é muito superior à estequiométrica, pelo que há em jogo um número elevado de átomos de estanho que não são incorporados no produto (constituindo resíduos estequiométricos), o que prejudica o valor de RME; na exp. 4, esta contribuição negativa desapareceu, sendo o valor da métrica maior. No caso das exp. 1 e 2, a diminuição do excesso de estanho provocou uma redução do rendimento da primeira para a segunda, o que implicou uma contribuição negativa para o valor do RME; no entanto, a redução do excesso teve uma contribuição positiva para a RME, que atenuou o abaixamento – a RME subiu, mas a subida da métrica foi inferior à verificada no caso das exp. 3 e 4. Em suma, quando o excesso provoca um aumento de rendimento, os dois fatores (rendimento e excesso de reagente) influenciam a RME em sentidos opostos, sendo a variação de RME complexa – já que os dois fatores são interdependentes. A forma como o excesso influencia o rendimento varia de síntese para síntese, o que significa que a complexidade da variação da RME com os dois fatores seja elevada (no presente caso a alteração dos solventes exerceu também um segundo efeito).

A partir da expressão de definição de RME (Tabela 1) é possível estabelecer a seguinte relação com o excesso de reagente e o rendimento para qualquer reação que envolva dois reagentes estequiométricos [19]:

$$RME = \frac{k_1 y}{k_2 + k_3 x} \quad (2)$$

em que y é o rendimento (%), x (%) é o excesso e

$$k_1 = \left(\frac{p}{a}\right) MM_p \quad k_2 = MM_A + \left(\frac{b}{a}\right) MM_B \quad k_3 = \left(\frac{b}{a}\right) \left(\frac{MM_B}{100}\right)$$

em que MM_p , MM_A e MM_B são as massas molares do produto e dos reagentes estequiométricos, a , b e p são os coeficientes estequiométricos, A e B os reagentes estequiométricos e P o produto de uma síntese representada pela equação $A + b B \rightarrow p P + C$. No presente caso ($2 I_2 + Sn \rightarrow SnI_4$), $a = 2$, $b = 1$ e $p = 1$, o estanho está em excesso e os valores das constantes são: $k_1 = k_2 = 313,17$ e $k_3 = 0,59$. A expressão (2) é válida para qualquer reação de síntese com dois reagentes estequiométricos, com formação ou não de coprodutos (para o caso de três reagentes estequiométricos ver expressão semelhante no Material Suplementar de [30]). A expressão 2 mostra que a RME aumenta com o rendimento (y , no numerador) mas diminui quando o excesso aumenta (x , no denominador), suportando a discussão acima. Além disso, os valores de RME calculados por esta expressão, incluídos na Tabela S1 (última linha), apresentam concordância perfeita com os valores experimentais, comprovando a qualidade destes. Em suma, a expressão 2 mostra que um maior rendimento da reação favorece a produtividade atômica, mas um maior excesso de reagente deteriora-a – mas, se o aumento de excesso provocar um aumento substancial de rendimento, o efeito final pode ser lucrativo quanto à eficiência de aproveitamento de átomos dos reagentes estequiométricos no produto, dependendo, no entanto, dos valores das constantes da expressão 2.

Finalmente, um quinto e último aspeto diz respeito à aferição de resíduos, que pode ser feita por duas métricas alternativas, o fator E e a MI (ver valores na Tabela S1). Os valores obtidos para as duas métricas são semelhantes, uma consequência do grau elevado de materialização devida aos solventes (ver atrás). O cálculo do fator E é mais elaborado que o da MI, pelo que se optou por esta para usar na discussão a seguir. A variação de MI nestas experiências (ver a Figura 2B) resulta fundamentalmente do rendimento (não se alteraram as massas de solventes das exp. 1 e 2 ou exp. 3 e 4). Como o numerador é a soma das massas dos reagentes estequiométricos e dos solventes, sendo a massa de solventes muito mais elevada, a variação do excesso não tem efeito relevante no valor de MI. Por outro lado, o rendimento tem, porque o denominador da fórmula de cálculo da métrica é a massa do produto (ver a Tabela 1) e quanto menor for o rendimento menor é esta. Por isso, as exp. 3 e 4 têm os valores de MI mais baixos que as exp. 1 e 2 porque o rendimento aumentou bastante (de 45-50% para mais de 80%), apesar da massa de solventes (58 g) ser superior relativamente à das experiências 1 e 2 (45 g).

4.2. Facetas da verdura material ilustradas pela síntese do iodeto de estanho(IV)

A síntese do SnI_4 exemplifica vários aspetos importantes das métricas de verdura material e sua utilização. Em

primeiro lugar, evidencia que não se deve usar a AE sozinha: esta métrica, de valor fixo para cada reação, afere apenas a potencialidade do processo de síntese poder ser verde – é uma condição necessária, mas não suficiente para a veridicidade material referente ao aproveitamento dos átomos dos reagentes estequiométricos ser elevada. Para confirmar se uma potencialidade elevada se concretiza, é necessário calcular a RME, a qual capta os efeitos das condições experimentais sobre esta componente da veridicidade material. Os resultados mostram como a RME pode apresentar variações apreciáveis com a alteração das condições experimentais (ver Tabela S1).

Em segundo lugar, o exemplo faz sentir a importância do rendimento ser elevado para se obter um valor de RME elevado, próximo da AE, o seu limite superior – um rendimento elevado é uma condição necessária, mas não suficiente, para obter veridicidade material, porque esta é também afetada pela proporções dos reagentes. Este aspeto é ilustrado pela melhoria da RME quando se diminuiu o excesso de estanho para um valor quase nulo (proporções quase estequiométricas). Só deve usar-se excessos de reagentes quando necessário e na quantidade mínima requerida. Para reações cuja ocorrência seja determinada pela termodinâmica (diminuição elevada da energia livre de Gibbs) não são necessários, em geral, excessos elevados, embora, mesmo nestes casos, pareçam ser comuns em protocolos educacionais, p. ex. síntese do sulfato de tetra-amoniacobre(II) [31], e outras [32,33]. Esta situação é provavelmente uma herança histórica que remonta ao período a seguir à descoberta da lei de Guldberg e Waage ou da ação das massas (1879) [34], e que o aumento de conhecimentos sobre o controlo termodinâmico vs cinético das reações não chegou a corrigir – mas a correção deve ser feita pela QV! Em suma, a RME (e não a AE) é a métrica que capta a veridicidade material referente à produtividade dos átomos dos reagentes efetivamente conseguida quando se realiza uma síntese.

Um terceiro aspeto evidenciado pela síntese do SnI_4 é que as métricas de resíduos, MI ou fator E, variaram pouco com as alterações nas condições de realização da síntese. Esta situação resulta de as substâncias auxiliares (solventes) serem usadas em quantidades muito superiores às dos reagentes estequiométricos – uma situação muito comum nas sínteses realizadas em meio líquido.

Em quarto lugar, a síntese mostra o importante papel das métricas de veridicidade material em síntese verde: são essenciais para obter informação sobre detalhes da materialização das reações químicas que permitam maximizar a veridicidade material. A partir dos resultados apresentados na Figura 2, como a veridicidade material máxima foi obtida na experiência 4, seria de escolher o protocolo desta para a realização da síntese em laboratório.

Em suma, este exemplo permite compreender bem a complexidade da veridicidade material da síntese, mostrando como esta depende das massas das variadas substâncias nela usadas. As substâncias têm duas funções diferentes, aportar átomos ao produto (reagentes estequiométricos) e auxiliar a promoção da reação (solventes e outras substâncias auxiliares), das quais só a primeira contribui para a produtividade do aproveitamento dos átomos – a segunda significa desperdício de átomos em resíduos. A aferição do

bom aproveitamento e do desaproveitamento da matéria exige várias métricas diferentes, a AE e a RME para avaliar o aproveitamento dos átomos dos reagentes estequiométricos e a MI ou o fator E para estimar o desperdício em resíduos. No caso da síntese do SnI_4 a comparação global dos valores das métricas mostra que a maior veridicidade material foi obtida na experiência 4, que apresentou o valor máximo para RME (= 83,6%) e o valor mínimo para a MI (= 20,0): as condições de realização da síntese nesta experiência permitiram incorporar no produto uma fração maior dos átomos dos reagentes com produção de menos resíduos. Esta é a meta da QV no manuseamento da matéria nas sínteses – otimizar a materialização dos processos de síntese. A veridicidade material ótima, aferida pelas métricas de massa da QV, é o que permite um bom aproveitamento da matéria usada na síntese, importante para praticar síntese verde.

Finalmente, como observação lateral, será de referir que o conteúdo deste artigo está longe de esgotar o tema das métricas de veridicidade. Além da matéria, há outros aspetos da reação química com influência na veridicidade que exigem metrificação, por exemplo a energia. O programa refere o objetivo de “economizar energia” [1, p. 13], o que passa por usar métricas de uso de energia na síntese [35–37]. A análise dos variados impactos ambientais das sínteses passa também por usar uma bateria de métricas que inclua métricas de outros tipos. Por outro lado, para uma avaliação mais global da veridicidade podem usar-se métricas holísticas [5,38]. Em suma, a avaliação da veridicidade de um processo de síntese não pode ser realizada com um único tipo de métrica, exigindo um conjunto criteriosamente escolhido de métricas de diversos tipos – só o seu uso paralelo permite comprovar que se está a praticar realmente QV.

5. Conclusões

O trabalho realizado revela que a forma usada para a introdução da economia atômica no programa do ensino secundário por meio de prescrições vagas, sem definição cuidadosa de objetivos globais e específicos, bem como dos conceitos básicos e ferramentas, é imprópria; a análise dos manuais evidencia que, apesar de os esforços dos seus autores para responder ao repto lançado nos programas serem de louvar, incluem conteúdos pouco assentes quanto a conceitos e práticas e contêm algumas afirmações imprecisas ou mesmo erróneas.

Em particular, o programa ignora que a avaliação do nível de materialização das reações de síntese por métricas de veridicidade material é complexa, porque exige informação a duas dimensões diferentes – reagentes estequiométricos e substâncias auxiliares - requerendo por isso uma bateria de métricas. A AE, isoladamente, não chega para aferir a veridicidade material efetiva da síntese quanto à produtividade dos átomos dos reagentes realmente obtida na sua realização experimental, que varia com as condições desta, como a síntese do SnI_4 exemplifica bem. Para capturar este aspeto, a bateria inclui a métrica RME. Por sua vez, a avaliação do efeito dos materiais auxiliares na veridicidade material exige uma terceira métrica, a MI ou o fator E. O cálculo destas métricas para a síntese do SnI_4 esclarece bem o papel e alcance de cada uma delas na avaliação da veridicidade material. Em suma, a exclusão destas métricas constitui uma grave

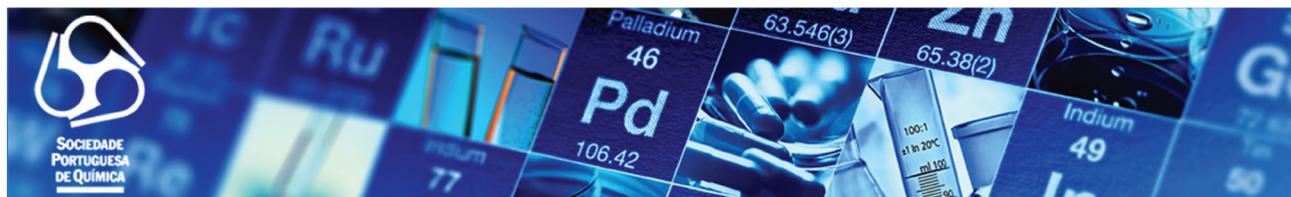
lacuna do programa, que impede uma apresentação correta e clara do conceito de verdura material – um conceito fundamental da QV.

Agradecimentos

O trabalho de MGTCR e RCCD recebeu apoio financeiro da União Europeia (fundos FEDER POCI/01/0145/FEDER/007265) e de fundos nacionais (Fundação para a Ciência e a Tecnologia) no âmbito do Acordo de Parceria PT2020 UID/QUI/50006/2013.

Referências

- [1] DGE – Programa e Metas Curriculares de Física e Química A: 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 30-01-2019).
- [2] Introdução do Ensino da Química Verde, como Suporte da Sustentabilidade, no Ensino Secundário (Programa Escolher Ciência – Ciência Viva, PEC 123, 2013/2014): http://educa.fc.up.pt/projeto_pagina.php?id_projecto=18 (acedido em 30-01-2019).
- [3] T.C.M. Pires, J.R.M. Pinto, M.G.T.C. Ribeiro, A.A.S.C. Machado, Introdução do Ensino da Química Verde, como Suporte da Sustentabilidade, no Ensino Secundário, Comunicação, XXIV Encontro Nacional da SPQ, Coimbra, 2015.
- [4] A.A.S.C. Machado, *Química – Bol. SPQ* n.º 107 (2007) 47–55.
- [5] A.A.S.C. Machado, *Quím. Nova* **37** (2014) 1094–1109.
- [6] P.T. Anastas, J.C. Warner, “Green Chemistry: Theory and Practice”, Oxford University Press, London, 1998.
- [7] A.A.S.C. Machado, *Quím. Nova* **34** (2011) 535–543.
- [8] U.S. Government, “Pollution Prevention Act of 1990”, 42 USC (1990) 13101–13109.
- [9] P.T. Anastas, C.A. Farris (eds), “Benign by Design – Alternative Synthetic Design for Pollution”, ACS, Washington (DC), 1994.
- [10] P.T. Anastas, T.C.A. Williamson (eds), “Green Chemistry - Designing Chemistry for the Environment”, ACS, Washington (DC), 1996.
- [11] A.A.S.C. Machado, *Química – Bol. SPQ* **42** (2018) 165–169.
- [12] R.A. Sheldon, *Catalysis, the Atom Utilization Concept and Waste Minimization*, in D.T. Sawyer, A.E. Martell (eds), “Industrial Environmental Chemistry”, pp. 99–119, Plenum Press, NY, 1992.
- [13] R.A. Sheldon, *Chem. Ind. (London)* (1992) 903–906.
- [14] R.A. Sheldon, *Green Chem.* **9** (2007) 1273–1283.
- [15] B.M. Trost, *Science* **254** (1991) 1471–1477.
- [16] A.D. Curzons, D.J.C. Constable, D.N. Mortimer, V.L. Cunningham, *Green Chem.* **3** (2001) 1–6.
- [17] D.J.C. Constable, A.D. Curzons, V.L. Cunningham, *Green Chem.* **4** (2002) 521–527.
- [18] A. Steinbach, R. Winkenbach, *Chem. Eng.* **107** (2000) 94–104.
- [19] M.G.T.C. Ribeiro, A.A.S.C. Machado, *Green Chem. Lett. Rev.* **6** (2013) 1–18.
- [20] A.A.S.C. Machado, “Introdução às Métricas da Química Verde – Uma visão sistêmica”, Universidade de Florianópolis, Florianópolis, 2014.
- [21] C. Rodrigues, C. Santos, L. Miguelote, P. Santos, “Química 11 – Manual do professor”, Areal Editores, Porto, 2016.
- [22] J. Paiva, A.J. Ferreira, M.G. Matos, C. Morais, C. Fiolhais, “Novo 11Q”, Texto Editores, Lisboa, 2016.
- [23] M.C. Dantas, M.D. Ramalho, “Novo Jogo de Partículas – 11º ano”, Texto Editores, Lisboa, 2016.
- [24] A. Marques, F. Coelho, F. Soares, “Química entre nós 11”, Santillana, Barcarena, 2016.
- [25] C.C. Silva, C. Cunha, M. Vieira, “Eu e a Química 11”, Porto Editora, Porto, 2016.
- [26] T.S. Simões, M.A. Queirós, M.O. Simões, “Há Química entre nós 11”, Porto Editora, Porto, 2016.
- [27] Catálogo digital de verdura de atividades laboratoriais para o ensino da Química Verde: <http://educa.fc.up.pt/catalogo/pt/sintese/28/75/G> (acedido em 30-01-2019).
- [28] Catálogo digital de verdura de atividades laboratoriais para o ensino da Química Verde: <http://educa.fc.up.pt/catalogo/pt/sintese/28/75/F> (acedido em 30-01-2019).
- [29] Iodeto de estanho (IV): <http://educa.fc.up.pt/pedagogiadaquimicaverde/qv/sintese.php?id=60> (acedido em 30-01-2019).
- [30] R.C.C. Duarte, M.G.T.C. Ribeiro, A.A.S.C. Machado, *J. Chem. Educ.* **94** (2017) 1255–1264.
- [31] M.G.T.C. Ribeiro, D.A. Costa, A.A.S.C. Machado, *Quím. Nova* **33** (2010) 759–764.
- [32] M.G.T.C. Ribeiro, A.A.S.C. Machado, *J. Chem. Educ.* **88** (2011) 947–953.
- [33] M.G.T.C. Ribeiro, D.A. Costa, A.A.S.C. Machado, *Green Chem. Lett. Rev.* **2** (2010) 149–159.
- [34] K.J. Laidler, “The World of Physical Chemistry”, Oxford UP, Oxford, 1995.
- [35] D.A. Costa, M.G.T.C. Ribeiro, A.A.S.C. Machado, A importância do “work-up” para a verdura de sínteses, Comunicação, XVIII Encontro Luso-Galego de Química, Vila Real, 2012: http://educa.fc.up.pt/investigacao_artigo.php?id=138 (acedido em 30-01-2019).
- [36] T.C.M. Pires, M.G.T.C. Ribeiro, A.A.S.C. Machado, *Quím. Nova* **41** (2018) 335–365.
- [37] M.J. Borges, M.G.T.C. Ribeiro, A.A.S.C. Machado, Novas métricas laboratoriais de verdura de sínteses: energia e tempo, Comunicação, XVIII Encontro Luso-Galego de Química, Vila Real, 2012: http://educa.fc.up.pt/investigacao_artigo.php?id=135 (acedido em 30-01-2019).
- [38] Catálogo digital de verdura de atividades laboratoriais para o ensino da Química Verde: <http://educa.fc.up.pt/catalogo/pt/ensinos> (acedido em 30-01-2019).



MATERIAL SUPLEMENTAR

O tratamento da Economia Atômica no programa e manuais do ensino secundário

Rita C. C. Duarte^a, M. Gabriela T. C. Ribeiro^{a*} e Adélio A. S. C. Machado^b

^a LAQV/REQUIMTE, Departamento de Química e Bioquímica, Faculdade de Ciências da Universidade do Porto, Portugal

Rua do Campo Alegre 687, Porto 4169-007, Portugal

^b Departamento de Química e Bioquímica, Faculdade de Ciências da Universidade do Porto, Portugal

Rua do Campo Alegre 687, Porto 4169-007, Portugal

* gribeiro@fc.up.pt

Índice

Introdução

Quadro S1 - Análise do Manual “Química 11”

Quadro S2 - Análise do manual “Novo 11 Q”

Quadro S3 - Análise do manual “Novo Jogo de Partículas”

Quadro S4 - Análise do manual “Química entre nós 11”

Quadro S5 - Análise do manual “Eu e a Química”

Quadro S6 - Análise do manual “Há Química entre nós”

Tabela S1 - Dados experimentais e métricas para experiências de síntese do SnI₄

Referências

Introdução

Este documento inclui os Quadros S1–S6 em que são apresentadas análises do conteúdo sobre economia atômica dos seis manuais do 11^o ano certificados. Nestes quadros foram transcritos, *em itálico*, textos dos manuais, onde se inseriram chamadas Aj, Bj, etc. para comentários apresentados a seguir. Procurou abreviar-se os comentários, já que a secção 2 do texto principal do artigo inclui explicações detalhadas para grande parte dos assuntos a que os comentários se referem. As listas de comentários não são exaustivas, contendo apenas aspetos que emergiram como mais carecidos de esclarecimentos.

Para facilitar a leitura, as chamadas bibliográficas mantêm a numeração da lista de referências do texto principal do artigo.

Quadro S1 – Análise do Manual “Química 11” [21]

MANUAL

Pág. 29

Além da economia atômica existe outra forma de avaliar o impacto ambiental dos processos químicos, designado fator E, que é definido como a razão entre a massa dos resíduos e a massa do produto desejado obtidas para um determinado processo. O valor ideal para o fator E é zero, situação em que não há produção de quaisquer resíduos. Nas situações reais, o Fator E é, frequentemente, um número superior à unidade. Esta medida, introduzida por Roger Sheldon, mede a quantidade real de resíduos produzidos. (A1)

... Economia atômica percentual: avalia o impacto ambiental de um processo (A2)

... economia atômica percentual (AE...) conhecida, também, por eficiência atômica, foi introduzida em 1991 por Barry Trost precisamente para comparar as quantidades de resíduos de processos alternativos. (A3)

Comentários

A1 – O fator E, com a indicação “*exclusivo para professor*”, está descrito apenas no manual do professor como se apresenta acima, não sendo referido no manual do aluno nem noutros documentos disponibilizados (pagina web, cadernos, etc.) O fator E é uma métrica de massa normalizada pela quantidade de produto (a razão entre a massa total de resíduos e a massa do produto desejado), e não é a quantidade de resíduos, como imprecisamente os autores afirmam.

A2 – AE não capta o impacto ambiental, apenas o aproveitamento teórico das massas dos reagentes estequiométricos da reação no produto, por definição e conforme mostra a fórmula de cálculo.

A3 – Trost introduziu o conceito, não a métrica (ver secção 2.3 do texto e ref¹¹). Por outro lado, a AE não permite avaliar cabalmente os resíduos – quase sempre, estes provêm maioritariamente de solventes e de outras substâncias auxiliares, não dos reagentes estequiométricos, os únicos materiais envolvidos na AE.

CADERNO DE ATIVIDADES

Pág. 17

A economia atômica percentual avalia o impacto ambiental de um processo (A4)

Pág. 18

Na questão 36.2, com base nas equações químicas de dois processos de extração de titânio a partir do óxido, após o cálculo (na alínea anterior) dos respetivos valores de AE, pergunta-se qual deles é mais verde (A5)

Pág. 19

Na questão 38.2, ocorre uma situação igual à do problema 36.2, mas neste caso para dois processos de síntese de fenilamina. (A6)

Comentários

A4 – Afirmação errada, ver acima (A2)

A5/A6 – É possível dizer em qual dos processos a AE é superior, mas isto não basta para identificar o processo mais verde, ver acima (A2).

Quadro S2 – Análise do manual “Novo 11 Q” [22]

MANUAL

Pág. 23

Para avaliar a adequação aos princípios da “QV”, utiliza-se o conceito de economia atômica, que recomenda um elevado grau de incorporação dos átomos dos reagentes no produto desejado. Tal implica:

- maximizar o número de átomos de reagentes no produto desejado;
- minimizar a produção de resíduos (produtos indesejados). (B1).

Pág. 24

A economia atômica percentual tem em conta o rendimento da reação (que pode ser inferior a 1). (B2)

Quando o produto desejado incorpora todos os átomos dos reagentes (isto é, quando não há resíduos e o rendimento é máximo), a economia atômica é máxima, isto é, 100%.” (B3)

Também se pode calcular a economia atômica percentual a partir da estequiometria da reação e das massas molares das espécies envolvidas. (B4)

Questão resolvida 7 – Cálculo da AE para a síntese de obtenção do titânio a partir do seu óxido: AE é calculado corretamente (AE = 37,26%), mas, a seguir, apresenta-se um segundo cálculo, considerando um rendimento de 90%; no cálculo, considera-se só 90% da massa molar de Ti, e o valor calculado para AE é 90% do respetivo valor correto. (B5)

Pág. 33

Na questão 31 do manual, em que são fornecidas as equações da produção industrial de ácido clorídrico, propõe-se (alínea c) que os alunos calculem AE, admitindo um rendimento de 75%. (B6).

Comentários

B1 – A economia atômica não permite avaliar a adequação aos princípios da QV (os 12 princípios consideram muitos outros aspetos para além deste); por outro lado, não afere a produção de resíduos (ver Tabela 3, comentário A3).

B2 – Não se percebe esta frase “rendimento inferior a 1”, já que o rendimento é expresso em percentagem. Por outro lado, o rendimento não tem qualquer influência no valor de AE, cujo cálculo é baseado na equação estequiométrica (ver a fórmula na Tabela 1).

B3 – Frase confundente. O rendimento máximo é 100%, mesmo quando a reação envolver a formação de coprodutos, mas, neste caso AE, é sempre inferior a 100%. O rendimento e a AE são grandezas independentes. Por um lado, o rendimento não tem influência na métrica AE (ver B2 acima e P3, Tabela 2); por outro, a formação de resíduos não implica que o rendimento seja baixo, p. ex. o rendimento pode ser elevado e usar-se uma massa elevada de solventes, que dão origem resíduos.

B4 – “Também”? Este é o modo de calcular AE! A palavra “também” pode induzir em erro, sugere que há outros processos de cálculo.

B5 – O primeiro cálculo de AE é apresentado corretamente, utilizando as massas molares dos reagentes estequiométricos e do produto; no segundo cálculo, em que é considerado um rendimento de 90%, utiliza-se um valor de 90% da massa molar do produto, obtendo-se para AE um valor igual a 90% do correto, portanto, incorreto (num PowerPoint de apoio ao aluno é também apresentado este segundo cálculo). Este valor corresponde ao RME (ver Tabela 1), mas só no caso de serem usadas proporções estequiométricas. Em suma, é inaceitável que sejam apresentados dois cálculos e dois valores diferentes para uma mesma grandeza.

B6 – Situação semelhante a B5.

CADERNO DE EXERCÍCIOS E PROBLEMAS

Página 14

No problema 52, é pedido ao aluno que calcule a economia atômica percentual para a preparação de bromobutano, sendo indicadas as massas molares do produto e de dois dos reagentes que figuram na equação química (para o terceiro, H₂SO₄, não é fornecida; eventualmente os autores pretendem identificar se o aluno se lembrará da necessidade de o calcular). Por outro lado, a fórmula do produto está a negrito na equação química da síntese, bem como os símbolos dos átomos nos reagentes estequiométricos, presentes no produto, o que pode induzir em erro, no sentido de só os reagentes estequiométricos a negrito devem ser incluídos no cálculo de AE, o que é incorreto. São também indicadas as quantidades, em mol, dos mesmos dois reagentes, a massa total de reagentes (o que permite calcular por diferença a massa de H₂SO₄) e a massa de produto formado. A seguir é pedido para comparar esse valor de AE calculado, com “a economia atômica percentual, se o rendimento do processo fosse de 100%”, o que implica que os cálculos anteriores se destinam a calcular AE, da mesma forma que nos casos anteriores, usando o valor do rendimento que terão de calcular. (B7)

Comentários

B7 – Outra situação semelhante a B5. O mesmo erro cometido três vezes!

Quadro S3 – Análise do manual “Novo Jogo de Partículas” [23]

POWERPOINT

Indicado na pág. 33 do manual, disponível na página web da editora, após registo

O problema 1, resolvido, num PowerPoint de apoio para os alunos, apresenta um exemplo de reações de combustão de alcanos (metano, etano, propano e butano) onde é calculado AE de todas as combustões “relativamente a CO₂”, o produto da reação; no caso do metano, calcula também AE, supondo que o rendimento da combustão é de 90%. O cálculo é efetuado substituindo a massa molar de CO₂ pela massa, calculada como 90% da massa molar do produto. Conclui-se que AE baixa de 54.99% para 49,49% (90% x AE) (C1).

Comentários

C1 – Conclusão errada, erro semelhante a casos anteriores (ver Tabela 4, B5-B7).

É também questionável o interesse de calcular a economia atômica percentual “relativamente a CO₂” (um composto ambientalmente indesejável!) de combustões – que não são reações de síntese de produtos químicos.

Quadro S4 – Análise do manual “Química entre nós 11” [24]

MANUAL

Pág. 34

A economia atômica (AE) é um conceito desenvolvido por Barry Trost, para medir a eficiência de uma reação e estabelecer a relação entre a massa de átomos dos reagentes que são incorporados no produto desejado e a massa total de átomos nos reagentes expressa em percentagem. (D1).

...

As duas grandezas, rendimento e economia atômica, não variam do mesmo modo, sendo difícil obter, em simultâneo, uma alta economia atômica e um elevado rendimento. (D2)

Pág. 35

No exercício resolvido 8, inclui-se o cálculo de AE teórico e experimental, para a síntese do 1-bromobutano. (D3)

Comentários

D1 – Trost só introduziu o conceito, não a métrica – não fez qualquer cálculo (ver Quadro 2, A3). A linguagem usada denota confusão entre conceito e métrica: AE e “medir” não deviam ser usadas nesta frase.

D2 – Afirmação errónea: AE não está relacionada com e não é influenciada pelo rendimento, sendo possível ter-se simultaneamente AE =100% (se não houver formação de coprodutos) e um rendimento elevado (ver Quadro 3, B2 e B3). O caso do SnI₄, incluído neste artigo (secção 4), ilustra que com AE = 100%, o rendimento depende das condições de realização da síntese, influenciando o valor da RME.

D3 – Na realidade, calcula-se a AE e a RME, mas a esta última é designada por AE experimental. Esta designação surgiu na literatura, mas é presentemente pouco usada, sendo de evitar. É de referir, positivamente, que este foi o único manual que apresentou o cálculo desta métrica.

Quadro S5 – Análise do manual “Eu e a Química” [25]

MANUAL

Pág. 42, Seção “Economia atômica percentual”

A definição de AE é apresentada como: “A economia atômica percentual, e. a. (%), é a razão da massa de átomos de reagentes que são incorporados no produto desejado e a massa total de átomos nos reagentes, expressa em percentagem. A sigla e. a. (%) aparece também nos problemas. (E1)

Pág. 43

No exemplo do cálculo da economia percentual é referido “economia atômica inferior a 100%” e apresentado o cálculo de AE. É inserida uma nota: “Note que: Uma mesma reação química pode ter elevado rendimento, mas baixa economia atômica ou vice-versa. O desejável, será que uma reação apresente valores elevados de rendimento e de economia atômica.” (E2)

Pág. 48, ponto 1.4 Economia atômica e química verde

“- O estudo do fator *economia atômica*, no caso de reações químicas, permite concluir que é possível proceder a modificações com a finalidade de economizar energia e/ou átomos e aumentar o rendimento e a seletividade de um processo químico, indo ao encontro dos objetivos da QV.” (E3)

Comentários

E1 – Esta sigla não é usada, será EA, ou AE (de Atom Economy), no caso de se usar a sigla utilizada na literatura.

E2 – Seria preferível trocar a ordem no final da frase (...valores elevados de economia atômica e de rendimento.), porque a AE é calculada a partir da equação estequiométrica da síntese (acertada), sem recurso a trabalho experimental, exigido para obtenção do rendimento.

É de realçar que não foram encontradas incorreções na apresentação de AE no manual, bem como nas aplicações, problemas e cálculos.

E3 – Ver comentários P2-P5 na Quadro 1.

Quadro S6 – Análise do manual “Há Química entre nós” [26]

MANUAL

Pág. 24-25, Seção “Economia atômica e química verde

Uma reação pode ter um bom rendimento, mas produzir uma grande quantidade de resíduos possíveis. Este tipo de reação **tem uma baixa economia atômica.** (F1)

“E o que é a economia atômica?”

“A **química verde** define economia atômica percentual do seguinte modo: $AE (\%) = \frac{\text{massa do produto desejado}}{\text{massa total dos reagentes}} \times 100$

(F2)

Como calcular a economia atômica, passo a passo:

1ª etapa: Escrever a equação química que representa a reação.

2ª etapa: Calcular a massa molar de cada reagente e de cada produto de reação. (F3)

3ª etapa: Calcular a massa total de todos os reagentes (não esquecer os coeficientes estequiométricos). (F4)

4ª etapa: Calcular a massa do produto da reação pretendido sem esquecer os coeficientes estequiométricos. (F5)

5ª etapa: Aplicar a expressão de definição da economia atômica percentual. (F6)

Atenção: Na expressão de definição de economia atômica, a massa total dos reagentes pode ser substituída pela massa total de produtos (Lei da Conservação da Massa). (F7)

Página 26

Calcule-se a economia atômica percentual...

Economia atômica (%) = $\frac{47,9}{79,9} \times 100 = 59,9\%$ (F8)

Comentários

F1 – A AE não afere a formação de resíduos (ver Quadro 2, A3). O processo de síntese pode ter AE = 100% e elevado rendimento, mas produzir uma grande quantidade de resíduos, provenientes da utilização de solventes e outros materiais auxiliares e não de coprodutos (só no caso de se formarem coprodutos é que a AE é inferior 100 %).

F2 – A fórmula sugere que se consideram as massas reais dos reagentes envolvidos, que podem envolver excessos relativamente às proporções estequiométricas. Nos exemplos apresentados, de cálculo de AE, são utilizadas as massas molares e coeficientes estequiométricos – os cálculos estão corretos, mas a falta de rigor na definição/fórmula de cálculo da métrica não é aceitável. A fórmula apresentada refere-se ao cálculo do RME – e não de AE (ver a Tabela 1).

F3 – Só é necessário calcular a massa molar dos reagentes estequiométricos e do produto, e não dos coprodutos.

F4 – Não se calcula a massa real dos reagentes, já que se têm de usar as massas molares.

F5 – Não se calcula a massa do produto, já que se tem de usar a massa molar.

F6 – A expressão apresentada na página 25 não está correta, ver F2.

F7 – Novamente são referidas massas, neste caso, de reagentes e produtos, e não massas molares.

Estas imprecisões de linguagem são repetidas na resolução dos problemas; por exemplo, na página 12 do caderno de atividades são indicadas as massas na fórmula de cálculo e não massas molares (tendo em consideração os coeficientes estequiométricos), embora o cálculo esteja correto.

F8 - No manual refere-se “economia atômica” ou “economia atômica percentual”, indiscriminadamente.

CADERNO DE ATIVIDADES

Página 12

No problema 12 (problema resolvido) apresenta-se uma equação da preparação de metilpropeno. É pedido o cálculo de AE e uma discussão sobre “se este seria o melhor processo para obter o composto, do ponto de vista da QV.” A resposta fornecida é “o valor da economia atômica percentual é muito baixo (27,3%), porque os desperdícios (B e C) têm uma massa muito elevada” (B e C são os coprodutos indicados na equação química). Conclui-se com: “Daqui se conclui que este não será o melhor processo, a menos que se reutilizem os subprodutos.” (F9)

Comentários

F9 – Novamente são referidas massas, neste caso de reagentes e produtos, em vez de massas molares. Dá-se uma visão limitada do que é o melhor processo em QV, baseada só na AE, o que não tem significado, embora neste caso o valor da AE seja baixo. É de referir que, na página 26 do manual é apresentada uma discussão sobre a comparação de reações, do ponto de vista da QV, em que são referidos, corretamente, vários aspetos a ter em consideração. Estes aspetos foram esquecidos no caso deste problema. Um valor de AE baixo indica que a a materialização, por via da massa reativa, será sempre elevada ($RME \leq AE = 27,3\%$). Mas AE pode ter o valor de 100% e um baixo RME (elevada materialização por via da massa reativa) e/ou MI e Fator E elevados (elevada materialização por via da massa auxiliar).

Tabela S1 – Dados experimentais e métricas para experiências de síntese do SnI₄*

	Exp. 1 (n = 4)	Exp. 2 (n = 3)	Exp. 3 (n = 4)	Exp. 4 (n = 4)
Reação				
m Estanho / g	1,509 ± 0,005	0,728 ± 0,008	1,507 ± 0,001	0,7219 ± 0,0006
m Iodo / g	3,008 ± 0,002	3,005 ± 0,004	3,009 ± 0,006	3,003 ± 0,003
m reagentes total / g	4,517	3,733	4,515	3,725
m Acetato de etilo / g	40,5	40,5	-	-
m Anidrido acético / g	-	-	27,0	27,0
m Ácido acético glacial / g	-	-	26,2	26,2
m solventes total / g	40,5	40,5	53,2	53,2
Workup				
m Acetato de etilo / g	4,5	4,5	-	-
m Ácido acético glacial / g	-	-	5,2	5,2
m solventes total	4,5	4,5	5,2	5,2
Síntese: reação + Workup				
m total	49,5	48,7	62,9	62,1
m solventes total	45,0	45,0	58,4	58,4
m produto / g	2,02 ± 0,14	1,85 ± 0,02	3,06 ± 0,02	3,03 ± 0,05
Excesso, rendimento e métricas de massa				
Excesso de estanho (%)	114,5 ± 0,7	3,6 ± 1,2	114,1 ± 0,6	2,9 ± 0,1
Rendimento (%)	54,4 ± 3,7	49,9 ± 0,6	82,5 ± 0,4	84,0 ± 1,3
RME (%)	44,7 ± 3,1	49,6 ± 0,7	67,9 ± 0,3	83,6 ± 1,3
MI	24,6 ± 1,7	26,3 ± 0,3	20,6 ± 0,1	20,0 ± 0,3
Fator E	23,6 ± 1,7	25,3 ± 0,3	19,6 ± 0,1	19,0 ± 0,3
RME (%) calculada (expressão 2)	44,7	49,6	67,9	83,6

* n - Número de réplicas. Valores: Média ± Desvio padrão.

Referências

- [21] C. Rodrigues, C. Santos, L. Miguelote, P. Santos, “Química 11 – Manual do professor”, Areal Editores, Porto, 2016.
- [22] J. Paiva, A.J. Ferreira, M.G. Matos, C. Morais, C. Fiolhais, “Novo 11Q”, Texto Editores, Lisboa, 2016.
- [23] M.C. Dantas, M.D. Ramalho, “Novo Jogo de Partículas – 11º ano”, Texto Editores, Lisboa, 2016.
- [24] A. Marques, F. Coelho, F. Soares, “Química entre nós 11”, Santillana, Barcarena, 2016.
- [25] C.C. Silva, C. Cunha, M. Vieira, “Eu e a Química 11”, Porto Editora, Porto, 2016.
- [26] T.S. Simões, M.A. Queirós, M.O. Simões, “Há Química entre nós 11”, Porto Editora, Porto, 2016.