

Os princípios da Química Verde e a segurança laboratorial

Adélio A. S. C. Machado

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

Green Chemistry principles and laboratory safety – *An analysis of the usefulness of the Twelve Principles (Anastas and Warner) and the Second Twelve Principles (Winterton) of Green Chemistry (GC) for supporting the teaching of laboratory safety (LS) has been developed. An assessment of the contents of both groups of principles that are relevant for LS, their scope and ways of application is presented, followed by a brief discussion on approaches suitable for their use in teaching. The discussion suggests that the Twelve Principles, being generic and intuitive prescriptions, may support procedures for the introduction of the teaching of LS in the first years of university degrees and in secondary schools, while the use of the Second Twelve Principles is more problematic, seeming more suitable for advanced years of university courses, as they refer to more specific aspects of the implementation of chemistry. In both cases, the aim will be acquiring synergies with a LS and GC integrated teaching. Laterally the analysis showed that these teaching procedures were suitable for including a discussion of the Twelve Principles limitations, some of which emerged from a global view of the results. The huge complexities of chemistry, GC, chemical hazards, and their implications on the LS teaching are also briefly considered, pointing to the urgency of adopting a systemic, instead of the current reductionist mindset used in chemistry education, to deal with the required reshaping of chemical safety teaching and practice.*

Apresenta-se uma análise da utilidade dos Doze Princípios (Anastas e Warner) e dos Segundos Doze Princípios (Winterton) da Química Verde (QV) para suportar o ensino da segurança laboratorial (SL). Começa-se por uma avaliação dos conteúdos dos princípios de ambos os conjuntos que são relevantes para a SL, do seu alcance e modos de aplicação, seguindo-se uma breve discussão de linhas de ação adequadas para o seu uso no ensino. A investigação sugere que os Doze Princípios, sendo prescrições genéricas, simples e intuitivas, podem suportar o ensino da SL nos primeiros anos dos cursos universitários e nas escolas secundárias, enquanto o uso dos Segundos Doze Princípios é mais problemático, parecendo mais adequado para os anos avançados do ensino superior, por estes visarem aspetos mais concretos da implementação da química e serem mais sensíveis às particularidades de cada situação. Em ambas as situações, podem-se obter sinergias no ensino integrado da SL e QV. O visionamento dos resultados globais da análise mostrou algumas das limitações dos Doze Princípios, cuja discussão pode ser integrada nas atividades do ensino. As enormes complexidades da química, QV, perigos químicos, etc. e as suas implicações no ensino da SL são objeto de uma breve revisão, apontando a necessidade de adotar uma atitude sistémica, em vez da reducionista vigente no ensino da química, para operacionalizar a reformatação do ensino e prática da segurança química.

1. Introdução

A importância da Química Verde (QV) para a segurança química tem sido mencionada quer genericamente [1,2], quer com respeito à sua prática em laboratórios académicos, por exemplo, à sua integração nos cursos de química [3] ou à facilitação da gestão de resíduos dos laboratórios [4]. Schulte *et al.* [5] defenderam a convergência da saúde e segurança ocupacional, da QV e da Sustentabilidade, com vista a obter um efeito sinérgico, discutindo os seus benefícios para a segurança química; uma das recomendações finais propostas para facilitar a integração da QV e da segurança foi o incremento do uso dos princípios da QV, mas sem sugestões de procedimentos adequados. Por outro lado, na esteira do acidente “Sangji/UCLA” ocorrido em 2009 na Universidade da Califórnia [6,7], a *American Chemical Society* (ACS) adotou uma nova postura quanto à segurança laboratorial (SL), com vista a promover mudanças no seu ensino e a cultura de segurança [8], por exemplo estabelecendo requisitos quanto à inclusão da SL nas licenciaturas para as certificar [9]. O mais recente documento da

ACS de suporte ao ensino da SL [10] inclui uma menção ao papel que a QV pode ter no aumento da segurança. Com a aprovação recente da segurança como “valor fulcral” da ACS [11–13] e de um requisito de inclusão de informação sobre os perigos ou riscos significativos do trabalho reportado nos artigos das suas revistas [11,12], será de prever o crescimento da exploração de oportunidades de ligar a QV ao ensino da SL [14].

Neste contexto, o objetivo fundamental deste artigo é analisar as potencialidades da QV para contribuir para um ensino da SL que proporcione aos alunos de química mais conhecimento útil para as suas futuras atividades em laboratórios e, mais amplamente, em muitas outras profissões que envolvem a química [15]. O artigo insere-se numa linha de trabalho que visa aprofundar o ensino da SL [16–19]. Para concretizar o objetivo, discute-se a relevância dos princípios da QV para a implementação da SL, investigando em que medida a incentivam e como operam. Um segundo objetivo do artigo, lateral mas momentoso, é contribuir para que os professores de química de língua

portuguesa tomem plena consciência da importância da SL, intensifiquem a prática do seu ensino e suportem a sua renovação [12,16].

O texto foi organizado em quatro secções, sendo esta a primeira. A segunda aborda as relações genéricas entre a QV e a segurança, com vista a contextualizar a análise realizada. Na terceira analisam-se em detalhe as implicações dos princípios da QV para a obtenção de SL. Na quarta discutem-se globalmente os resultados desta análise quanto ao cumprimento do objetivo, evidenciando também algumas limitações encontradas. Os resultados são resumidos na última secção.

2. Relações genéricas entre a Química Verde e a segurança

A QV tem como objetivo ideal eliminar os perigos potenciais das substâncias químicas, quer os intrínsecos (toxicidade, perigos físicos, etc.) quer os referentes à sua manipulação (no fabrico, uso, lançamento e/ou deposição no ambiente), para diminuir os seus impactos ambientais e na saúde humana, os problemas com os resíduos, etc. [20].

Uma das mais importantes causas [21] da emergência da QV [22] foi a publicação nos EUA de legislação inovadora que incentivava a redução dos resíduos formados e poluentes libertados na fabricação e outras atividades industriais, por meio de uma nova estratégia, a *Prevenção da Poluição* (abreviadamente, P2) [23]. Em contraste com as estratégias de controlo de poluição então vigentes, que compeliavam por via legislativa a sua retenção na fábrica, a P2 propunha a alteração intencional e voluntária do processo químico para aumentar a sua eficiência e diminuir a quantidade de resíduos formados. A nova legislação significou uma profunda mudança de paradigma na gestão ambiental: substituiu o controlo reativo, imposto por via regulamentar estatal, por atividades proativas de iniciativa empresarial e natureza operativa. Na prática, dadas as dificuldades de atingir em pleno a meta desejada, a P2 aceitava um conjunto de atividades de diferente natureza: redução da produção de resíduos (“redução na fonte”), reciclagem, tratamento e deposição no ambiente (por ordem decrescente de preferência, que define uma hierarquia com base num critério de eficácia) [24]. Uma das ideias base da QV, traduzida pelo primeiro dos Doze Princípios formulados por Anastas e Warner (“P₁ – Prevenção de resíduos”) [20], está embutida preferencialmente na primeira atividade desta lista, a redução na fonte, já que o objetivo fundamental da QV é eliminar ou minimizar os resíduos químicos nos processos industriais. Como outros princípios prescrevem a eliminação ou redução do uso e fabrico de substâncias perigosas, nomeadamente as tóxicas (ver adiante), conclui-se que genericamente a QV contribui de raiz para a segurança química. Por isso, tem interesse analisar em pormenor o mecanismo desta contribuição.

Genericamente, os perigos potenciais implicam riscos porque podem ser despoletados como perigos reais [25] quando ocorre um incidente e provocam danos no invólucro ambiental exposto aos seus efeitos. O risco depende do perigo e da exposição, sendo expresso aproximadamente por [16,26]

$$\text{Risco} = \text{Perigosidade} \times \text{Exposição}$$

A minimização do perigo potencial é importante para a segurança porque o papel da exposição, de impedimento

mais vulnerável, perde relevância: sem perigo potencial, a exposição deixa de ter influência no risco – e a segurança, o inverso do risco, aumenta (ver Figura 1). A QV aumenta a segurança por esta via de redução do perigo potencial, envolvendo uma mudança de paradigma, do tradicional paradigma do risco (diminuição do risco por controlo da exposição) para o paradigma ecológico (eliminação do risco por eliminação do perigo) [27,28]. Esta mudança envolve a transição de uma postura *reativa* para uma postura *proativa* de eliminação intencional da perigosidade – sem perigos potenciais não podem ocorrer perigos reais!

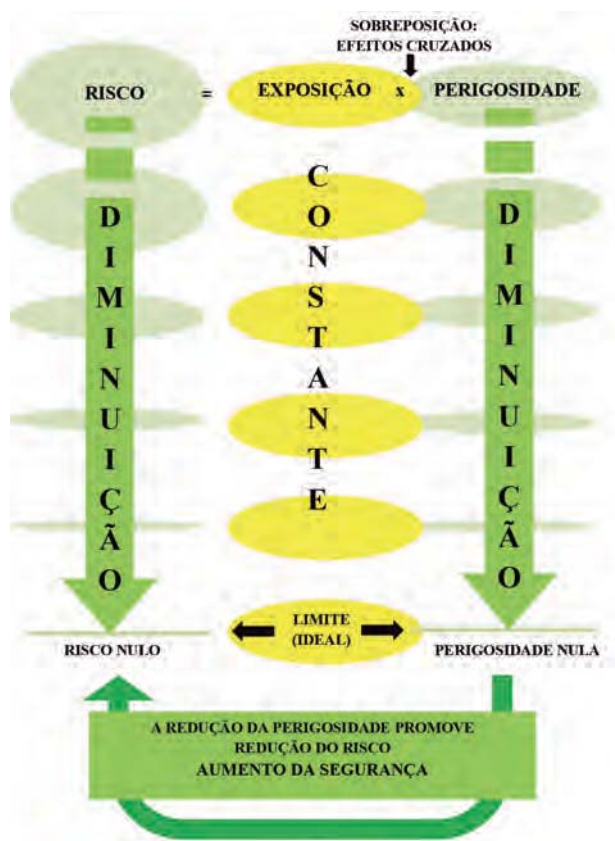


Figura 1 – Com a QV, a remoção proativa da perigosidade (à direita) diminui o risco (à esquerda), melhorando a segurança – porque a exposição (ao centro) deixa de ter relevância

Quando se visionam os enunciados dos Doze Princípios da QV [20] só quatro destes explicitam a sua ligação à perigosidade/segurança (ver Figura 2, topo), embora para os princípios P₃, P₄ e P₅ a perigosidade visada se restrinja à toxicidade das substâncias (ver adiante). Na figura inclui-se também a *pirâmide de prevenção do risco* [29] em que se apresenta de forma gráfica a hierarquização dos tipos de medidas usadas no respetivo controlo [29,30]. A hierarquização tem por base a eficácia das medidas ser variável, ficando no topo da pirâmide as potencialmente mais protetoras. A Tabela 1 inclui mais informação sobre os modos de atuação das medidas, dependentes dos níveis, bem como exemplos comuns usados na SL. Os dois níveis de topo atuam por eliminação ou redução dos perigos potenciais; nos seguintes o controlo é feito através da redução da exposição por duas vias: com barreiras físicas de proteção que isolem ou protejam as pessoas do perigo, coletivamente (“controlo de engenharia”) ou individualmente (neste caso

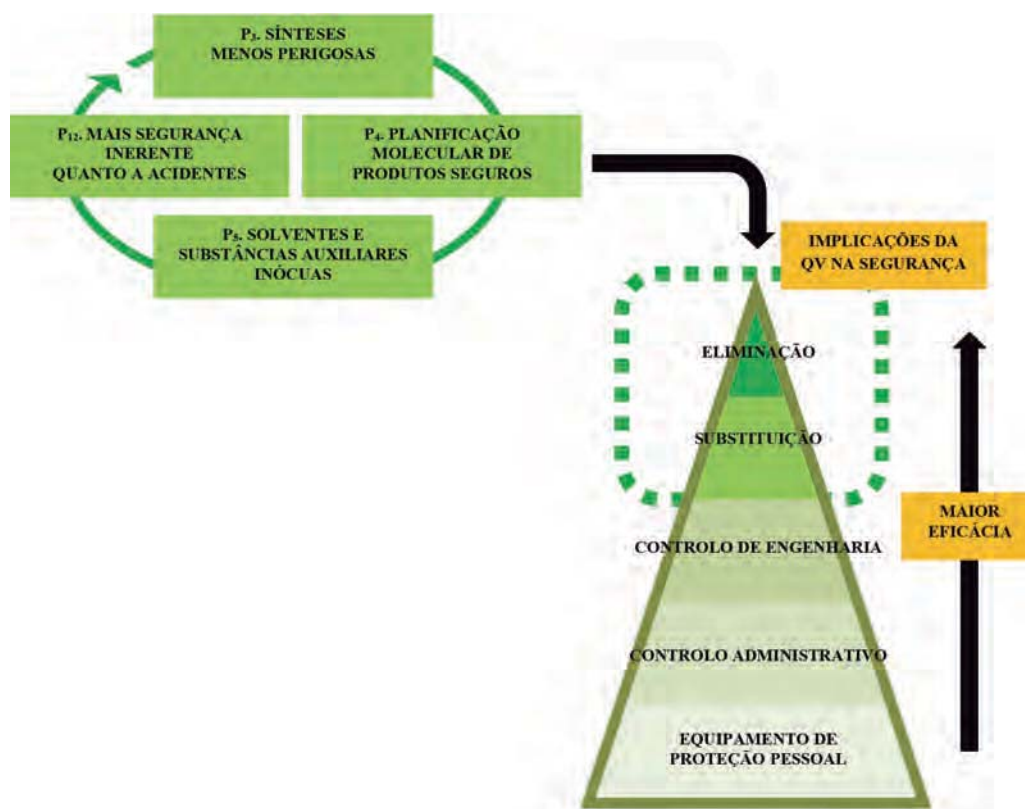


Figura 2 – A perigosidade ou segurança é expressamente mencionada em alguns dos Doze Princípios (em cima, esquerda) que propõem medidas situadas no topo da hierarquia da prevenção dos perigos (em baixo, direita), mostrando como a QV funciona como um suporte eficaz à segurança.

Tabela 1 – Hierarquia dos processos de controlo dos perigos

Nível	Modo de atuação	Exemplos
Eliminação Substituição	No perigo potencial Eliminação física do perigo Substituição do agente perigoso	Não usar um reagente perigoso Usar um reagente menos perigoso
Controlo de engenharia Controlo administrativo Equipamento de proteção pessoal	Na exposição Isolamento físico das pessoas Mudança de métodos de trabalho Uso de equipamento individual	Ventilação do laboratório, uso de hote Seguir protocolos escritos e aprovados* Óculos de proteção, luvas

* Por exemplo, para manipulações perigosas, um doutorando deve preparar um protocolo, discuti-lo com o supervisor, fazer a sua revisão e submetê-lo ao supervisor para aprovação final e autorização escrita por este.

por uso de “equipamento de proteção pessoal”, que, sendo incómodo, pode interferir com o conforto e dificultar o trabalho – pelo que estas medidas ficam na base da pirâmide); ou por alteração do modo de trabalhar das pessoas (“controlo administrativo”). Os princípios da QV incluídos na figura propõem explicitamente a eliminação ou diminuição de perigos, o que significa que operam aos níveis mais elevados da hierarquia da prevenção, mostrando como a QV pode ser muito eficaz na prevenção de perigos – atua aos mais altos níveis!

No entanto, como a escala de aplicação da QV é mais ampla do que a da SL, as relações entre elas envolvem níveis diferentes e são complexas. Por exemplo, a QV pode também contribuir para medidas de níveis inferiores da hierarquia, mas com menor eficácia na prevenção. Por outro lado, mesmo com QV, os perigos nunca poderão ser eliminados totalmente, por exemplo a investigação laboratorial dirigida à QV requer experiências com substâncias

perigosas quando se pretende substituí-las por outras para as eliminar, o que implica a manutenção de perigos em laboratórios de investigação. Esta complexidade acarreta limitações à sustentação ideal que a QV proporciona à SL, impondo uma análise detalhada dos efeitos que os princípios da QV podem produzir na SL, um tema que os seus proponentes não examinaram [20].

3. Os princípios da QV e a segurança laboratorial

Nesta secção discute-se a contribuição que cada um dos princípios pode dar à segurança química em geral e, mais focadamente, à SL. Consideram-se primeiro os muito divulgados Doze Princípios de Anastas e Warner [20] e depois os chamados Segundos Doze Princípios, propostos por Winterton [31], menos conhecidos, mas que se dirigem mais diretamente às atividades laboratoriais de síntese [31,32]. Nas Tabelas 2 e 3 adiante incluem-se listas dos dois conjuntos de princípios; para facilitar a leitura, os res-

petivos enunciados são apresentados ao longo do texto, em itálico, à medida que são chamados à discussão.

Para ambos os grupos foram analisados as justificações que suportaram a formulação dos princípios, mais detalhadas para os primeiros [20], para: 1) esclarecer, tanto quanto possível, os respectivos contextos e alcances quanto à obtenção de segurança; 2) discernir quais são os princípios com mais utilidade para este fim; e 3) identificar as vias da sua aplicação e natureza desta, por exemplo, se é óbvia e direta, ou mais difusa e difícil de caracterizar.

(Primeiros) Doze Princípios

Um exame global da lista dos enunciados destes princípios [20] mostra que o único que se dirige intencionalmente à segurança é o “ P_{12} – Química inerentemente mais segura para a prevenção de acidentes” (*as substâncias usadas e as formas da sua utilização nos processos químicos de fabrico devem minimizar o potencial de ocorrência de acidentes químicos, tais como fugas, explosões e incêndios*). Este princípio teve como motivação a prevenção de acidentes industriais. A validade da sua prescrição é inegável, embora esta última, muito genérica, seja algo distante da realidade, o que implica uma aplicação difusa do princípio. Exige, por exemplo, avaliação caso a caso em termos da relação custo-benefício [33]. O seu alcance é amplo, e embora mais dirigido à proteção das instalações industriais e ambiente, incluindo trabalhadores e população em geral, a sua aplicabilidade às atividades laboratoriais é óbvia e direta.

Quanto a alguns dos outros princípios, o suporte que podem dar à SL é menos evidente a partir dos enunciados e textos justificativos da sua formulação, pelo que se vai analisar a situação um a um. O “ P_1 – Prevenção de resíduos” (*é melhor prevenir a formação de resíduos do que, depois de se terem criado, ter de depô-los no ambiente, após tratamento para eliminar as suas propriedades tóxicas*), foi proposto em resposta aos inconvenientes das grandes quantidades de resíduos produzidos pela indústria química, em especial os custos incorridos no seu manuseamento e eliminação, particularmente elevados para resíduos tóxicos que requerem tratamento [20]; foi ainda mencionado que este problema dos custos com os resíduos atingia também as escolas e universidades, embora as quantidades produzidas nos seus laboratórios sejam muito menores que as industriais. A ênfase da motivação do princípio foi posta nos custos de tratar e depor os resíduos, não na sua perigosidade: este não constitui um problema para a Química, que está preparada para lidar com ele, já que tem o conhecimento requerido para o resolver [20,34]. Em suma, o princípio não teve como fundamento fulcral a necessidade de aumentar a segurança – o seu fundamento foi sobretudo económico; a sua aplicação permite um estímulo à competição entre as empresas por redução dos custos com resíduos. Não obstante, podendo estes ser perigosos para a saúde humana e ecológica, em consequência quer de variados tipos de toxicidade que frequentemente apresentam, quer de perigos físicos que podem desencadear acidentes, uma química implementada com menor produção de resíduos significa maior segurança, tanto na indústria como no laboratório [35]. Um aspeto que merece atenção é que a formulação do princípio considera só os resíduos, ignorando os poluentes que se escapem ao longo das operações e

afetem a segurança. Na realidade, tanto os resíduos como os poluentes, em especial os libertados para o ar, têm importância para a SL, pelo que no presente caso é preferível adotar um significado abrangente do termo resíduo que inclua os poluentes. Em suma, menos resíduos significa mais SL, quer para alunos e docentes nos laboratórios de ensino, quer para investigadores nos laboratórios de investigação.

Quanto ao “ P_2 – Economia atômica” (*os métodos sintéticos devem ser planificados de modo a maximizar a incorporação no produto final de todos os reagentes do processo*), as implicações para a segurança no laboratório são do mesmo tipo que no anterior. A motivação deste princípio foi corrigir a postura tradicional dos químicos de síntese, que concentravam a sua atenção no produto e avaliavam a eficiência da reação de síntese apenas pelo rendimento, ignorando o modo como a formação de coprodutos a afeta [20]. A formação de coprodutos, que só não ocorre nas reações de rearranjo e de adição, significa perda de átomos aportados pelos reagentes, pelo que a eficiência não pode ser avaliada apenas pelo rendimento da reação – é preciso ter também em conta a extensão da inclusão dos átomos dos reagentes no produto, medida por uma métrica de massa baseada no conceito de economia atômica [36,37], que serviu de fundamento ao princípio. A não ser que os coprodutos possam ser usados como reagentes em outras reações (subprodutos), constituem resíduos, potencialmente perigosos/tóxicos. Assim, quanto maior for a economia atômica, menores serão, em princípio, as quantidades de resíduos produzidos como coprodutos. O suporte dado por este princípio à segurança é análogo ao de P_1 , embora frequentemente os efeitos sejam mais ténues, porque as quantidades destes “*resíduos estequiométricos*” são muito menores que as dos “*resíduos de materiais auxiliares*” (solventes, etc.). Isto é uma consequência da materialização da reação química resultar de a massa total destes últimos materiais (*massa auxiliar*, a das substâncias não incluídas na equação estequiométrica) ser geralmente muito superior à dos reagentes estequiométricos (*massa reativa*, a das substâncias que reagem), como se ilustra na Figura 3, onde a massa do produto é representada a verde e a dos resíduos a vermelho. Claro que se a síntese envolver, por exemplo, um reagente muito tóxico e solventes inócuos, a deterioração da segurança referente a este princípio pode ser superior à do anterior. Este caso mostra como a complexidade da química impede generalizações absolutas, limitando os raciocínios por analogia. Na prática, esta limitação dificulta a implementação de medidas de segurança, já que muitas destas têm de ser definidas caso a caso.

O “ P_3 – Sínteses menos perigosas” (*sempre que possível, os métodos sintéticos devem ser planificados de modo a usar e produzir substâncias não tóxicas, ou pouco tóxicas, para a saúde humana e a ecossfera*) prescreve uma abordagem proativa quanto à minimização ou eliminação dos perigos tóxicos das substâncias ao longo do *design* das vias de síntese, pondo ênfase na diminuição dos impactos sobre o ambiente (em sentido lato, incluindo a saúde humana e a biosfera) e nos custos de lidar com a toxicidade [20]. Este destaque resulta de a motivação deste princípio provir da indústria, onde a escala de fabrico é elevada [33]. Tal como nos princípios anteriores, o uso de substâncias menos tóxicas (ou de menos substâncias tóxicas) significa

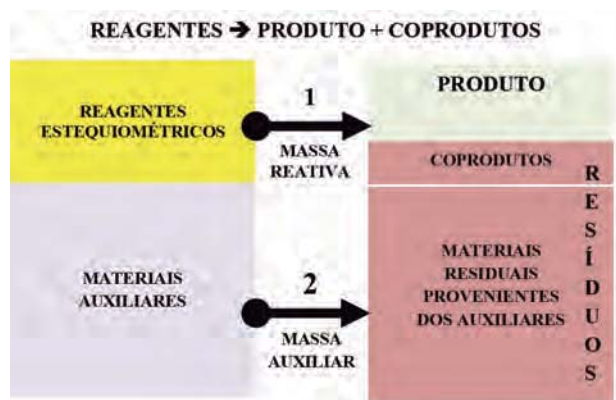


Figura 3 – As duas linhas de materialização das reações químicas (as quantidades de massa são representadas pelas áreas): a massa auxiliar (2) é quase sempre muito superior à massa reativa (1).

mais segurança no laboratório. No entanto, o princípio é redutor, porque considera apenas os perigos da toxicidade, deixando de fora os perigos físicos – a prescrição de eliminação dos perigos deve incluir também estes últimos, responsáveis por muitos dos acidentes. Também não se deve esquecer que há compostos que são desenhados para serem tóxicos, embora de toxicidade seletiva (os pesticidas e certos compostos farmacêuticos, por exemplo), casos a que o princípio não se aplica em pleno e a obtenção da segurança é complexa.

Tal como no anterior, o “P₄ – Planificação molecular de produtos mais seguros” (*os produtos químicos devem ser planificados a nível molecular de modo a cumprir as funções desejadas e a minimizar a sua toxicidade*), foca-se na eliminação da toxicidade e seus efeitos no ambiente, mas esquece os perigos físicos, o que parece natural em face do contexto do princípio [20]. Como nos casos anteriores, a manipulação de produtos menos tóxicos implica aumento de segurança no laboratório, mas como o alcance do princípio inclui as implicações do uso dos produtos no ambiente, a sua ligação à SL é mais frouxa. Por outro lado, qualquer composto pode ser tóxico para algum ser vivo, pelo que a eliminação plena da toxicidade é apenas um ideal – e a possibilidade de se obter segurança total por via deste princípio também!

Também no “P₅ – Solventes e substâncias auxiliares inócuas” (*o uso de substâncias auxiliares – solventes, agentes para promover separações, etc. – deve ser evitado sempre que possível e se usados, esses agentes devem ser inócuos*), os perigos dos solventes considerados são os de toxicidade; embora o uso da palavra inócuo na definição possa sugerir que possam ser incluídos outros perigos, o texto que introduz o princípio refere que as propriedades das substâncias em jogo são as nocivas para o ambiente [20]. Ainda que solventes e substâncias auxiliares inócuas promovam mais segurança no laboratório, pelo menos quanto aos primeiros a diminuição dos perigos físicos é um fator importante para o aumento da segurança (incêndios envolvendo solventes são acidentes frequentes). Por outro lado, o equipamento de proteção pessoal disponível no laboratório, se devidamente usado, minimiza a exposição e, portanto, os efeitos da toxicidade. Claro que a minimização das quantidades de solventes e substâncias auxiliares implica menos resíduos, aumentando a segurança também por via do “P₁

– Prevenção de resíduos”. As interações entre princípios (neste caso, P₁ e P₅, ver outras adiante) foi um aspeto não contemplado pelos proponentes dos Doze Princípios [20] (ver adiante).

Para os cinco princípios considerados até agora, o suporte dado à SL é exercido por via da redução dos perigos das substâncias, com ênfase na toxicidade. Para o “P₆ – Planificação para a eficiência energética” (*deve-se minimizar os impactos económicos e ambientais dos requisitos energéticos da química: se possível, os métodos sintéticos devem ser realizados à temperatura e pressão ambientais ou próximas*), o suporte é estabelecido por outra via. O consumo de energia pela indústria química é brutal [38–40] já que esta é requerida em grandes quantidades em muitos processos químicos. Em consequência, este princípio tem um alcance muito amplo para a indústria, no que respeita aos custos da energia e aos impactos ambientais da sua produção [20]. Em contraste, no laboratório, não se presta tradicionalmente grande importância ao consumo de energia.

O P₆ prescreve a utilização de vias de síntese que requeiram menos energia, nomeadamente que prescindam de aquecimentos a temperaturas elevadas e não usem pressões elevadas; isto é, a realização das reações em condições suaves, à pressão e temperatura ambientais ou próximas. Quando uma reação tem energia de ativação elevada, um catalisador adequado permitirá um mecanismo alternativo com menor energia de ativação, podendo então ser realizada a temperatura mais baixa, com dispêndio de menos energia (ver P₉ adiante). No que respeita à segurança, a pressurização e temperaturas elevadas significam conteúdos energéticos altos, mais suscetíveis a desastres, por exemplo incêndios e explosões decorrentes de perdas de controlo da reação. Em contraste, condições mais suaves envolvem genericamente menos perigos, portanto mais segurança, seja nas instalações industriais seja no laboratório. Assim, o P₆ suporta a segurança por via da utilização de condições físicas menos perigosas.

O “P₇ – Uso de matérias-primas renováveis” (*sempre que for técnica e economicamente praticável, devem-se usar matérias-primas e recursos renováveis de preferência a não renováveis*), cujo alcance se refere a interrelações da química com o seu enquadramento ambiental e não à sua realização [20], não parece ter consequências diretas na segurança.

Quanto ao “P₈ – Redução das derivatizações” (*devem-se evitar ou minimizar derivatizações – uso de grupos bloqueadores, de passos de proteção/desproteção, etc., para permitir processos físicos ou químicos – porque tais etapas requerem reagentes adicionais e produzem resíduos*), apela à simplificação das vias de síntese, mediante a eliminação de passos reacionais que não aportem grupos funcionais (ou átomos) à molécula do produto final. Ao longo do sec. XX, para se conseguir sintetizar moléculas orgânicas cada vez mais complexas, foi-se introduzindo nas vias de síntese reações de diversos tipos sem contribuições de átomos para a molécula final: por falta de seletividade da reação que se pretendia realizar, para adicionar ou modificar um dado grupo funcional realizavam-se reações adicionais para proteger outros [20]. Estes expedientes sintéticos para ultrapassar a insuficiente seletividade das reações mediante passos suplementares na via de síntese despendem rea-

gentes e formam resíduos sem influenciar a molécula do produto, mas aumentam a massa total e a complexidade dos resíduos adicionais produzidos – sem acréscimo da eficiência material da síntese! O P_8 apela ao *design* de vias de síntese que não incluam estes passos improdutivos; assim, tal como o P_5 , promove o P_1 por acoplamento e suporta o aumento de segurança.

Conforme já referido na análise do P_6 , o “ P_9 – Preferência por reações catalíticas” (*devem-se preferir reagentes catalíticos, tão seletivos quanto possível, a reagentes estequiométricos*) incentiva a SL por permitir usar condições suaves, que envolvem menos perigos. Por outro lado, a substituição de reações estequiométricas por reações catalíticas permite prescindir de reagentes usados nas primeiras cujos átomos são incluídos em resíduos, eventualmente problemáticos para a segurança. Além disso, a catálise pode promover a seletividade, o que permite uma maior eficiência no uso dos reagentes e a redução da quantidade de resíduos [20]. Assim o P_9 promove o P_1 , suportando potencialmente um aumento de segurança. Em suma, por interação sinérgica com P_1 e P_6 , o uso de catalisadores, prescrito em P_9 , suporta a segurança pela via da diminuição quer da perigosidade das substâncias quer da “desenergização” das condições de realização das reações.

O alcance do “ P_{10} – Planificação para a degradação” (*os produtos químicos devem ser planificados a nível molecular de modo que no fim do seu uso não persistam no ambiente e se decomponham em produtos de degradação inócuos*), tal como o do P_7 , diz respeito a interrelações da química com o ambiente [20], pelo que também não tem consequências bem definidas para a segurança no laboratório.

Finalmente, quanto ao “ P_{11} – Análise para a prevenção da poluição em tempo real” (*deve-se procurar usar métodos analíticos que permitam a monitorização direta dos processos de fabrico em tempo real e o controlo precoce da formação de substâncias perigosas*), uma melhor monitorização do processo industrial contribui para um aumento da sua eficiência e um melhor aproveitamento dos reagentes, pelo que quer a diminuição dos resíduos quer a produção de menos substâncias tóxicas contribuem para a sua

maior segurança [20]. No entanto, tendo em consideração a natureza das atividades no laboratório, a extrapolação desta conclusão para este terá alcance limitado.

Esta análise, resumida na Tabela 2, evidencia que a consideração da toxicidade das substâncias, na maioria dos princípios (nove), e das condições de reação, em apenas três (embora em dois simultaneamente com a toxicidade), têm implicações positivas nítidas quanto à SL – apenas dois dos Doze Princípios ficam de fora desta base de suporte. A análise mostra também que em certos casos o suporte envolve simultaneamente mais do que um princípio, por meio de interações cruzadas.

Segundos Doze Princípios

Os Segundos Doze Princípios (na Tabela 3 estes são numerados a partir de 13 para evitar confusões com os primeiros) foram propostos [31] tendo em atenção que a verdura tem de ser obtida na prática real da Química, após *scale-up* do laboratório para a indústria [41], o que envolve compromissos entre variados fatores de natureza técnica, económica, etc., não contemplados nos Doze Princípios. Os objetivos globais destes princípios adicionais são dois: facilitar aos químicos de laboratório a planificação de atividades de síntese em QV; e incentivá-los a coligir e reportar informações quantitativas sobre a aferição da verdura, importantes para o *design* e concretização de um processo industrial verde. Estes princípios ficam mais próximos deste do que os primeiros e visam aspetos mais pormenorizados, sendo por isso a sua aplicação mais influenciada pelos detalhes de cada caso. Por isso, sentiu-se maior dificuldade em estabelecer relações destes princípios com a segurança que para os do primeiro grupo, apesar de serem mais dirigidos ao trabalho no laboratório. Em trabalho anterior [32], numa análise conjunta dos dois grupos com vista a esclarecer o seu interrelacionamento, ambos os grupos foram analisados em postura sistémica para definir quais as componentes sistémicas (matéria, energia e informação) mais ligadas a cada um deles. Tendo-se verificado que os resultados apresentados na Tabela 2 mostram concordância com as componentes sistémicas dos Primeiros Doze Prin-

Tabela 2 - Vias de aumento da segurança laboratorial decorrentes dos Doze Princípios [20]

Princípio	Toxicidade de substâncias	Condições de reação
P_1 . Prevenção de resíduos	●	
P_2 . Economia atómica	●	
P_3 . Sínteses menos perigosas	●	
P_4 . Planificação molecular de produtos mais seguros	●	
P_5 . Solventes e substâncias auxiliares mais benignas ou inócuas	●	
P_6 . Planificação para a eficiência energética		●
P_7 . Uso de matérias-primas renováveis	-	-
P_8 . Redução das derivatizações	●	
P_9 . Preferência por reações catalíticas	●	●
P_{10} . Planificação para a degradação	-	-
P_{11} . Análise para a prevenção da poluição em tempo real	●	
P_{12} . Química inerentemente mais segura para prevenção de acidentes	●	●

cípios [32], decidiu-se explorar esta via para ajudar à identificação das ligações dos princípios deste segundo grupo à SL. Assim, a presença das componentes matéria e energia em cada princípio (ver Tabela 3) foi usada como base da análise destas ligações, discutidas a seguir (ver resultados na tabela).

Os princípios P₁₃ a P₁₆ recomendam aos químicos de síntese que analisem minuciosamente o destino dos átomos dos reagentes e recolham informação sobre se são englobados no produto ou em resíduos. Assim, “P₁₃ – Identificação e quantificação dos coprodutos” (*identificar os coprodutos e determinar as suas quantidades relativamente à do produto principal*), com o fundamento de os processos químicos quase nunca originarem apenas o produto desejado, mas também coprodutos, prescreve a obtenção de informação sobre estes, já que acabam como resíduos; “P₁₄ – Obtenção de conversões, seletividades, produtividades, etc.” (*para além do rendimento químico das reações de síntese, determinar métricas relevantes para a QV: seletividades, produtividades – eficiência atômica e similares – etc.*), recomenda que se complete o prescrito no anterior com a obtenção de valores de métricas quantitativas que afirmam o destino dos átomos aportados pelos reagentes, aprofundando a informação recolhida; “P₁₅ – Estabelecimento de balanços materiais completos para o processo” (*especificar, quantificar e contabilizar todos os materiais usados na obtenção do produto final, incluindo os auxiliares, nomeadamente os solventes*) prescreve a utilização de balanços materiais para analisar globalmente o destino de todos os materiais em jogo na síntese; os dados obtidos permitem aferir a eficiência da reação quanto ao uso dos átomos, minimizar a sua perda em resíduos e obter informação quantitativa sobre estes. Finalmente, “P₁₆ – Medição das perdas de catalisadores e solventes nos efluentes líquidos, sólidos ou gasosos” (*determinar as quantidades ou caudais dos fluxos de efluentes líquidos, sólidos, e gasosos e as concentrações de reagentes auxiliares neles*) pede atenção às perdas de materiais auxiliares em efluentes, não contabilizadas nos balanços materiais, em especial solventes e catalisadores, as quais são normalmente ignoradas no laboratório; estes efluentes são incluídos nos resíduos dos laboratórios, podendo levantar problemas de segurança. Em suma, todos estes princípios incentivam um acréscimo de conhecimento sobre os resíduos das sínteses, relativamente ao tradicionalmente obtido; em particular, permitem uma averiguação mais profunda da natureza da sua eventual toxicidade e seus efeitos, apoiando a SL, embora indiretamente.

Em contraste com os quatro princípios anteriores, que dizem respeito à química, os dois seguintes dirigem-se à utilização e manipulação da energia. O “P₁₇ – Investigação da energética básica do processo” (*... para identificar reações exotérmicas potencialmente perigosas*) aborda especificamente as precauções a ter na dissipação do calor libertado pelas reações exotérmicas quando se aumenta a escala. Embora a realização de reações químicas no laboratório não envolva normalmente problemas de segurança decorrentes da libertação de calor, a questão merece atenção no caso de reações muito exotérmicas, que exigem arrefecimento após o período de indução inicial, para não se perder o respetivo controlo. Outra situação com relevância é a do escalamento das sínteses, uma atividade importan-

te em laboratórios de aplicação industrial, porque a dissipação de calor num reator é afetada pelo seu tamanho: o calor gerado depende do volume, enquanto a capacidade de transferir o calor para o exterior depende da área [32]). Assim, o aumento de dimensão do reator no escalamento aumenta o saldo de calor acumulado (= gerado - transferido), o meio vai aquecendo, a temperatura sobe, a reação acelera e liberta mais calor, e assim sucessivamente. Este ciclo de retroação positiva pode implicar uma situação de “fuga” (*runaway*): expulsão violenta de material para o exterior, eventualmente seguida de incêndio e explosão. Em suma, o princípio tem implicações na SL. Quanto a “P₁₈ – Identificação de limitações quanto a transferência de calor e de massa” (*identificar fatores que afetem a transferência de calor e de massa no escalamento – velocidades de agitação ou de dispersão de gases, áreas de contacto gás-líquido, etc.*), diz respeito a outros fatores, por exemplo a velocidade de agitação e a rapidez de dispersão de gases, que afetam a transferência de calor (e também a de massa), influenciando a qualidade do produto obtido. A identificação dos problemas decorrentes destes fatores é importante para impedir eventuais efeitos nocivos na segurança, embora estes se façam sentir menos no laboratório do que na indústria. Em suma, a energia é um ingrediente físico da síntese que deve ser considerado em conjunto com as substâncias químicas, um aspeto frequentemente esquecido no ensino laboratorial; estes dois princípios envolvem o papel da energia na realização das sínteses, apontando a importância para a segurança da sua adequada manipulação.

Os três princípios seguintes são: “P₁₉ – Obtenção da perspectiva dos engenheiros químicos” (*visualização das reações sob a perspectiva dos engenheiros químicos ou de processo*); “P₂₀ – Consideração da globalidade do processo industrial ao selecionar a química de base”; “P₂₁ – Procura (desenvolvimento e aplicação) de medidas de sustentabilidade do processo”. Estes princípios referem-se à mudança de postura mental requerida quando se passa do laboratório para a execução do processo químico na atividade industrial, pressionando os químicos académicos a antever globalmente o escalamento da síntese e o desenvolvimento do processo, para avaliar o melhor possível o grau de sustentabilidade que possa ser obtido neste. Sendo dirigidos à atividade industrial, estes princípios não se ligam diretamente à SL. No entanto, como a pressão para o desenvolvimento desta ao longo do séc. XX e muito do conhecimento relevante provieram dos laboratórios industriais [42,43], poderá ocorrer um suporte indireto, por *feedback* positivo, se os químicos académicos assumirem a postura holística dos engenheiros químicos.

Quanto ao “P₂₂ – Quantificação e minimização do uso de “utilidades” [44] (*dar atenção ao uso e minimização das utilidades e proporcionar informação que permita avaliar as respetivas necessidades, logo no início do desenvolvimento do processo, ao longo do escalamento*) refere-se a um assunto praticamente ignorado nos laboratórios de ensino, mas cujas implicações devem merecer a atenção dos químicos, quer quanto a custos como também à SL. Em particular, como já referido, uma manipulação inapropriada da energia pode originar explosões e incêndios.

O “P₂₃ – Identificação de situações de incompatibilidade entre a segurança do processo e a minimização de resí-

duos” (*dar atenção à segurança do processo a desenvolver com base na síntese laboratorial e alertar para eventuais restrições de segurança que limitem as condições da implementação desta à escala industrial*) reconhece a multiplicidade de dimensões da verdura procurada pela QV. Na prática, esta multidimensionalidade implica soluções de compromisso entre diferentes dimensões quando se procura aumentar a verdura das vias de síntese e processos montados com base nelas. A concretização de tais compromissos passa pela análise dos custos relativos do atingimento dos objetivos das várias dimensões em competição – a decisão é de natureza económica, podendo ser esquiva e difícil. Um exemplo: nem sempre se pode minimizar a formação de resíduos por maximização da incorporação dos átomos dos reagentes no produto, por isso implicar um acréscimo da insegurança – ocorrência potencial de desastres, deterioração do ambiente ocupacional, etc. Embora dirigido à segurança industrial, este princípio pode ter implicações diretas na SL, quando a inclusão de medidas preventivas (*segurança embutida, etc.*) for realizada logo a partir do início do *design* da via de síntese.

Finalmente, “P₂₄ – Monitorização, registo e minimização dos resíduos produzidos na realização laboratorial da síntese” (*dar atenção pormenorizada e quantitativa aos resíduos produzidos na realização laboratorial da síntese, registando as suas quantidades e adotando procedimentos que conduzam à sua minimização*) prescreve a minimização dos resíduos produzidos de todos os tipos, para o que é importante visualizar globalmente toda a química usada na via de síntese. A redução de resíduos simplifica a sua gestão, pelo que pode ter efeitos positivos na SL.

Os resultados desta análise são sumariados na Tabela 3, análoga à anterior, mas em que foram incluídos os conteúdos sistémicos [32], sendo a toxicidade das substâncias associada à matéria (M) e as condições de reação à energia (E). Quando se consideram os resultados em conjunto verifica-se que, tal como no caso dos Primeiros Doze [20],

a maioria dos princípios de Winterton [31] suporta diretamente a SL, ocorrendo uma larga predominância das relações de sustentação por via da toxicidade das substâncias, não das condições físicas.

4. Discussão

A análise realizada mostra que a implementação da grande maioria dos princípios da QV pode proporcionar contributos diretos para a SL, sendo estes mais fáceis de identificar para os princípios de Anastas e Warner [20] do que para os de Winterton [31].

Os Doze Princípios não dão grande atenção à segurança, que só é abordada no último, dirigido aos processos químicos da indústria, focando-se sobretudo nas substâncias usadas nestes; estes princípios tiveram muito mais em mente o problema dos resíduos e a sua eliminação ou atenuação, como aliás é sugerido pela ordenação: o “P₁ – Prevenção de resíduos” foi colocado em primeiro lugar, como apontado em [22]. Aqui, nota-se outra vez a diferença de tratamento: a única menção expressa à segurança foi relegada para o último princípio, “P₁₂ – Química mais segura para a prevenção de acidentes”! Esta atitude está de acordo com a visão dominante dos químicos quanto ao ensino da SL na altura da proposição dos princípios: a segurança era considerada pelos docentes uma matéria secundária, com a qual não valia a pena despende muito tempo letivo [45,46]. No entanto, a presente discussão mostra que a maioria destes princípios incentiva a SL, embora mais pela via da perigosidade das substâncias, especialmente a prevenção dos perigos decorrentes da toxicidade e da ecotoxicidade, do que pela das propriedades físicas que potenciam perigos físicos (em especial quando se requerem pressão e temperatura elevadas).

Os princípios de Anastas e Warner [20] são muito úteis para o ensino da QV, porque permitem uma apresentação incisiva dos objetivos desta quanto a procurar um novo estilo de realização da química que seja mais benigno para o ambiente e incentivam mudanças nas reações de síntese

Tabela 3 - Vias de aumento da segurança laboratorial decorrentes dos Segundos Doze Princípios

Princípio	Conteúdos sistémicos*	Toxicidade de substâncias	Condições de reação
P ₁₃ . Identificação e quantificação dos coprodutos	M	●	
P ₁₄ . Obtenção de conversões, seletividades, produtividades, etc.	M	●	
P ₁₅ . Estabelecimento de balanços materiais completos	M	●	
P ₁₆ . Medição das perdas de catalisadores e solventes nos efluentes	M	●	
P ₁₇ . Investigação da energética básica do processo	E		●
P ₁₈ . Identificação de limitações de transferência de calor e massa	E		●
P ₁₉ . Obtenção da perspetiva dos engenheiros químicos	I		
P ₂₀ . Consideração da globalidade do processo ao selecionar a química**	-	-	-
P ₂₁ . Procura de medidas de sustentabilidade do processo	M, I	●	
P ₂₂ . Quantificação e minimização do uso de “utilidades” ***	M, E	●	●
P ₂₃ . Incompatibilidade entre segurança e minimização de resíduos	M	●	
P ₂₄ . Monitorização, registo e minimização dos resíduos laboratoriais	M	●	

*) M, Matéria; E, Energia; I, Informação.

**) A descrição em termos de conteúdos não é aplicável a este princípio.

***) A entrada deste princípio é dupla porque contempla quer utilidades materiais (água, etc.) quer a energia.

para atingir este objetivo. Os resultados desta análise sugerem que fazer a ponte da QV para a SL mediante os Doze Princípios pode ser uma via interessante para introduzir o ensino desta última, numa forma que permite a sua integração com a QV e mostra a sua importância no ensino da química, propiciando o despertar do interesse dos alunos em ambos os campos. Num projeto em que se ensaiou o ensino da QV em escolas secundárias [47] verificou-se que os estes princípios são acessíveis aos alunos dos anos terminais do ensino secundário, sugerindo que a proposta anterior será também exequível a este nível.

Segundo Winterton [31], a aplicação dos Segundos Doze Princípios da QV será a comprovação “direta e real da mentalidade verde do químico” de síntese, possibilitando um aumento da consciencialização dos químicos laboratoriais quer para a influência do seu trabalho na concretização de verdura à escala industrial, quer para a identificação de áreas de investigação académica conducentes a este fim. Nestes princípios, a consideração da segurança também é escassa, só sendo mencionada explicitamente no “P₂₃ – Identificação de incompatibilidade entre a segurança do processo e a minimização de resíduos”. A análise sobre o suporte que este segundo conjunto de princípios da QV dá à SL mostra, como nos anteriores, uma predominância da via da toxicidade das substâncias, mas sugere relações menos diretas e mais difíceis de interpretar, pelo que o seu uso para efeitos de ensino é mais problemático.

Em suma, em comparação com a discussão genérica apresentada na seção 2, a análise individual dos princípios permitiu uma visão mais detalhada das relações da QV com a segurança e da importância da QV para a SL. A melhor caracterização das vias de suporte da QV à SL obtida pela análise dos princípios mostra como, na prática da química, a atenção aos princípios pode contribuir para sinergias nos progressos de ambas, já que potencia um seu melhor entrosamento mútuo. O suporte dado pela QV resulta da sua própria natureza, já que sendo seu objetivo eliminar os impactos nocivos da prática da química sobre o ambiente, prescreve a eliminação do fabrico de substâncias perigosas e de processos químicos perigosos. No entanto, a perigosidade nula é um limite ideal: dada a complexidade da química e a complexidade da perigosidade química [16], a benignidade total (ausência completa de perigos) serve apenas como meta ideal, desejável mas não atingível na prática – embora deva ser perseguida, porque minimiza os perigos reais e, consequentemente, baixa os riscos das manipulações químicas, nunca poderá ser atingida [35]. Apesar desta limitação, como a QV pratica proativamente a segurança inerente prescrita pelo paradigma ecológico, pode suportar a segurança em situações variadas: facilita operações seguras, embaratece sistemas de segurança, permite simplificar a legislação sobre o controlo das substâncias químicas, *etc.*

Para tratamento cabal do tema, tendo sido consideradas as implicações dos princípios da QV para a SL, não se pode esquecer a relação no sentido inverso, já que em certos casos a segurança pode por em causa princípios. Quando não se consegue benignidade inerente, a obtenção de segurança exige frequentemente medidas protetoras dos três níveis inferiores da pirâmide da prevenção

(Figura 2), implementadas por sistemas de segurança adequados. O recurso aos sistemas de controlo de engenharia implica impactos negativos sobre o ambiente (consomem materiais e energia, podem produzir poluição e resíduos, *etc.*). Um exemplo comum é a montagem de sistemas de ventilação e hotes nos laboratórios para remover os perigos resultantes do manejo das substâncias, muito especialmente os decorrentes da toxicidade, e proteger a saúde dos utentes. O consumo energético destas instalações é elevado, pondo em causa, embora indiretamente, o “P₆ – Eficiência energética”, já que este dispêndio de energia com a segurança nunca poderá ser eliminado, pois o perigo estará sempre presente no laboratório. Por um lado, a procura de práticas de química inerentemente segura prescritas pela QV envolve experiências com maior ou menor grau de perigo, para se investigar como se pode eliminá-lo. Por outro, dado o elevado número de substâncias usadas pela química e os variados perigos potenciais destas [16], não há química *inerentemente* segura, apenas química *mais* segura.

Limitações da análise

Para concluir a discussão, apresentam-se a seguir algumas observações sobre limitações dos resultados da análise realizada. Um primeiro aspeto a salientar é que a análise das implicações dos princípios da QV na segurança foi realizada um a um, isto é, de modo simplista. Esta forma de realizar a discussão é uma mera conveniência operativa que não deve ser extrapolada para a utilização dos princípios nos casos reais. Estes devem ser sempre usados em conjunto, com postura holística, para otimizar a sua aplicação [32] – ou, se aplicados individualmente, todo o conjunto deve ser percorrido em iterações sucessivas, de modo a verificar que, por exemplo quando se otimiza a verdura de uma síntese, o melhor cumprimento de um dos princípios não tem efeitos colaterais perniciosos nos outros, implicando uma diminuição da verdura global [22]. Esta situação de “falsa QV”, infelizmente vulgar, resulta do uso entusiasta dos princípios de modo simplista – e impróprio [32]. Como metodologia genérica, escolher seletivamente um princípio para aplicar numa dada situação, sem atender aos outros, é um procedimento perigoso, também porque a hierarquia de importância dos princípios depende do contexto, variando de caso para caso; e, em certas situações, pode até nem ser inequivocamente definida, já que os princípios não são ortogonais e envolvem interações cruzadas [32]. Este aspeto ficou omissso na formulação dos Doze Princípios [20], o que sugere que o seu estabelecimento foi realizado com uma atitude reducionista, em que se ignoraram as suas interrelações e natureza sistémica. Só cerca de dez anos depois da sua apresentação os seus autores referiram que os Doze Princípios deviam ser usados como um “sistema coesivo” [48,49].

A presente discussão mostrou diversos casos em que se manifestam interrelações que potenciam a segurança por acoplamento, apresentadas em conjunto na Figura 4. A figura mostra que “P₁ – Prevenção de resíduos” e “P₆ – Planificação para a eficiência energética” devem parte do seu papel de suporte a “empurrões” de outros princípios, que ocorrem por via quer da matéria quer da energia.



Figura 4 – Interações entre princípios da QV encontradas na análise da SL.

Um segundo ponto a enfatizar resulta de os princípios, quer os primeiros quer os segundos, não serem suficientes para garantir a conceção de vias de síntese verdes e uma atividade industrial benigna, quer porque ignoram as limitações da Segunda Lei da Termodinâmica [35], quer porque não contemplam numerosos fatores tecnológicos fora do domínio da química, bem como os fatores económicos envolvidos nas atividades industriais. Por isso, embora suportem a segurança, quer a industrial quer a laboratorial, não são suficientes para a concretizar, o que resulta da complexidade múltipla que esta envolve, com sinergias entre as várias complexidades da própria química [50] e dos seus riscos (complexidade dos perigos potenciais das

substâncias químicas e complexidade das exposições a elas) [16]; bem como de sinergias provenientes de outras complexidades quando, ao implementar a QV, se tem de lidar com a complexidade dos impactos dos produtos químicos no ambiente [51]. A Figura 5 procura resumir o acoplamento destas diversas sinergias de complexidades dos sistemas em jogo na segurança da Química [16,51], o qual gera complexidade sistémica adicional – uma situação de “supercomplexidade”. A multiplicidade de sistemas complexos intervenientes na segurança química, alguns dos quais incorporam processos caóticos (explosões, incêndios, etc.), exige que na prática desta os químicos assumam postura sistémica, em paralelo com a postura reducionista do racionalismo cartesiano em que são formados, o que constitui uma barreira à reformatação do ensino e prática da SL (e da QV).

Finalmente, um terceiro item interessante: a discussão realizada permitiu sentir melhor algumas das limitações dos Primeiros Doze Princípios, um tema que tem sido discutido [33,52–54], evidenciando, em especial, a sua excessiva focagem nos resíduos. Quando se considera que um dos objetivos da QV é justamente eliminar os resíduos, um enfoque predominante nestes pode sugerir uma certa periclitância dos princípios – irão sendo “esvaziados” com o progresso da QV! No entanto, como já referido, este objetivo é um ideal não concretizável em pleno, pelo que não é de esperar a “morte dos princípios”! Na realidade, o desenvolvimento da QV requer muitos outros saberes [55] não contemplados nos princípios para se conseguir a diminuição dos impactos ambientais deletérios das substâncias químicas e vias de síntese. Desta incompletude de cobertura resultam variadas limitações dos princípios, pelo que, dada

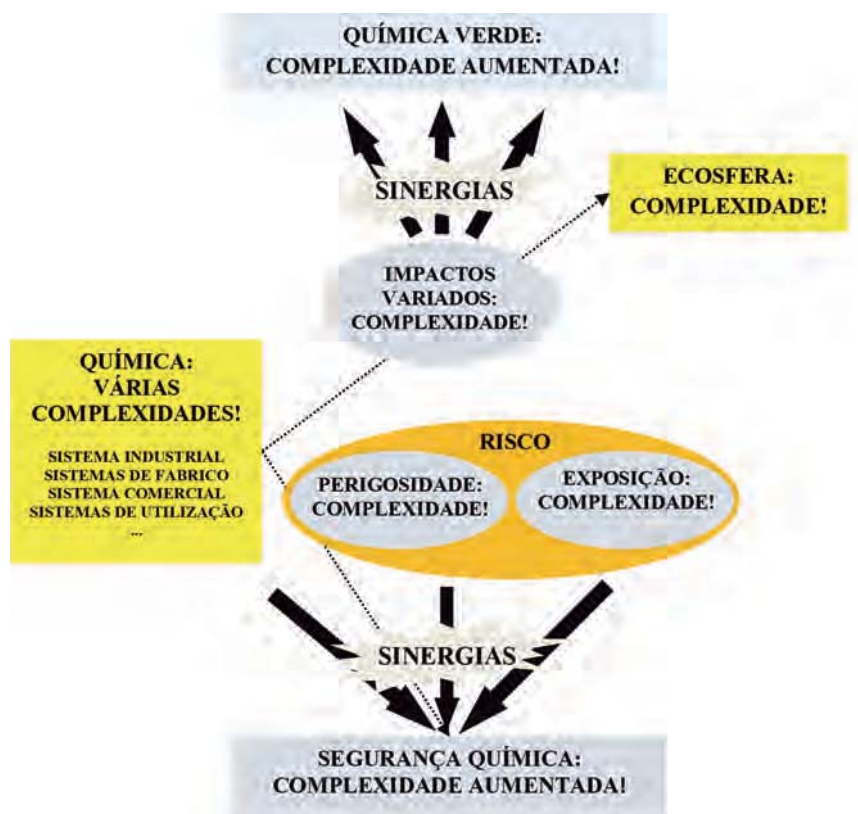


Figura 5 – Sinergias diversas aumentam a complexidade da QV e da segurança química/laboratorial.

a sua crescente utilização no ensino da química e menção em artigos de investigação sobre síntese, é desejável que se passe a incluir na aprendizagem da QV a abordagem das suas limitações e omissões, e não só da sua utilidade. Esta incompletude foi exemplificada na presente análise quando se verificou que as relações QV–SL evidenciadas a partir dos princípios privilegiam a via da toxicidade das substâncias, embora aparentemente os acidentes mais frequentes estejam associados aos perigos físicos [56].

5. Conclusões

Presentemente, em face da continuação da ocorrência de acidentes no laboratório, é importante fazer avançar o ensino da SL, incorporando uma mudança de estilo que possibilite a aquisição pelos alunos de um cultura de segurança [8]. Neste contexto, a análise do entrosamento das relações da QV com a segurança por meio da discussão dos princípios poderá dar uma contribuição para essa cultura. A consideração das referidas relações para os Primeiros Doze Princípios [20], vulgarmente usados no ensino, permitirá abordar o tema QV–SL nos primeiros anos dos cursos universitários e até no ensino secundário avançado. Quanto ao envolvimento dos Segundos Doze Princípios [31], só parece adequado para o ensino superior quando os alunos tiverem já experiência laboratorial de síntese, mas deverá ser feita em situações bem contextualizadas, por exemplo por meio de casos de estudo. Esta diferença é uma consequência de estes últimos se referirem a aspetos mais concretos de implementação da química, tendo alcances mais sensíveis à natureza da situação em jogo, enquanto os primeiros são prescrições simples e intuitivas, de alcance mais genérico. Em qualquer dos casos, as abordagens devem enfatizar as limitações dos princípios e a necessidade da mudança de atitude mental, do reducionismo cartesiano para o pensamento sistémico, requerida para tratar cabalmente a segurança química em geral, e em particular a SL, dadas as múltiplas complexidades destas.

Notas e referências

O acesso à informação disponibilizada *online* foi verificado na data de submissão.

- [1] N.D. Anastas, J.C. Warner, *Chem. Health Saf.* **12**(2) (2005) 9–13.
- [2] J.C. Hughes, D. LeGrande, J. Zimmerman, M. Wilson, S. Beard, *New Solutions* **19** (2009) 239–253.
- [3] S. Bradley, *J. Chem. Health Saf.* **18**(4) (2011) 4–10.
- [4] D. Mooney, *Chem. Health Saf.* **11**(1) (2004) 24–28.
- [5] P.A. Schulte, L.T. McKernan, D.S. Heidel, A.H. Okun, G.S. Dotson, T.J. Lentz, C.L. Geraci, P. Heckel, C.M. Branche, *Environ. Health* **12** (2013) 31.
- [6] J.N. Kemsley, *C&EN* **87**(19) (2009) 7.
- [7] J.N. Kemsley, *C&EN* **87**(31) (2009) 29–34.
- [8] ACS Committee on Chemical Safety, “Creating Safety Cultures in Academic Institutions”, 2012.
- [9] ACS Committee on Professional Training, “ACS Guidelines and Evaluation Procedures for Bachelor’s Degree Programs”, 2015.
- [10] ACS Committee on Chemical Safety, “Safety in academic chemistry laboratories – Best practices for first- and second-year university students”, 8.^a ed., 2017.
- [11] H.J. Elston, *J. Chem. Health Saf.* **24**(2) (2017) 1.
- [12] B.L. Benderly, *Science News*, 2017.10.04, acessível em <http://www.sciencemag.org/careers/2017/10/cautious-optimism-society-names-lab-safety-core-value>
- [13] ACS, “Strategic plan for 2017 and beyond”, s/ data, acessível em <http://strategy.acs.org/includes/sp17.pdf>
- [14] M. Gmurczyk, *Green Chemistry: The Nexus Blog*, 2017.10.18, acessível em <https://communities.acs.org/community/science/sustainability/green-chemistry-nexus-blog/blog/2017/10/18/culture-of-safety-and-green-chemistry-is-there-a-connection>
- [15] Embora o objetivo do artigo pudesse ser mais amplo, se focado em laboratórios mais sustentáveis, restringiu-se o tema apenas à segurança, por limitações de espaço.
- [16] A.A.S.C. Machado, *Rev. Bras. Ens. Quím.* **11** (2016) 93–108.
- [17] A.A.S.C. Machado, As potencialidades da química verde para o ensino da segurança laboratorial, Conferência Plenária, XVIII Encontro Nacional de Ensino de Química, Florianópolis, Brasil, 2016
- [18] R.C.C. Duarte, M.G.T.C. Ribeiro, A.A.S.C. Machado, *J. Chem. Ed.* **94** (2017) 1255–1264.
- [19] J.R.M. Pinto, M.G.T.C. Ribeiro, A.A.S.C. Machado, *QUÍMICA – Bol. SPQ* **41** (2017) 175–186.
- [20] P.T. Anastas, J.C. Warner, “Green Chemistry – Theory and practice” Oxford University Press, 1998.
- [21] A.A.S.C. Machado, *Quim. Nova* **34** (2011) 535–543.
- [22] Os seguintes artigos proporcionam informação, em primeira mão, sobre o “nascimento” da QV: P.T. Anastas, *Benign by Design Chemistry*, in P.T. Anastas, C.A. Farris (eds), “Benign by Design – Alternative Synthetic Design for Pollution”, *ACS Symp. Series* **577** (1994), Cap. 1, p. 2–22; P.T. Anastas, *Green Chemistry: An Overview*, in P.T. Anastas, C.A. Williamson CA (eds), “Green Chemistry – Designing Chemistry for the Environment”, *ACS Symp. Series*, **626** (1996), Cap. 1, p. 1–17.
- [23] U.S. Government, “Pollution Prevention Act of 1990”, 42 USC 13101-13109 (1990).
- [24] R.L. Garret, *Pollution prevention, Green Chemistry, and the design of safer chemicals*, in C.S. DeVitto, R.L. Garrett (eds), “Designing safer chemicals – Green Chemistry for pollution prevention”, *ACS Symp. Series* **640** (1996), Cap. 1, p. 2–15.
- [25] Em língua portuguesa a mesma palavra “perigo” é vulgarmente usada sem distinguir os dois tipos de perigo, o que pode originar confusões. Isto não sucede em língua inglesa, que usa vocábulos diferentes para os dois casos: hazard (perigo potencial) e danger (perigo real). A diferença entre os dois conceitos pode ser explicada incisivamente em linguagem comum: o perigo potencial existe “escondido, sempre à espreita” de se poder manifestar como perigo real.
- [26] M. Poliakoff, J.M. Fitzpatrick, T.R. Farren, P.T. Anastas, *Science* **297** (2002) 807–810.
- [27] J. Thornton, *Int. J. Occup. Environ. Health* **6** (2000) 318–330.
- [28] J. Thornton, *Pure Appl. Chem.* **73** (2001) 1231–1236.
- [29] The National Institute for Occupational Safety and Health (NIOSH), “Hierarchy of Controls”, acessível em <https://www.cdc.gov/niosh/topics/hierarchy/>.
- [30] Esta hierarquização tem semelhanças com a da prevenção de resíduos, discutida no início desta seção.
- [31] N. Winterton, *Green Chem.* **3** (2001) G73–75.
- [32] A.A.S.C. Machado, *Quím. Nova* **35** (2012) 1250–1259.

- [33] N. Winterton, "Chemistry for sustainable technologies", RSC Publishing, 2011.
- [34] Em face da complexidade da química e dos seus resíduos, esta ideia é otimista, sugerindo uma certa autocomplacência.
- [35] A Segunda Lei da Termodinâmica impõe que a prática da química provoque sempre a formação de resíduos. Assim, a prevenção absoluta de resíduos, vulgarmente chamada "meta zero", é um ideal sem suporte termodinâmico, o que implica limitações no P_1 [C.A. Marques, A.A.S.C. Machado, *Found. Chem.* **16** (2014) 125–147].
- [36] B.M. Trost, *Science* **254** (1991) 1471–1477.
- [37] A métrica Economia Atômica é a percentagem de massa de átomos dos reagentes incorporados no produto, calculada a partir de equação estequiométrica. Esta é uma métrica básica para avaliar a eficiência da reação, mas não capta todas as facetas em jogo, o que exige o uso paralelo de várias métricas [A.A.S.C. Machado, *Quim. Nova* **37** (2014) 1094–1109].
- [38] US Department of Energy (US DoE), "Energy and Environmental Profile of the US Chemical Industry", 2000, acessível em <http://eeindom1.ee.doe.gov/oit/oitcatalog2.nsf/ShowData?OpenAgent&Top=Program&Mid=Chemicals&Low=Energy+and+Environmental+Profile>.
- [39] G. Wernet, C. Mutel, S. Hellweg, K. Hungerbühler, *J. Ind. Ecol.* **15** (2011) 96–107.
- [40] S. Kim, M. Overcash, *J. Chem. Technol. Biotechnol.* **78** (2003) 995–1005.
- [41] W.H. Glaze, *Environ. Sc. Techn.* **34** (2000) 449A.
- [42] R.H. Hill, *J. Chem. Health Saf.* **14**(3) (2007) 14–19.
- [43] D.A. Nelson, *Chem. Health Saf.* **6**(5) (1999) 43–48.
- [44] O termo *utilidades*, de origem industrial, raramente utilizado nos laboratórios académicos, engloba a água (usada em arrefecimento, lavagem, etc.), a energia (eletricidade, gás, etc.), enfim os ingredientes auxiliares essenciais para a implementação das reações químicas, seja no laboratório ou na indústria.
- [45] M. Sarquis, *Chem. Health Saf.* **10**(2) (2003) 10–12.
- [46] R.H. Hill Jr., D.A. Nelson, *J. Chem. Health Saf.* **12**(6) (2005) 19–23.
- [47] M.G.T.C. Ribeiro, "Introdução do Ensino da Química Verde, como Suporte da Sustentabilidade, no Ensino Secundário", Programa Escolher Ciência – Ciência Viva, PEC 123, 2013–2014, acessível em http://educa.fc.up.pt/projeto_pagina.php?id_projecto=18
- [48] J. Warner, *Green Chem. Lett. Rev.* **1** (2007) 1–2.
- [49] P. Anastas, *Green Chem. Lett. Rev.* **1** (2007) 3–4.
- [50] A.A.S.C. Machado, *Holistic Green Chemistry metrics for use in teaching laboratories*, in V.G. Zuin, L. Mammino (Eds.), "Worldwide Trends in Green Chemistry Education", RSC Publishing, 2015, Cap. 8, p. 111–136.
- [51] A.A.S.C. Machado, Green Chemistry Education: Towards a Systems Approach, 4th International IUPAC Conference on Green Chemistry, Foz do Iguaçu, Brasil, 2012, Conferência Plenária.
- [52] C. Jiménez-González, D.J.C. Constable, "Greening Chemistry and Engineering – A Practical Design Approach", Wiley, 2011, Cap. 2, p. 17–39.
- [53] J. Clark, *Env. Sci. Eng. Mag.* **25**(3) (2012) 6–7.
- [54] N. Winterton, *Clean Techn. Environ. Policy* **18** (2016) 991–1001.
- [55] Em particular, conhecimentos que têm vindo desde há muito a ser progressivamente adquiridos pelos químicos industriais e engenheiros químicos, mas não só, por exemplo também conhecimentos no campo da toxicologia.
- [56] No entanto, esta afirmação merece uma nota de cautela, porque acidentes como incêndios e explosões têm impactos imediatos, enquanto as exposições a substâncias tóxicas podem ter efeitos diferidos no tempo, cuja ligação à exposição nem sempre é de identificação fácil.



SOCIEDADE
PORTUGUESA
DE QUÍMICA

Submit to your society's journals

www.chempubsoc.eu



