

Avaliação das Substâncias Envolvidas em Sínteses de Complexos Metálicos no Contexto Laboratorial da Graduação em Química no Brasil

Analysis of substances involved in the synthesis of metallic complexes in the laboratory context of courses in chemistry in Brazil

Lucéli Roloff,^a  Maria G. T. C. Ribeiro,^b  Fauze J. Anaissi ^{a,*} 

^a Universidade Estadual do Centro Oeste, Departamento de Química, Alameda Élio Antonio Dalla Vecchia 838, CEP 85040-167, Guarapuava-PR, Brasil

^b Universidade do Porto, Faculdade de Ciências, Departamento de Química e Bioquímica, LAQV/REQUINTE, Rua do Campo Alegre 687, 4169-007, Porto, Portugal

*E-mail: anaissi@unicentro.br

Recebido em: 26 de Junho de 2022

Aceito em: 07 de Novembro de 2022

Publicado online: 23 de Novembro de 2022

The synthesis of transition metal complexes stands out because they occur most of the time in an aqueous medium. However, the use of ligands and some toxic reagents cause hazardous waste. This article reports an analysis of the hazards involved in available protocols for experiments on the synthesis of coordination compounds, proposed in books and protocols used in teaching laboratories of higher education courses in chemistry in Brazil, using the SHE tool (abbreviation for safety, human health, and environment). For this analysis were considered all substances involved in the synthesis, whether stoichiometric reagents, catalysts, solvents, and other auxiliary substances, products, co-products, and residues. The results of the analysis indicated that in all syntheses there was at least one high physical (S) and/or human health (H) hazard. Including the SHE tool in the educational laboratory can provide students with an opportunity to work with varied information about the hazards of chemical substances, contributing to the growth of a safety culture.

Keywords: Syntheses of coordination compounds; laboratory safety improvement; SHE tool; green chemistry education

1. Introdução

A segurança no laboratório (SL) é um tema que foi adquirindo importância crescente nos últimos dez anos. Vários pesquisadores e sociedades de química¹⁻⁷ defendem a importância da aquisição pelos licenciados e bacharelados em química de uma cultura de segurança que lhes seja útil ao longo da vida profissional. Contudo, embora grande parte da comunidade científica se preocupe com a cultura de segurança, muito pouco desse interesse e motivação alcançou a experiência nos laboratórios de ensino dos cursos superiores de química. A maioria dos experimentos segue um roteiro determinado e concentra-se no treino direto de como lidar com os perigos potenciais das técnicas ensinadas e trabalhos realizados, não dando relevância a uma análise detalhada dos perigos de cada uma das substâncias envolvidas nas experiências.⁸ Em particular, os experimentos de síntese de complexos contêm sugestões de atividades laboratoriais que envolvem o manuseio e utilização de reagentes estequiométricos, substâncias auxiliares e solventes com segurança problemática, o que mereceu a sua avaliação.

O trabalho laboratorial oferece uma oportunidade para introduzir os estudantes a uma educação em segurança química, através da utilização de materiais e métodos inerentemente mais seguros para a saúde humana e o meio ambiente, em comparação com outros métodos tradicionais.^{9,10} Por exemplo, Josephson¹¹ propôs a substituição do tolueno (que apresenta vários perigos elevados para a saúde, para o ambiente e risco de acidente químico) pelo glicerol (que não apresenta perigos) na síntese da lidocaína. Outros autores têm reportado experiências de sínteses sem solventes¹²⁻¹⁴ ou em meio aquoso¹⁵, a substituição de solventes tóxicos por outros menos tóxicos¹⁶⁻¹⁸ de modo a conseguir processos de síntese mais seguros, além da realização de sínteses em microescala¹⁹ que diminui a exposição dos estudantes aos perigos das substâncias, contribuindo para uma cultura de segurança.

Este artigo tem por objetivo principal identificar sínteses de complexos inorgânicos que envolvam perigos elevados, para serem realizadas em laboratórios de ensino, utilizando a ferramenta SHE^{20,21} (da abreviatura do inglês: *Safety, Human Health and Environment*). Para essa análise foram consideradas todas as substâncias envolvidas nas sínteses, sejam reagentes estequiométricos, catalisadores, solventes e outros reagentes auxiliares, produto, coprodutos e resíduos. Além disso, espera-se que este artigo possa promover a utilização da ferramenta SHE

(desenvolvida no grupo de pesquisa LAQV-Requimte²²), apresentando uma proposta para eventualmente ser utilizada no ensino de Química, em aulas experimentais do ensino superior, no quadro do desenvolvimento de uma nova pedagogia da segurança.

2. Metodologia

A seleção das sínteses teve por base uma pesquisa bibliográfica em um livro de Química Inorgânica Experimental e em páginas de universidades brasileiras com protocolos experimentais referentes a sínteses de complexos.²³⁻²⁵ Desta pesquisa foram selecionadas todas as sínteses de complexos encontradas, vinte e duas sínteses (Tabela 1), sendo que para uma síntese foi encontrado dois protocolos, totalizando vinte e três protocolos.

Na Tabela 1 apresenta-se o nome do complexo, a fórmula, o número de registro CAS do complexo (quando

disponível) e quais os reagentes estequiométricos, solventes e outros reagentes auxiliares usados, bem como a referência de onde o protocolo foi retirado. Para a síntese de um mesmo complexo, considerou-se que os protocolos eram diferentes quando: (i) a equação química que representava a reação era diferente; (ii) para a mesma reação, com a mesma equação química, variavam as proporções das substâncias utilizadas; (iii) mudavam os solventes e/ou as substâncias auxiliares usadas; (iv) existiam procedimentos diferentes, como a realização ou não de aquecimento, banho de gelo, etc; (v) eram realizadas técnicas diferentes, como filtrações, entre outras; (vi) eram realizadas técnicas iguais mas seguindo uma ordem diferente e/ou (vii) mudavam os tempos e/ou a temperatura de aquecimento. Para todas as sínteses foram considerados resíduos todas as substâncias (reagentes estequiométricos utilizados em excesso bem como aqueles que não reagiram, coprodutos formados, solventes e reagentes auxiliares utilizados) separadas do produto na fase de isolamento.

Tabela 1. Resumo dos protocolos das sínteses avaliadas

Complexo	Reagentes estequiométricos	Reagentes auxiliares		Ref.
		Solventes	Outras substâncias	
Diacetilatonatoxovanádio(IV) [VO(acac) ₂] (CAS Nº 3153-26-2)	Acetilacetona Ácido sulfúrico Carbonato de sódio Etanol Metavanadato de amônio	Água Etanol	-	23
Bis(dietilditiocarbamato)níquel(II) [Ni{(S ₂ CN(C ₂ H ₅) ₂) ₂ }] (CAS Nº 14267-17-5)	Cloreto de níquel hexa-hidratado Dietilditiocarbamato de sódio tri-hidratado	Acetona Água Etanol	-	23
Bis(dietilditiocarbamato)zinco(II) [Zn{(S ₂ CN(C ₂ H ₅) ₂) ₂ }] (CAS Nº 14324-55-1)	Cloreto de zinco Dietilditiocarbamato de sódio tri-hidratado	Acetona Água	-	23
Disacarinatocobalto(II) [Co(C ₇ H ₄ SO ₃ N) ₂] ^{SCAS}	Cloreto de cobalto(II) hexa-hidratado Sacarina sódica di-hidratada	Água	-	25
Disacarinatocobre(II) [Cu(C ₇ H ₄ SO ₃ N) ₂] ^{SCAS}	Sulfato de cobre(II) penta-hidratado Sacarina sódica di-hidratada	Água	-	25
<i>Cis</i> -diglicinatocobre(II) <i>cis</i> -[Cu(C ₂ H ₄ NO ₂) ₂] (CAS Nº 13479-54-4)	Acetato de cobre(II) mono-hidratado Glicina	Água Etanol	-	23 e 25
<i>Cis</i> -diaquadioxalatocromato(III) de potássio di-hidratado <i>cis</i> -K[Cr(C ₂ O ₄) ₂ (H ₂ O) ₂].2H ₂ O ^{SCAS}	Dicromato de potássio Ácido oxálico di-hidratado	Água Etanol	-	23
<i>Cis</i> -triglicinatocromo(III) <i>Cis</i> -[Cr(C ₂ H ₄ NO ₂) ₃] ^{SCAS}	Cloreto de cromo(III) hexa-hidratado Glicina	Água Etanol	Hidróxido de sódio	25
Cloreto de hexaureiacromo(III) [Cr(CH ₄ N ₂ O) ₆]Cl ₃ (CAS Nº 14023-01-9)	Cloreto de cromo III hexa-hidratado Ureia	Água	Ácido clorídrico concentrado	23
Cloreto de pentaminclorocobalto(III) [Co(NH ₃) ₅ Cl]Cl ₂ (CAS Nº 13859-51-3)	Hidróxido de amônio 10% Carbonato de amônio Cloreto de amônio Cloreto de cobalto(II) hexa-hidratado Oxigênio	Água Etanol	Ácido clorídrico concentrado	25
Diaquafatoxovanádio(IV) [VO(PO ₄)(H ₂ O) ₂] ^{SCAS}	Ácido fosfórico Água Óxido de vanádio	Acetona Água	Ácido nítrico	25

Tabela 1. Resumo dos protocolos das sínteses avaliadas (cont.)

Complexo	Reagentes estequiométricos	Reagentes auxiliares		Ref.	
		Solventes	Outras substâncias		
Diclorobis(dimetil)sulfoxidocobre(II) [CuCl ₂ ·2(CH ₃) ₂ SO] (CAS N° 14215-41-9)	Cloreto de cobre(II) anidro Dimetilsulfóxido	Etanol	-	25	
Dioxalatocuprato(II) de potássio di-hidratado K ₂ [Cu(C ₂ O ₄) ₂]·2H ₂ O ^{SCAS}	Oxalato de potássio mono-hidratado Sulfato de cobre(II) penta-hidratado	Água	-	24	
Iodeto de hexaureiatitânio(III) [Ti(CH ₄ N ₂ O) ₆]I ₃ ^{SCAS}	Cloreto de titânio(III) Iodeto de potássio Ureia (excesso)	Água	-	23	
Oxalato de ferro(II) di-hidratado [Fe(C ₂ O ₄) ₂]·2H ₂ O (CAS N° 6047-25-2)	Ácido oxálico di-hidratado Ácido sulfúrico Sulfato de amônio e ferro(II) hexa-hidratado	Acetona Água	-	23	
(SP-4)-dianilínio tetraclorocuprato(II) [CuCl ₄ (C ₆ H ₅ NH ₂) ₂] ^{SCAS}	Cloreto de anilínio Cloreto de cobre(II) di-hidratado	Água Éter etílico	Carvão ativo	23	
Sulfato de tetramincobre(II) mono-hidratado [Cu(NH ₃) ₄]SO ₄ ·H ₂ O (CAS N°10380-29-7)	Hidróxido de amônio 25% Sulfato de cobre(II) penta-hidratado	Água Hidróxido de amônio 25% Etanol	-	23	
Tetraoxomanganato(VI) de potássio K ₂ MnO ₄ (CAS N° 10294-64-1)	Hidróxido de potássio Permanganato de potássio	Água	-	23	
<i>Trans</i> -diclorobis(etilenodiamino) cobalto(III) di-hidratado <i>trans</i> -[CoCl ₂ (en) ₂]·2H ₂ O ^{SCAS}	Ácido clorídrico Cloreto de cobalto(II) hexa-hidratado Etilenodiamina Peróxido de hidrogênio	Água Etanol Éter etílico	-	23	
Trioxalatocromato(III) de potássio tri-hidratado K ₃ [Cr(C ₂ O ₄) ₃]·3H ₂ O (CAS N°15275-09-9)	A	Ácido oxálico Dicromato de potássio Oxalato de potássio mono-hidratado	Água	-	24
	B	Ácido oxálico di-hidratado Dicromato de potássio Oxalato de potássio mono-hidratado	Água Etanol	-	23
Trioxalatoferrato(III) de potássio tri-hidratado K ₃ [Fe(C ₂ O ₄) ₃]·3H ₂ O (CAS N° 5936-11-8)	Ácido oxálico di-hidratado Oxalato de ferro(II) di-hidratado Oxalato de potássio mono-hidratado Peróxido de hidrogênio	Água Etanol	-	23	
Triacetilacetatonatocromo(III) [Cr(acac) ₃] (CAS N° 21679-31-2)	Acetilacetona (excesso) Cloreto de crômio hexa-hidratado	Água	Ureia	25	

^aSCAS - complexo sem indicação de CAS.

2.1. A ferramenta SHE

A Ferramenta SHE, da abreviatura do inglês: *Safety, Human Health and Environment*, fornece informações sobre os perigos potenciais intrínsecos das substâncias químicas que podem ser classificados em três tipos: perigos físicos, relativos à segurança física (incêndio, explosão, etc.); perigos para a saúde humana (corrosão de tecidos e órgãos, intoxicações de variados tipos, etc.); e perigos para o ambiente (ecotoxicidades variadas, e perigos de natureza global, como por exemplo, as contaminações da atmosfera que provocam a degradação da camada de ozônio e a intensificação do efeito estufa).²⁶

A ferramenta SHE pode ser usada para avaliar a

periculosidade de uma substância, de uma síntese ou de uma atividade laboratorial que não implique uma síntese. Para isso começa por consultar-se as fichas de dados de segurança das substâncias (SDS), segundo o Sistema Global Harmonizado de Classificação e Rotulagem de Produtos Químicos (GHS)²⁷⁻²⁸, as quais podem ser obtidas nas páginas web de fornecedores de produtos químicos para laboratório. Nas SDS consulta-se, para cada substância, informação sobre os perigos SHE, através das respectivas advertências de perigo. As advertências de perigo, sinalizadas com um código de perigo (composto pela letra H ou EUH seguido de três algarismos), são usadas para pontuar a periculosidade, de 0 (benignidade máxima) a 2 (periculosidade máxima). Na seção 1 do Material Suplementar inclui-se uma figura

(Figura S1), com as pontuações para classificar os perigos de cada substância na ferramenta SHE e onde as diferentes categorias de perigos SHE são apresentadas com diferentes cores de fundo, bem como uma tabela (Figura S2) com as pontuações de perigos que não seguem a regra geral. Com base no conjunto das pontuações individuais das advertências de perigo de cada categoria (perigos físicos, perigos para a saúde humana e perigos para o ambiente) atribui-se a cada uma destas categorias, como pontuação final, a respectiva pontuação máxima para cada categoria. Estas três pontuações máximas das advertências de perigos físicos (S), para a saúde humana (H) e para o ambiente (E) são usadas para a construção, de um gráfico radial triangular (triângulo SHE, TSHE).²⁹ A pontuação de cada vértice do TSHE indica o nível da periculosidade física (vértice S), para a saúde humana (vértice H) e para o ambiente (vértice E). O TSHE sumariza graficamente a periculosidade global da substância. Paralelamente, as pontuações de advertências de perigo são representadas num gráfico de barras (espectro de perigos potenciais, EPP), que dá uma informação detalhada sobre os diversos perigos de cada substância. Os TSHE e EPP podem ser obtidos automaticamente em planilha Excel³⁰ bastando introduzir os códigos dos perigos.

No caso de uma síntese ou de uma atividade laboratorial é necessário considerar o conjunto de todas as substâncias envolvidas na síntese ou na atividade laboratorial para obter a periculosidade global da síntese ou da atividade laboratorial; neste caso, os TSH e EPP podem ser obtidos automaticamente em planilha Excel³¹ bastando introduzir todas as substâncias envolvidas na síntese, ou atividade experimental que não envolva síntese, e os respectivos códigos de perigos.

2.2. Avaliação da periculosidade das substâncias

Para as sínteses selecionadas foi utilizada a ferramenta SHE na avaliação da periculosidade de todas as substâncias envolvidas. A avaliação foi feita para os reagentes estequiométricos, catalisadores, solventes e outros reagentes auxiliares, produto, coprodutos e resíduos. Além da

avaliação utilizando a ferramenta SHE, também foi feita uma avaliação dos perigos dos solventes utilizando o guia GlaxoSmithKline (GSK)³² que avalia os solventes em termos de verdura química.

2.3. Avaliação da periculosidade das sínteses

Para cada síntese são consideradas todas as substâncias envolvidas nas sínteses, reagentes estequiométricos, reagentes auxiliares, solventes, produto e coprodutos, sendo obtido o TSHE e o EPP para a síntese.

3. Resultados e Discussão

3.1. Avaliação dos perigos envolvidos nas sínteses selecionadas

A avaliação dos perigos globais das sínteses selecionadas foi realizada com a ferramenta SHE, através do TSHE e do EPP e dos códigos e respetivas advertências de perigo para todas as substâncias envolvidas em cada síntese. Na Figura 1 apresenta-se a avaliação global da periculosidade, com a ferramenta SHE, da síntese do diacetilacetatoxovanádio(IV); avaliações SHE detalhadas das sínteses selecionadas encontram-se disponíveis online³³⁻⁵⁵, na página “Catálogo Digital de Verdura de Atividades Laboratoriais para o Ensino da QV”⁵⁶, bem como num documento⁵⁷ com as avaliações de todas as sínteses analisadas. Além destas sínteses de complexos, estão disponíveis na referência 58 outros experimentos realizados no ensino superior e no ensino médio. Na seção 2 do Material Suplementar inclui-se a análise completa da síntese do trioxalatocromato(III) de potássio tri-hidratado, síntese A (Figuras S3 e S4) e síntese B (Figuras S5 e S6).

Os resultados da avaliação (Tabela 1), com a ferramenta SHE, dos perigos envolvidos nas sínteses selecionadas são apresentados na Figura 2 e Tabela 2 que apresenta o número de perigos físicos, para a saúde e para o ambiente

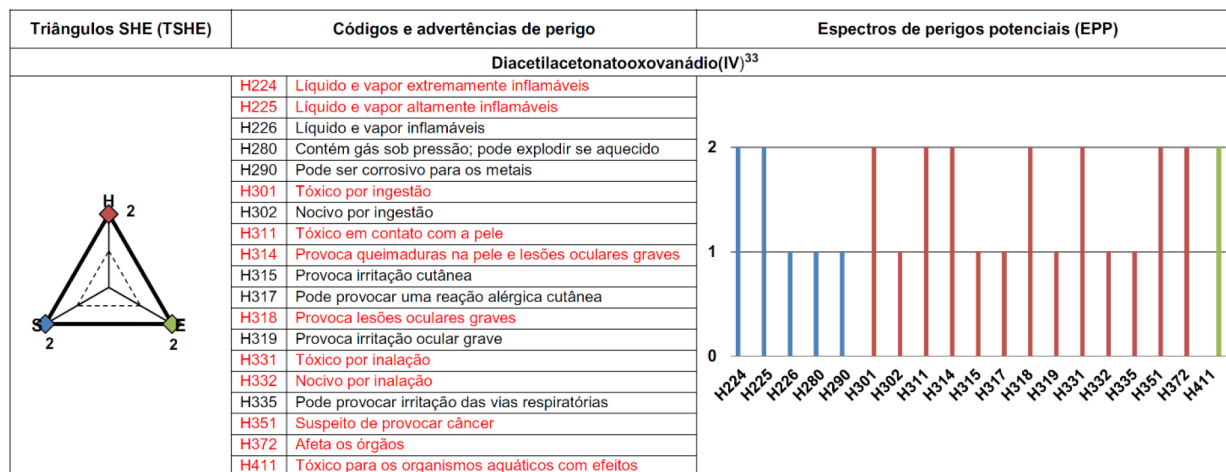


Figura 1. Resultados da avaliação global da periculosidade da síntese diacetilacetatoxovanádio(IV)³³ com a ferramenta SHE

com pontuação 3 (perigos elevados) de todas as sínteses analisadas, e a distribuição do número de perigos elevados em 15 categorias (número de perigos elevados de 0 a 14), sendo contabilizadas o número de sínteses em cada uma das categorias, nenhuma das sínteses analisadas aparece nas categorias 0, 1, 7 e 9.

Todas as sínteses analisadas apresentam perigos elevados, sendo que as sínteses do *cis*-diaquadioxalatocromato(III) de potássio di-hidratado e do trioxalatocromato(III) de potássio tri-hidratado (ambas com 14 perigos elevados) são as que

apresentam mais perigos elevados (Tabela 2 e Figura 2). As sínteses dos complexos iodeto de hexaureiatitânio(III), oxalato de ferro(II) di-hidratado e trioxalatoferrato(III) de potássio tri-hidratado (com 2 perigos elevados) são as que apresentam menos perigos elevados, das quais a sínteses do iodeto de hexaureiatitânio(III) apresenta perigos elevados para a saúde e as sínteses do oxalato de ferro(II) di-hidratado e trioxalatoferrato(III) de potássio tri-hidratado apresentam perigos elevados para a saúde e para o ambiente (Tabela 2 e Figura 2).

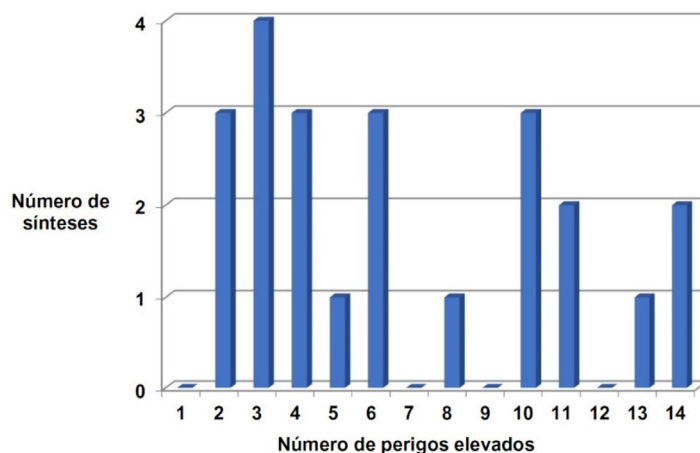


Figura 2. Número de sínteses com perigos elevados

Tabela 2. Perigos elevados apresentados pelas sínteses analisadas

Sínteses	Perigos elevados			
	Físico	Saúde	Ambiente	Total
Diacetilacetatoxovanádio(IV)	2	7	1	10
Bis(dietilditiocarbamato)níquel(II)	1	7	2	10
Bis(dietilditiocarbamato)zinco(II)	1	1	2	4
Disacarinatocobalto(II)	-	4	2	6
Disacarinatocobre(II)	-	1	2	3
<i>Cis</i> -diglicinatocobre(II)	1	1	2	4
<i>Cis</i> -diaquadioxalatocromato(III) de potássio di-hidratado	2	10	2	14
<i>Cis</i> -triglicinatocromo(III)	1	1	1	3
Cloreto de hexaureiacromo(III)	-	2	1	3
Cloreto de pentaminclorocobalto(III)	2	6	2	10
Diaquafatoxovanádio(IV)	2	5	1	8
Diclorobis(dimetil)sulfóxidocobre(II)	1	1	2	4
Dioxalatocuprato(II) de potássio di-hidratado	-	1	2	3
Iodeto de hexaureiatitânio(III)	-	2	-	2
Oxalato de ferro(II) di-hidratado	1	1	-	2
(SP-4)- dianilíniotetraclorocuprato(II)	2	7	2	11
Sulfato de tetramincobre(II) mono-hidratado	1	2	2	5
Tetraoxomanganato(VI) de potássio	2	2	2	6
<i>Trans</i> -diclorobis(etilenodiamino)cobalto(III)di-hidratado	2	7	2	11
Trioxalatocromato(III) de potássio tri-hidratado	A	1	10	13
	B	2	10	14
Trioxalatoferrato(III) de potássio tri-hidratado	1	1	-	2
Triacetilacetatoxocromo(III)	-	3	2	5

A incorporação da ferramenta SHE no ambiente de ensino pode auxiliar professores e estudantes na escolha de sínteses que apresentem menos perigos elevados, sem, contudo, comprometer a integridade dos conhecimentos de química. Por exemplo, pode ser fornecido aos estudantes um protocolo para realização do trabalho experimental de síntese no laboratório, e, após a sua realização, fornecer-lhes outros protocolos da literatura e pedir-lhes uma avaliação comparativa, com a ferramenta SHE, dos perigos das substâncias utilizadas nas sínteses. Este modo de atuação permite aos estudantes um conhecimento simples e direto dos perigos das substâncias e dos cuidados a serem tomados na manipulação das mesmas, contribuindo para uma cultura de segurança.

3.2. Avaliação dos perigos envolvidos nos solventes utilizados

Além da análise dos perigos envolvidos em cada síntese, foi feita também uma análise dos perigos apresentados pelos solventes utilizados. Na Tabela 3 são elencados os solventes usados em cada síntese, bem como o número total de solventes usados (Figura 3). A análise da Figura 3 mostra que nove sínteses utilizam só um solvente, onze utilizam dois e outras três utilizam três solventes; das nove sínteses que utilizam apenas um solvente, oito utilizam água e uma

utiliza etanol; das onze sínteses que utilizam dois solventes, em dez, um dos solventes é a água e sete sínteses utilizam água e etanol (Figura 3 e Tabela 3).

Para uma análise mais detalhada dos perigos dos solventes utilizados foi realizada a análise SHE dos solventes utilizados que se apresenta, em ordem alfabética, na Figura 4.

A análise da Figura 4 evidencia o problema da segurança dos solventes comumente utilizados na síntese de complexos; por exemplo, mesmo o etanol, apesar de não apresentar perigos elevados para a saúde humana, exige cuidado no seu manuseamento dado o elevado perigo físico. A análise mostra ainda que o solvente mais problemático, hidróxido de amônio 25%, utilizado apenas numa síntese, apresenta perigos elevados para a saúde humana e para o ambiente (nenhum roteiro propõe a sua substituição por outros menos perigosos), implicando uma gestão mais cuidadosa dos resíduos no laboratório.

Apesar da Ferramenta SHE permitir avaliar a periculosidade de todos os solventes, ela baseia-se apenas nos perigos SHE. Por isso, para uma análise mais completa, considerando outros aspectos além dos perigos SHE, foi utilizado o guia GSK³² que avalia os solventes em termos de verduza química. Na Figura 5, apresentam-se os resultados do guia da GSK para três solventes, o etanol, a acetona e o éter etílico, envolvidos nas sínteses analisadas.

Tabela 3. Relação das sínteses e dos solventes utilizados em cada uma

Sínteses	Acetona	Água	Etanol	Éter etílico	Hidróxido de Amônio 25%	Total
Diacetilacetatoxovanádio(IV)		x	x			2
Bis(dietilditiocarbamato)níquel(II)	x	x	x			3
Bis(dietilditiocarbamato)zinco(II)	x	x				2
Disacarinatocobalto(II)		x				1
Disacarinatocobre(II)		x				1
Cis-diglicinatocobre(II)		x	x			2
Cis-diaquadioxalatocromato(III) de potássio di-hidratado		x	x			2
Cis-triglicinatocromo(III)		x	x			2
Cloreto de hexaureiacromo(III)		x				1
Cloreto de pentaminclorocobalto(III)		x	x			2
Diaquafosfatoxovanádio(IV)	x	x				2
Diclorobis(dimetil)sulfóxidocobre(II)			x			1
Dioxalatocuprato(II) de potássio di-hidratado		x				1
Iodeto de hexaureiatitânio(III)		x				1
Oxalato de ferro(II) di-hidratado	x	x				2
(SP-4)- dianilíniotetraclorocuprato(II)			x	x		2
Sulfato de tetramincobre(II) mono-hidratado		x	x		x	3
Tetraoxomanganato(VI) de potássio		x				1
Trans-diclorobis(etilenodiamino)cobalto(III)		x	x	x		3
Trioxalatocromato(III) de potássio tri-hidratado	A	x				1
	B	x	x			2
Trioxalatoferrato(III) de potássio tri-hidratado		x	x			2
Triacetilacetatonocromo(III)		x				1

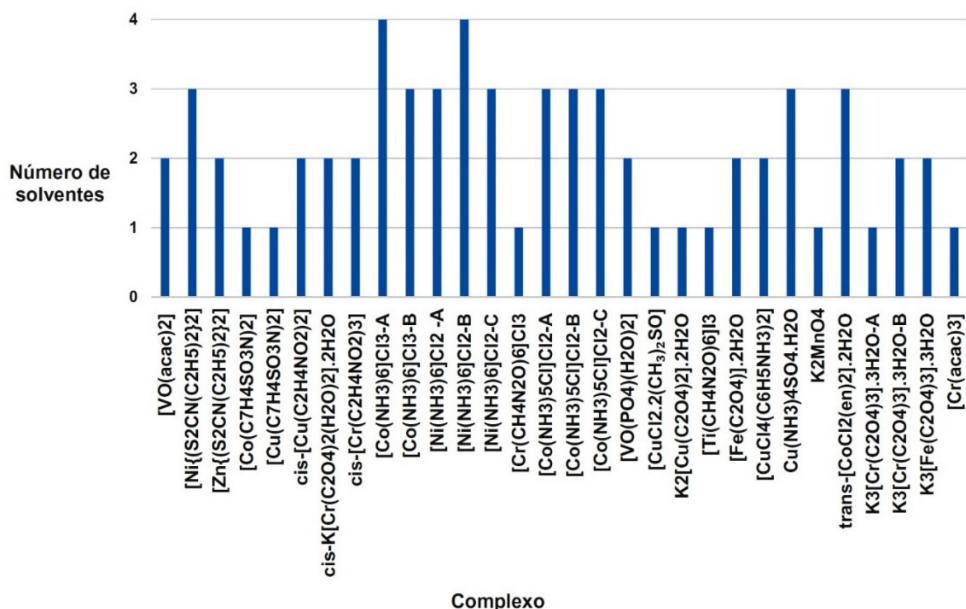


Figura 3. Número de solventes utilizados em cada síntese, água incluída

Triângulos SHE (TSHE)	Códigos e advertências de perigo	Espectros de perigos potenciais (EPP)	
Acetona			
	H225	Líquido e vapor altamente inflamáveis	
	H319	Provoca irritação ocular grave	
	H336	Pode provocar sonolência ou vertigens	
Etanol			
	H225	Líquido e vapor altamente inflamáveis	
	H319	Provoca irritação ocular grave	
Éter etílico			
	H224	Líquido e vapor extremamente inflamáveis	
	H302	Nocivo por ingestão	
	H336	Pode provocar sonolência ou vertigens	
Hidróxido de amônio			
	H290	Pode ser corrosivo para os metais	
	H302	Nocivo por ingestão	
	H314	Provoca queimaduras na pele e lesões oculares graves	
	H318	Provoca lesões oculares graves	
	H335	Pode provocar irritação das vias respiratórias	
	H400	Muito tóxico para os organismos aquáticos	
	H411	Tóxico para os organismos aquáticos com efeitos duradouros	

Figura 4. Análise SHE dos solventes envolvidos nas sínteses apresentadas na Tabela 1 que apresentam perigos, ■ - perigos físicos; ■ - perigos para a saúde; ■ - perigos para o ambiente; em vermelho as advertências de perigo com pontuação máxima

Solventes	Cor Compósita	Ponto de ebulição /°C	Resíduos				Ambiente		Saúde humana		Segurança		Análise do ciclo de vida
			Incineração	Reciclagem	Biotratamento	Emissões VOC	Impacto aquático	Impacto no ar	Perigos para a saúde	Potencial de exposição	Inflamabilidade e Explosão	Reatividade e Estabilidade	
Etanol	■	78	5	5	3	4	9	5	10	8	6	10	
Acetona	■	56	5	6	2	2	10	6	10	6	4	9	7
Éter etílico	■	35	7	7	3	1	5	3	10	4	2	6	6

Figura 5. Resultados do guia da GSK³² para o etanol, acetona e éter etílico; Escala de 0 a 10 - solvente mais benigno quanto maior for a pontuação; VOC – Volatile Organic Compound; cores compósitas na segunda coluna: ■ – solvente pouco problemático, ■ – solvente com alguns problemas, e ■ – solvente problemático

A Figura 5 mostra que estes três solventes são classificados em três níveis diferentes de verdura (cores compósitas) e todos eles apresentam pontuações vermelhas, âmbar e verdes nas categorias de avaliação. O etanol apresenta a cor compósita verde, quatro pontuações verdes e uma vermelha, a acetona apresenta cor compósita amarela, três pontuações verdes e duas vermelhas e o éter etílico apresenta cor compósita vermelha, uma pontuação verde e quatro vermelhas. Estas informações fornecidas pelo guia GSK mostram a vantagem, em termos de segurança, do uso do etanol relativamente à acetona e ao éter etílico. Os guias de solventes são úteis na avaliação da verdura, sendo a sua utilização, em contexto educacional, dependente do nível de ensino a que for considerada adequada. A ferramenta SHE baseia-se só nos perigos das substâncias e a sensibilidade do sistema de pontuação, três níveis de classificação, é limitada.

Para melhorar a segurança seria eventualmente possível substituir os solventes com perigos elevados por outros com menor periculosidade, porém seria necessário testar experimentalmente a utilização dos solventes alternativos (a alteração de solventes pode ser complexa e ter implicações na performance da síntese).

4. Conclusões

A ferramenta SHE fornece informações sobre os perigos das substâncias, com base na legislação GHS, de forma visual simples e de fácil compreensão, sendo útil para a utilização no contexto de ensino por proporcionar um conjunto de informações de segurança a quem vai utilizar as substâncias, ou ainda, auxiliar na tomada de decisões sobre a escolha das substâncias a usar. Apesar disso, a ferramenta está limitada pelos critérios utilizados e pelos três níveis de avaliação da ferramenta; para uma avaliação mais completa dos perigos das substâncias, em especial dos solventes, a utilização de outros instrumentos, tais como o

guia de solventes GSK, pode ser útil.

A análise de todas as substâncias envolvidas nas sínteses permitiu identificar que em todos os procedimentos existe pelo menos uma substância que apresenta um perigo elevado seja ele perigo físico, para a saúde humana ou para o ambiente. Para promover a segurança no laboratório educacional seria aconselhável haver uma análise prévia da periculosidade das sínteses, a realizar antes das aulas experimentais, de preferência realizada pelos estudantes, para que se conheçam os perigos intrínsecos associados às substâncias que serão utilizadas e que cuidados deverão ser tomados na manipulação das mesmas, incentivando, sempre que possível, a substituição destas substâncias por outras que não apresentem perigos ou envolvam menos perigos. Para melhorar a segurança poderia, eventualmente, ser possível substituir alguns reagentes (estequiométricos, auxiliares, solventes) por outros com menor periculosidade, mas seria necessário testar experimentalmente essas alternativas pois podem prejudicar outros aspectos como o rendimento, a formação de mais coprodutos (resíduos) e com maior periculosidade, bem como aumento do custo da produção.

Por fim, é importante salientar que a redução da periculosidade das substâncias utilizadas é importante para uma química que se pretende mais verde, de acordo com os primeiro, terceiro, quarto e quinto princípios dos doze Princípios da Química Verde⁵⁹ e que a introdução no laboratório da ferramenta SHE, uma componente pedagógica dirigida à segurança proativa, proporciona aos estudantes a oportunidade de trabalhar com informações variadas sobre os perigos das substâncias químicas. O desafio de desenvolver protocolos alternativos, substituindo reagentes com perigos elevados por outros mais benignos, permitiria aos estudantes testar hipóteses e desenvolver competências e habilidades, contribuindo assim para o aumento de uma cultura de segurança que tem ganhado importância no ensino superior.⁶⁰⁻⁶¹

Informações Suplementares

Detalhes da avaliação SHE da síntese do trioxalatocromato(III) de potássio tri-hidratado, bem como informações sobre os critérios usados para classificar os perigos das substâncias na ferramenta SHE, estão disponíveis gratuitamente em <https://rvq.s bq.org.br/>.

Agradecimentos

LR e FJA agradecem o apoio financeiro da Capes através do Programa de Doutorado Sanduíche no Exterior – Processo: 88881.362292/2019-01.

MGCTR agradece o apoio financeiro de fundos nacionais (FCT/MEC, Fundação para a Ciência e Tecnologia e Ministério da Educação e Ciência) no âmbito do financiamento UIDB/50006/2020.

Referências Bibliográficas

- Nephew, S.; Sunasee, R.; An Engaging and Fun Breakout Activity for Educators and Students about Laboratory Safety. *Journal of Chemical Education* **2021**, *98*, 186. [Crossref]
- Goode, S. R.; Wissinger, J. E.; Wood-Black, F.; *Journal of Chemical Education* Call for Papers—Special Issue on Chemical Safety Education: Methods, Culture, and Green Chemistry. *Journal of Chemical Education* **2019**, *96*, 1055. [Crossref]
- Sítio da ACS Chemistry for Life. Disponível em: <<https://www.acs.org/content/dam/acsorg/about/governance/committees/chemicalsafety/publications/identifying-and-evaluating-hazards-in-research-laboratories.pdf>>. Acesso em: 01 março 2022.
- Sítio da ACS Chemistry for Life. Disponível em: <<https://www.acs.org/content/dam/acsorg/about/governance/committees/chemicalsafety/publications/acs-safety-guidelines-academic.pdf>>. Acesso em: março 2022.
- Hill, R. H.; Undergraduates Need a Safety Education! *Journal of Chemical Education* **2016**, *93*, 1495. [Crossref]
- Sigmann, S.; Chemical Safety Education for the 21st Century – Fostering Safety Information Competency in Chemists. *Journal of Chemical Health and Safety* **2018**, *25*, 17. [Crossref]
- Stuart, R. B.; McEwen, L. R.; The Safety “Use Case”: Co-Developing Chemical Information Management and Laboratory Safety Skills. *Journal of Chemical Education* **2016**, *93*, 516. [Crossref]
- Machado, A.A.S.C.; Desafio na Escolha dos Solventes em Síntese – O Workup como exemplo. *Revista Brasileira de Ensino de Química* **2016**, *11*, 93. [Crossref]
- Hill, R. H.; Recognizing and understanding hazards — The key first step to safety. *Journal of Chemical Health and Safety* **2019**, *26*, 5. [Crossref]
- Ting, J. M.; Herrod, J.M.; Safety Moments in Chemical Safety Education. *Journal of Chemical Education* **2021**, *98*, 9. [Crossref]
- Josephson, P.; Nykvist, V.; Qasim, W.; Blomkvist, B.; DInér, P.; Student-Driven Development of Greener Chemistry in Undergraduate Teaching: Synthesis of Lidocaine Revisited. *Journal of Chemical Education* **2019**, *96*, 1389. [Crossref]
- Colacino, E.; Dayaker, G.; Morère, A.; Friscic, T.; Introducing Students to Mechanochemistry via Environmentally Friendly Organic Synthesis Using a Solvent-Free Mechanochemical Preparation of the Antidiabetic Drug Tolbutamide. *Journal of Chemical Education* **2019**, *96*, 766. [Crossref]
- Touaibia, M.; Selka, A.; Levesque, N. A.; St-Onge, P. A.; Green Hydrogenation: Solvent-Free Hydrogenation of Pinenes for An Undergraduate Organic Chemistry Laboratory. *Journal of Chemical Education* **2020**, *97*, 2296. [Crossref]
- Sebastia-Luna, P.; Navarro-Alapont, J.; Sessolo, M.; Palazon, F.; Bolink, H. J.; Solvent-Free Synthesis and Thin-Film Deposition of Cesium Copper Halides with Bright Blue Photoluminescence. *Chemistry of Materials* **2019**, *31*, 10205. [Crossref]
- Yoo, Y.; Youngblood, J. P.; Green One-Pot Synthesis of Surface Hydrophobized Cellulose Nanocrystals in Aqueous Medium. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering* **2016**, *4*, 3927. [Crossref]
- Ferrazzano, L.; Corbisiero, D.; Martelli, G.; Tolomelli, A.; Viola, A.; Ricci, A.; Cabri, W.; Green Solvent Mixtures for Solid-Phase Peptide Synthesis: A Dimethylformamide-Free Highly Efficient Synthesis of Pharmaceutical-Grade Peptides. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering* **2019**, *7*, 12867. [Crossref]
- Venturi, D. M.; Campana, F.; Marmottini, F.; Constantino, F.; Vaccaro, L.; Extensive Screening of Green Solvents for Safe and Sustainable UiO-66 Synthesis. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering* **2020**, *8*, 17154. [Crossref]
- Xie, W.; Li, T.; Chen, C.; Wu, H.; Liang, S.; Chang, H.; Liu, B.; Drioli, E.; Wang, Q.; Crittenden, J. C.; Using the Green Solvent Dimethyl Sulfoxide To Replace Traditional Solvents Partly and Fabricating PVC/PVC-g-PEGMA Blended Ultrafiltration Membranes with High Permeability and Rejection. *Industrial & Engineering Chemistry Research* **2019**, *58*, 6413. [Crossref]
- Duarte, R. C. C.; Ribeiro, M. G. T. C.; Machado, A. A. S. C.; Reaction Scale and Green Chemistry: Microscale or Macroscale, Which Is Greener? *Journal of Chemical Education* **2017**, *94*, 1255. [Crossref]
- Pinto, J. R. M.; Ribeiro, M. G. T. C.; Machado, A. A. S. C.; Pedagogia da Segurança Laboratorial – Solventes no Ensino Secundário. *Química Boletim da Sociedade Portuguesa de Química* **2017**, *41*, 175. [Crossref]
- Sítio do Catálogo digital de verdures de atividades laboratoriais para o ensino da Química Verde. Disponível em: <http://educar.fc.up.pt/catalogo/pt/construcao_she>. Acesso em: 01 março 2022.
- Sítio do Laboratório Associado de Química Verde. Disponível em: <<https://laqv.requimte.pt/>>. Acesso em: 01 março 2022.
- Sítio da Série Conhecimento. Disponível em: <<https://serieconhecimento.cead.ufv.br/wp-content/uploads/2015/06/praticas-quimica-inorganica.pdf>>. Acesso em: 01 março 2021.
- Sítio do Departamento de Química UFMG. Disponível em: <https://qui.ufmg.br/~ayala/matdidatico/apostila_inorg_exp.pdf>. Acesso em: 01 março 2021.

25. Farias, R. F.; *Práticas de Química Inorgânica*. 4a. ed., Átomo: Campinas, 2013.
26. Sítio da União Europeia Oficial. Disponível em: <<https://eur-lex.europa.eu/legal-content/PT/TXT/PDF/?uri=CELEX:32008R1272&from=PT>>. Acesso em: 01 março 2022.
27. Sítio da União Europeia Oficial. Disponível em: <<https://eur-lex.europa.eu/legal-content/PT/TXT/HTML/?uri=CELEX:32018R0669&from=EN>>. Acesso em: 01 março 2022.
28. Sítio do Catálogo digital de verdura de atividades laboratoriais para o ensino da Química Verde. Disponível em: <http://educa.fc.up.pt/catalogo/pt/construcao_she>. Acesso em: 01 março 2022.
29. Sítio do Catálogo digital de verdura de atividades laboratoriais para o ensino da Química Verde. Disponível em: <http://educa.fc.up.pt/catalogo/pt/construcao_she>. Acesso em: 01 março 2022.
30. Sítio do Catálogo digital de verdura de atividades laboratoriais para o ensino da Química Verde. Disponível em: <http://educa.fc.up.pt/ficheiros/noticias/196/documentos/242/Ferramenta_SHE_sintese.xlsm>. Acesso em: março 2022.
31. Alder, C. M.; Hayler, J. D.; Henderson, R. K.; Redman, A. M.; Shukla, L.; Shuster, L. E.; Sneddon, H. F.; Updating and further expanding GSK's solvent sustainability guide. *Green Chemistry* **2016**, *18*, 3879. [Crossref]
32. Sítio do Catálogo digital de verdura de atividades laboratoriais para o ensino da Química Verde. Disponível em: <<http://educa.fc.up.pt/catalogo/pt/avaliacao/79/249>>. Acesso em: 01 março 2022.
33. Sítio do Catálogo digital de verdura de atividades laboratoriais para o ensino da Química Verde. Disponível em: <<http://educa.fc.up.pt/catalogo/pt/avaliacao/105/285>>. Acesso em: 01 março 2022.
34. Sítio do Catálogo digital de verdura de atividades laboratoriais para o ensino da Química Verde. Disponível em: <<http://educa.fc.up.pt/catalogo/pt/avaliacao/81/251>>. Acesso em: 01 março 2022.
35. Sítio do Catálogo digital de verdura de atividades laboratoriais para o ensino da Química Verde. Disponível em: <<http://educa.fc.up.pt/catalogo/pt/avaliacao/104/282>>. Acesso em: 01 março 2022.
36. Sítio do Catálogo digital de verdura de atividades laboratoriais para o ensino da Química Verde. Disponível em: <<http://educa.fc.up.pt/catalogo/pt/avaliacao/92/269>>. Acesso em: 01 março 2022.
37. Sítio do Catálogo digital de verdura de atividades laboratoriais para o ensino da Química Verde. Disponível em: <<http://educa.fc.up.pt/catalogo/pt/avaliacao/87/233>>. Acesso em: 01 março 2022.
38. Sítio do Catálogo digital de verdura de atividades laboratoriais para o ensino da Química Verde. Disponível em: <<http://educa.fc.up.pt/catalogo/pt/avaliacao/82/228>>. Acesso em: 01 março 2022.
39. Sítio do Catálogo digital de verdura de atividades laboratoriais para o ensino da Química Verde. Disponível em: <<http://educa.fc.up.pt/catalogo/pt/avaliacao/88/265>>. Acesso em: 01 março 2022.
40. Sítio do Catálogo digital de verdura de atividades laboratoriais para o ensino da Química Verde. Disponível em: <<http://educa.fc.up.pt/catalogo/pt/avaliacao/77/258>>. Acesso em: 01 março 2022.
41. Sítio do Catálogo digital de verdura de atividades laboratoriais para o ensino da Química Verde. Disponível em: <<http://educa.fc.up.pt/catalogo/pt/avaliacao/100/260>>. Acesso em: 01 março 2022.
42. Sítio do Catálogo digital de verdura de atividades laboratoriais para o ensino da Química Verde. Disponível em: <<http://educa.fc.up.pt/catalogo/pt/avaliacao/75/262>>. Acesso em: 01 março 2022.
43. Sítio do Catálogo digital de verdura de atividades laboratoriais para o ensino da Química Verde. Disponível em: <<http://educa.fc.up.pt/catalogo/pt/avaliacao/74/263>>. Acesso em: 01 março 2022.
44. Sítio do Catálogo digital de verdura de atividades laboratoriais para o ensino da Química Verde. Disponível em: <<http://educa.fc.up.pt/catalogo/pt/avaliacao/86/280>>. Acesso em: 01 março 2022.
45. Sítio do Catálogo digital de verdura de atividades laboratoriais para o ensino da Química Verde. Disponível em: <<http://educa.fc.up.pt/catalogo/pt/avaliacao/89/266>>. Acesso em: 01 março 2022.
46. Sítio do Catálogo digital de verdura de atividades laboratoriais para o ensino da Química Verde. Disponível em: <<http://educa.fc.up.pt/catalogo/pt/avaliacao/90/267>>. Acesso em: 01 março 2022.
47. Sítio do Catálogo digital de verdura de atividades laboratoriais para o ensino da Química Verde. Disponível em: <<http://educa.fc.up.pt/catalogo/pt/avaliacao/72/272>>. Acesso em: 01 março 2022.
48. Sítio do Catálogo digital de verdura de atividades laboratoriais para o ensino da Química Verde. Disponível em: <<http://educa.fc.up.pt/catalogo/pt/avaliacao/93/270>>. Acesso em: 01 março 2022.
49. Sítio do Catálogo digital de verdura de atividades laboratoriais para o ensino da Química Verde. Disponível em: <<http://educa.fc.up.pt/catalogo/pt/avaliacao/76/273>>. Acesso em: 01 março 2022.
50. Sítio do Catálogo digital de verdura de atividades laboratoriais para o ensino da Química Verde. Disponível em: <<http://educa.fc.up.pt/catalogo/pt/avaliacao/94/283>>. Acesso em: 01 março 2022.
51. Sítio do Catálogo digital de verdura de atividades laboratoriais para o ensino da Química Verde. Disponível em: <<http://educa.fc.up.pt/catalogo/pt/avaliacao/70/274>>. Acesso em: 01 março 2022.
52. Sítio do Catálogo digital de verdura de atividades laboratoriais para o ensino da Química Verde. Disponível em: <<http://educa.fc.up.pt/catalogo/pt/avaliacao/71/275>>. Acesso em: 01 março 2022.
53. Sítio do Catálogo digital de verdura de atividades laboratoriais para o ensino da Química Verde. Disponível em: <<http://educa.fc.up.pt/catalogo/pt/avaliacao/88/265>>. Acesso em: 01 março 2022.

- fc.up.pt/catalogo/pt/avaliacao/78/276>. Acesso em: 01 março 2022.
54. Sítio do Catálogo digital de verdura de atividades laboratoriais para o ensino da Química Verde. Disponível em: <<http://educa.fc.up.pt/catalogo/pt/avaliacao/95/277>>. Acesso em: 01 março 2022.
 55. Sítio do Catálogo digital de verdura de atividades laboratoriais para o ensino da Química Verde. Disponível em: <<http://educa.fc.up.pt/catalogo/pt/avaliacao/s5>>. Acesso em: 01 março 2022.
 56. Sítio do Catálogo digital de verdura de atividades laboratoriais para o ensino da Química Verde. Disponível em: <<http://educa.fc.up.pt/ficheiros/noticias/201/documentos/246/Avalia%E7%E3o%20dos%20perigos%20das%20subst%E2ncias%20envolvidas%20em%20s%EDnteses%20de%20complexos.pdf>>. Acesso em: 01 março 2022.
 57. Sítio do Catálogo digital de verdura de atividades laboratoriais para o ensino da Química Verde. Disponível em: <<http://educa.fc.up.pt/catalogo/pt/avaliacao/e1>>. Acesso em: 01 março 2022.
 58. Anastas P.T; Warner J. C.; *Green Chemistry - Theory and Practice*, Oxford UP, Oxford, 1998.
 59. Pinto, J. R.; Ribeiro, M. G.; Machado, A.; O Desafio na Escolha dos Solventes em Síntese – O Workup como exemplo. *Quimica Nova* **2019**, *42*, 971. [[Crossref](#)]
 60. Stuart, R. B.; McEwen, L. R.; The Safety “Use Case”: Co-Developing Chemical Information Management and Laboratory Safety Skills. *Journal of Chemical Education* **2016**, *93*, 516. [[Crossref](#)]
 61. Goode, S. R.; Wissinger, J. E.; Wood-Black, F.; Introducing the Journal of Chemical Education’s Special Issue on Chemical Safety Education: Methods, Culture, and Green Chemistry. *Journal of Chemical Education* 2010, *98*, 1. [[Crossref](#)]