

# O DESASTRE DE BHOPAL NO CONTEXTO DA QUÍMICA VERDE A SUA CAUSA ÚLTIMA: UM RETROCESSO

ADÉLIO A. S. C. MACHADO\*

**D**iscute-se sumariamente o desastre de Bhopal, o maior acidente tecnológico da história, ocorrido há um quarto de século (1984), numa instalação de fabrico do herbicida carbarilo, chamando a atenção para a sua utilidade como um caso de estudo que pode servir de ponto de partida para o desenvolvimento de variados temas no ensino da química, no campo da segurança, mas não só. Depois, mostra-se que a causa última do acidente foi a substituição do processo de síntese do carbarilo usado inicialmente, por outro que envolvia a produção de um composto intermediário muito perigoso (o isocianato de metilo) – o que, em termos actuais, na postura da Química Verde, constitui um retrocesso químico.

No final de 2009 passaram vinte e cinco anos sobre o desastre de Bhopal, ocorrido numa instalação industrial de fabrico do pesticida carbarilo (1-naftilmetilcarbamato) localizada na cidade indiana com este nome, na noite de 3 para 4 de Dezembro de 1984<sup>1</sup>. Este pesticida, da família dos carbamatos, foi introduzido no mercado norte-americano pela empresa Union Carbide (UC), em 1958, sendo ainda hoje muito usado, já que é utilizado para diversos fins na agricultura – e também nos relvados e jardins domésticos e públicos<sup>2</sup>. Na década de setenta do século passado, dada a grande expansão da agricultura na Índia, a UC constituiu lá uma filial (Union Carbide India, UCI), que construiu uma fábrica para o fabrico de pesticidas em Bhopal. Em 1979, foi aí montada uma instalação para o fabrico do carbarilo, que até então era importado dos EUA.

O desastre de Bhopal foi o maior acidente industrial registado pela história: em termos humanos, provocou a exposição a uma nuvem tóxica de centenas de milhares de pessoas, com morte instantânea ou quase imediata de alguns milhares (bem como de muitos animais) e problemas diferenciados na saúde de muitas outras, com

consequências ainda hoje sentidas e não completamente avaliadas; em termos materiais, teve como consequência o encerramento definitivo da instalação industrial onde ocorreu, apesar de ela ter ficado praticamente intacta, e afectou a viabilidade económica da respectiva empresa local bem como a da empresa mãe nos EUA, etc.

Claro que o acidente não é motivo para os químicos se orgulharem, mas o facto de o maior desastre da história da tecnologia ter ocorrido numa fábrica de produtos químicos, e não de outro ramo industrial, evidencia (soturnamente!) a grandeza da Indústria Química e da própria química – embora pelo pior lado, o dos perigos diversificados que esta envolve, muitos dos quais de controlo problemático, o que significa que obter segurança em química é ela própria uma actividade de uma enorme imensidão. Razão de orgulho, sim, é a resposta criativa dada ao acidente de Bhopal pelos químicos (em sentido lato, começando neste caso pelos engenheiros químicos<sup>3</sup>) que tem permitido uma progressiva melhoria da segurança global dos processos químicos, conseguida por duas vias: por um lado, medidas de segurança clássica (*reactiva*, obtida por adição das chamadas *camadas de protecção* às instalações [1, 2]); por outro, desenvolvimento crescente da chamada *segurança inerente* (*pró-activa*, obtida por embutimento de raiz

nos processos, nas fases preliminares das respectivas concepção de base e desenvolvimento – por meio de eliminação intencional, cirúrgica, dos próprios perigos [3, 4])<sup>4</sup>. No entanto, o progresso obtido quanto ao aumento de segurança (ou seja, à limitação dos riscos e dos impactos dos desastres) está ainda longe de ser satisfatório – embora menos frequentes e com menores efeitos nocivos, os desastres continuam a ser vulgares na Indústria Química<sup>5</sup>. Esta situação de continuada deficiência de segurança no campo da Química Industrial, apesar dos persistentes esforços para a melhorar, foi aliás importante para a emersão da Química Verde (QV) – como é evidenciado pelo facto de os Doze Princípios desta [5] culminarem num último que prescreve uma *Química Inerentemente Mais Segura quanto à Prevenção de Acidentes* (“Princípio 12 – 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”) [6].

Este artigo tem dois objectivos distintos. Primeiro, chamar a atenção aos professores de química dos diversos níveis de ensino que o desastre de Bhopal pode ser usado como um caso de estudo muito aliciante para servir de ponto de partida (ou de reflexão intermédia) em variadas situações peda-

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

gógicas (ver exemplos no Quadro 1). Para cumprir este objectivo, apresenta-se uma descrição muito sumária do acidente, precedida de algumas indicações sobre peças bibliográficas adequadas para suportar a sua apresentação lectiva.

O segundo objectivo é mais concreto e consiste em mostrar que o desastre exemplifica incisivamente a importância da utilização de QV para a aquisição e manutenção da segurança na Indústria Química, ilustrando bem a importância do referido Princípio 12 (e não só). Na realidade, a causa última do acidente foi a UC, em 1973, ter substituído o processo de síntese inicialmente usado para preparar o carbarilo, utilizado quando o lançou no mercado dos EUA em 1958, por outro que, embora usasse os mesmos reagentes (!), envolvia a preparação de um intermediário muito perigoso, o isocianato de metilo (MIC)<sup>6</sup> – ou seja, a UC praticou um retrocesso na ver- dura da química usada no fabrico que,

se não tivesse sido feito, teria poupa- do o desastre.

#### SUGESTÕES DE BIBLIOGRAFIA SOBRE O ACIDENTE

A bibliografia sobre o desastre de Bhopal é muito vasta, não se preten- dendo apresentar aqui uma revisão, mas apenas fornecer algumas pistas para facilitar a tarefa de quem o quiser usar como caso de estudo<sup>7</sup>.

Diversos livros de texto sobre segu- rança [7-8] e desastres [9-11] propor- cionam descrições mais ou menos pormenorizadas do acidente, p. ex. [7] apresenta uma visão global bastante completa, com uma cobertura das variadas facetas, enquanto [11] in- clui uma aliciente discussão sobre as lições do acidente para a segurança química.

Quanto a artigos, pode-se obter uma ideia de diferentes aspectos envolvi- dos no acidente, tal como foram apre-

ciados aquando da sua ocorrência, numa série publicada num número especial do *Chemical & Engineer- ing News* da época [12] – e seguir a evolução do estudo dos problemas que o acidente levantou em artigos “comemorativos” publicados na mes- ma revista, dez anos [13] e vinte anos [14-17] depois<sup>8</sup>.

Um destes últimos [16] refere que a situação em Bhopal, quer quanto à atenção dada às vítimas do acidente (cuidados de saúde, indemnizações, etc.), quer quanto ao abandono das instalações, não tinha mudado muito na década anterior; um outro [17], embora reconhecendo os progressos obtidos desde Bhopal no domínio da segurança dos processos químicos, chama a atenção para o facto de persistirem riscos muito sérios nas respectivas instalações, mesmo em países avançados, apontando alguns factores responsáveis pela situação. Um factor fundamental é a própria dimensão e diversidade da Indústria Química, mas as limitações da regu- lamentação sobre a supervisão de medidas de segurança são também apontadas como outro factor impor- tante [14]. Esta opinião é corroborada noutro artigo “comemorativo” dos vinte anos do acidente [18].

Muitos dos variados aspectos do aci- dente, para além dos técnicos, bem como das lições aprendidas com ele no domínio da segurança dos proc- essos químicos, são discutidos num número da revista *Journal of Loss Pre- vention in the Process Industries* (vol- ume 18, número 4-6), em que foram reunidos mais de cinquenta artigos referentes a comunicações apresen- tadas num congresso realizado sobre o tema “Bhopal Gas Tragedy and its Effects on Process Safety”, realizado em Kampur, Índia, no vigésimo ani- versário do desastre (2004), portanto já com uma visão retrospectiva alar- gada. Além do índice da revista [19], o editorial [20], o relatório do con- gresso [21], bem como um texto de comentário às lições proferidas [22], proporcionam um panorama geral dos temas tratados, útil para a escolha dos artigos a ler. Estes incluem desde relatos críticos sobre o acidente de técnicos da empresa e agentes de protecção civil que participaram nele,

### QUADRO 1 EXEMPLOS DA UTILIDADE PEDAGÓGICA DO ACIDENTE DE BHOPAL COMO CASO DE ESTUDO

#### SERVE PARA...

...VINCAR QUE O PERIGO É OMNIPRESENTE NA PRÁTICA DA QUÍMICA PELO QUE A FORMAÇÃO NESTA CIÊNCIA DEVE INCLUIR O ESTUDO DA SEGURANÇA QUÍMICA COMO UMA MATÉRIA DE IMPORTÂNCIA ESSENCIAL

...MOSTRAR QUE O CONTROLO DOS RISCOS MEDIANTE SEGURANÇA REACTIVA PODE TORNAR-SE PRECÁRIO QUANDO AS CAMADAS DE SEGURANÇA AVARIAM OU NÃO SÃO MANTIDAS PELO QUE NÃO PROPORCIONA SEGURANÇA À SEGURANÇA (!)

...PARA EXEMPLIFICAR A COMPLEXIDADE DO ESTUDO DOS DESASTRES NAS INSTALAÇÕES DA INDÚSTRIA QUÍMICA

...PARA DISCUTIR O PROBLEMA DA DETERIORAÇÃO DE SEGURANÇA QUE OCORRE MUITO VULGARMENTE QUANDO SE TRANSFERE TECNOLOGIA DOS PAÍSES AVANÇADOS PARA OS PAÍSES EM DESENVOLVIMENTO

...PARA PROPAGANDEAR A NECESSIDADE DE SE PASSAR A INVENTAR DE RAIZ UMA QUÍMICA REFORMATADA, A QUÍMICA VERDE, MENOS PERIGOSA DO QUE A QUE SE DESENVOLVEU NO SÉCULO XX

p. ex. [23, 24], até análises de especialistas de segurança de diversas áreas que o têm analisado pormenorizadamente, p. ex. [25].

Muitos outros artigos de revisão dispersos na literatura abordam as diferentes facetas do acidente, por exemplo em [26], após uma descrição resumida mas muito informativa sobre ele, com valores numéricos sobre a área afectada, condições de exposição, etc, revêem-se os numerosos estudos realizados no domínio dos respectivos efeitos na saúde humana, quer logo a seguir ao desastre (lesões oculares e no trato respiratório, etc), quer posteriormente, ao longo do tempo (incluindo efeitos sistémicos: neurológicos, reprodutivos, etc).

Um aspecto que tem merecido atenção recente é o estado de abandono em que as instalações permanecem vinte e cinco anos depois, sem ter sido realizada qualquer remediação, pelo que constituem um foco de poluição; bem como a contaminação do solo e das águas da zona resultante da actividade da fábrica antes do desastre [27, 28]. A atenção sobre este tema foi despoletada por dois relatórios da Greenpeace [29, 30], que fornecem abundantes elementos sobre a situação vigente.

Finalmente, é de referir que foram publicados numerosos livros sobre o acidente de Bhopal que o tratam sob pontos de vista variados (incluindo livros de ficção, não considerados aqui). Entre os editados na última década referem-se os seguintes: o texto de Eckerman [31], uma médica estudiosa do acidente, que analisa as causas da génese do desastre, os efeitos diferidos deste sobre a saúde da população, e os esforços de mitigação e suas limitações; o de D'Silva [32], um químico empregado pela UC que esteve envolvido na investigação do acidente e que apresenta uma análise técnica do mesmo, baseada na documentação disponível sobre ele; uma investigação jornalística [33] que incide nos aspectos humanos do acidente, abordando-o com muita vivacidade do ponto de vista das vítimas; e, finalmente, uma colectânea [34] de documentos variados sobre o acidente, que põe em evidência os as-

pectos legais dos processos judiciais a que o acidente deu origem e que ainda não foram concluídos [35].

#### BREVE DESCRIÇÃO DO ACIDENTE DE BHOPAL

**O agente químico do acidente – o MIC: um composto perigoso.** O MIC, usado no fabrico de diversos insecticidas da família dos carbamatos e outros produtos químicos, é muito reactivo,<sup>9</sup> sendo por isso considerado tradicionalmente jeitoso pelos químicos industriais para realizar reacções e utilizado como intermediário em síntese industrial<sup>10</sup> – mas também é extremamente tóxico (por inalação, ingestão ou absorção pela pele)<sup>11</sup>. Além disso, como também é volátil e inflamável, e mais denso que o ar, pelo que em caso de fuga se mantém próximo do solo, é um composto muito perigoso – reúne as características de perigosidade mais importantes encontradas na química!

Embora o MIC seja manejável à escala industrial, a sua utilização na indústria química exige precauções de segurança diversificadas. As vigentes nos EUA na altura do desastre são discutidas em [36], mas em Bhopal a segurança era inferior (para uma comparação detalhada da segurança das duas instalações, ver [23]); além disso, os dispositivos existentes tinham sido desligados em consequência de abaixamento da procura do carbarilo e de dificuldades económicas da UCI. No entanto, por mais medidas de segurança que se instalem, o perigo de um composto, quando existe, pode sempre manifestar-se – foi o que sucedeu no acidente de Bhopal, onde se fabricava carbarilo por um processo que usava o MIC como intermediário (descrito adiante)<sup>12</sup>.

Para o desastre contribuíram todas as propriedades perigosas do MIC, excepto a inflamabilidade – não chegou a ocorrer incêndio, o que deixou intactas quer as instalações<sup>13</sup> quer as construções da zona afectada da cidade (ver adiante).

**A causa próxima do acidente.** O acidente resultou da introdução inadvertida de água num depósito de MIC, que despoletou um conjunto de reacções

em que este composto funciona como reagente e que são exotérmicas; tais reacções provocaram o aquecimento do conteúdo do depósito<sup>14</sup>, sobrepressão e libertação de uma imensa nuvem tóxica de gás.

A composição química da nuvem tóxica nunca foi determinada (ou, pelo menos, publicitada), embora tivessem sido publicados estudos sobre as reacções químicas do MIC nas presumíveis condições do acidente [37]. Provavelmente, o componente principal da nuvem era o MIC, mas ela continha muitos outros compostos provenientes de reacções deste com outros e consigo próprio (polimerizações). Por exemplo, a presença de cianeto de hidrogénio na nuvem foi objecto de controvérsia, ainda hoje não resolvida [38, 39].

**Efeitos do acidente.** A massa gasosa dispersou-se sobre parte da cidade de Bhopal, atingiu centenas de milhares de pessoas, sufocou instantaneamente alguns milhares e matou nos dias seguintes mais alguns milhares. Como o acidente ocorreu a meio da noite, muitas pessoas terão sido mortas a dormir e nem sequer procuraram fugir. Como as estruturas hospitalares e sanitárias não estavam preparadas para um acidente desta dimensão e houve necessidade de remover rapidamente os cadáveres para evitar epidemias, nunca se apurou o número exacto de mortes – e as estimativas publicadas variam muito.

A zona da cidade atingida pela nuvem tóxica ficou com os edifícios e cabanas fisicamente intactas. O acidente provocou uma *cena de guerra química* bem consumada – na manhã seguinte, pode-se observar uma paisagem intacta, com uma multidão de cadáveres de pessoas, vacas, cabras e outros animais domésticos, sem quaisquer ferimentos aparentes, que tinham sido gaseadas até à morte, dispersos num ambiente muito sossegado e silencioso (o horror da cena lembra o dos campos de exterminação nazi onde foi praticado o gaseamento letal em massa de judeus!).

Os efeitos diferidos do acidente foram variados, por exemplo diversos problemas na saúde de um grande nú-

mero de habitantes da cidade, ainda hoje sentidos, a perda de empregos, o abandono da cidade por muita gente e a sua decadência, a contaminação do solo e águas, etc.

## A MUDANÇA FATAL DO PROCESSO DE SÍNTESE DO CARBARILO

A síntese industrial do carbarilo pode ser realizada a partir dum mesmo conjunto de três reagentes, metilamina ( $\text{CH}_3\text{NH}_2$ ), cloreto de carbonilo ( $\text{Cl}_2\text{C}=\text{O}$ , nome vulgar fosgênio) e 1-naftol ( $\text{C}_{10}\text{H}_7\text{OH}$ ), por duas vias diferentes [36]<sup>15</sup>.

O processo de síntese industrial utilizado a partir de 1973 pela UC, nas suas instalações industriais situadas em Institut, Louisiana, EUA, depois transposto para Bhopal, consiste em realizar uma primeira reacção entre a metilamina e cloreto de carbonilo, para obter o MIC ( $\text{CH}_3\text{N}=\text{C}=\text{O}$ ); depois, numa segunda reacção, este composto intermediário é feito reagir com o 1-naftol para originar o carbarilo (ver a Figura 1, parte superior; a figura foi adaptada de [36]).

Alternativamente, o carbarilo pode ser preparado, a partir dos mesmos reagentes, usando-os por outra ordem, sem necessidade de passar pelo intermediário perigoso que é o MIC (ver Figura 1, em baixo). Interessantemente, esta via foi a utilizada inicialmente pela UC, nos EUA, quando em 1958 começou a fabricar o carbarilo, apesar de já então produzir MIC (desde 1957, para venda a outras empresas químicas e para fabrico de outro pesticida, o aldicarb). Segundo a empresa declarou, quando foi indagada sobre as razões da mudança de processo, já depois do acidente de Bhopal, a adopção da via de síntese que envolvia o fabrico MIC, em 1973, foi ditada por o novo processo “ser superior” – mas as razões desta superioridade nunca foram explicitadas pela UC. Provavelmente, a “superioridade” era apenas económica – como fabricava outros carbamatos a partir do MIC e vendia o composto a outros fabricantes destes pesticidas, a mudança de processo, por um lado, simplificava a sua logística global de fabrico dos vários carbamatos e, por outro, permitia obter economias de

escala. Obviamente, sob o ponto de vista de segurança, o novo processo era intrinsecamente inferior – porque envolvia um composto muito perigoso.

Embora a UC tivesse conseguido estabelecer medidas de segurança adequadas para fabricar e manipular MIC nas suas instalações de Institut, quando reproduziu o processo de fabrico em Bhopal, o seu nível de segurança não foi mantido [23] – e como o perigo de um composto perigoso acompanha sempre o composto, o desastre acabou por ocorrer.

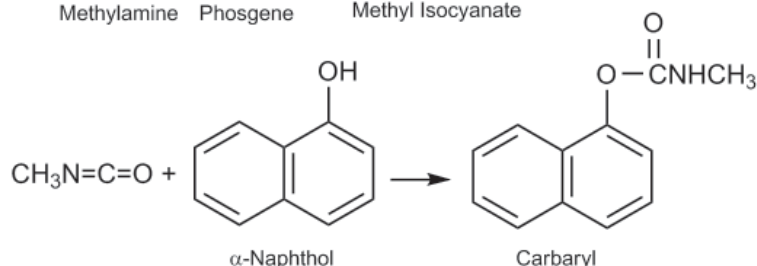
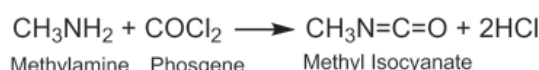
Assim, em última análise, o acidente de Bhopal ficou a dever-se ao facto de a UC ter mudado o processo de

fabrico sem pesar suficientemente as consequências da alteração na perigosidade do processo industrial – ou, em linguagem actual da QV, sem atender a que estava a deteriorar a verdura da via de síntese. Claro que naquela altura, embora a Indústria Química já tivesse preocupações de segurança, o seu nível era incipiente quando comparado com o actual – ou, por outras palavras, o entusiasmo pela tecnologia era então tão grande que se aceitava os seus riscos sem plena consciência deles.

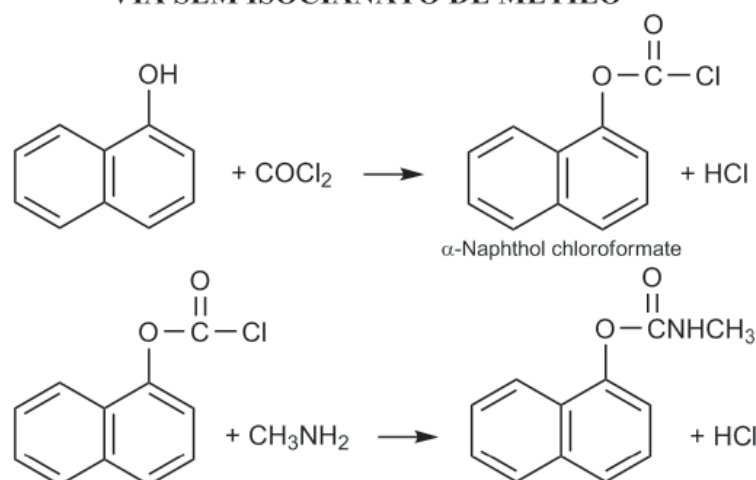
Na realidade, o carbarilo sempre foi fabricado industrialmente (e continua a ser) por outras companhias, nomeadamente pela empresa israelita

## FABRICO DO CARBARILO

### VIA DO ISOCIANATO DE METILO



### VIA SEM ISOCIANATO DE METILO



**Figura 1** – Dois processos de síntese do carbarilo a partir dos mesmos reagentes. Em cima: processo da UC usado a partir de 1973 (MIC usado como intermediário). Em baixo: processo alternativo usado inicialmente (1958) pela mesma empresa e presentemente por outras (não envolve MIC)



Makhteshim [40] pela segunda via de síntese – embora esta via também envolva riscos, estes são mais limitados. Em suma, o desastre de Bhopal ocorreu porque o composto que o provocou *não devia* estar na instalação: o MIC era um intermediário, não o produto nem um reagente, e embora pudesse ser conveniente, não era essencial – sendo perigoso, era preferível dispensá-lo [11]. Esta é a lição da tragédia de Bhopal para a QV – esta tem de cumprir um objectivo duplo quanto ao modo como lida com os compostos: *preparar* compostos funcionais benignos e *não envolver* compostos perigosos no seu fabrico.

## Discussão

A discussão do fabrico do carbarilo pelas duas vias de síntese, usando como ponto de partida o desastre de Bhopal, é particularmente incisiva para mostrar que se pode utilizar a engenharia da via de síntese para implementar a QV (neste caso quanto ao seu Princípio 12, mas o alcance da possibilidade é mais amplo). Mesmo no caso simples do carbarilo, em que a via de síntese envolve apenas três reagentes e duas reacções, há duas alternativas de vias; para compostos com moléculas mais elaboradas, quanto maior for o número de reagentes e reacções requeridas, mais numerosas poderão ser as alternativas – e, consequentemente, mais vastas são as possibilidades para inovar a química com base na engenharia da via de síntese<sup>16</sup>.

Neste contexto, há um aspecto adicional que merece ser vincado: a possibilidade de manejar a via de síntese para obter verdura resulta da natureza não linear da química. A Figura 2 mostra graficamente esta natureza, para o caso da síntese do carbarilo, traduzida pelo facto de a via para chegar ao produto, a partir de um mesmo conjunto de reagentes, não ser única – pode-se chegar a um mesmo produto por diferentes caminhos (sucessões de reacções). A figura destina-se a veicular com força uma ideia que a formação reducionista dos químicos académicos faz vulgarmente esquecer: a química tem natureza sistémica, não sendo intrinsecamente tão linear quanto a sua abordagem científica tradicional sugere<sup>17</sup>.

# A QUÍMICA NÃO É LINEAR

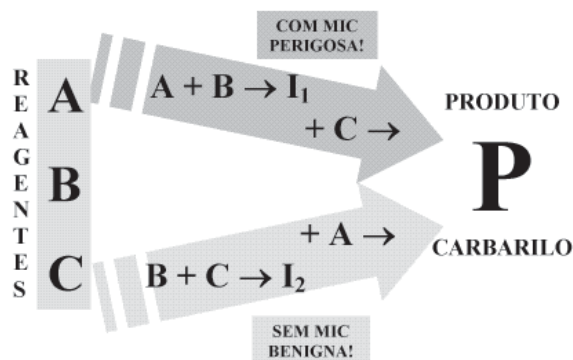
## REAGENTES



## INTERMEDIÁRIOS



## DUAS VIAS ALTERNATIVAS



**Figura 2** – A natureza não linear da química de síntese exemplificada com as duas vias de síntese do carbarilo. Um mesmo produto pode ser obtido a partir dos mesmos reagentes por vias de síntese diferentes

## CONCLUSÕES

O acidente de Bhopal pode ser usado como um caso de estudo particularmente incisivo, devido quer à dimensão do acidente e extensão das suas repercussões negativas, quer ao incentivo e repercussões positivas que pressionou no desenvolvimento de práticas de segurança dos processos químicos pela Indústria Química – e ao reconhecimento das limitações destas, que não permitem eliminar completamente os perigos químicos (o risco nulo, embora seja útil como uma meta a perseguir, é uma miragem!). Esta situação é uma consequência da diversidade e complexidade da Química Industrial, quer quanto aos produtos químicos fabricados e processos industriais usados, quer quanto à natureza variada dos perigos das substâncias químicas, e foi um dos factores contribuiu para a emersão da QV – uma das motivações mais fortes desta é a perseguição de mais segurança embutida na própria química de base, que permita um escalamento eficaz das vias de síntese quanto a controlo dos riscos nos pro-

cessos químicos. Assim, a tragédia de Bhopal pode ser usada como ponto de partida para o desenvolvimento de diversos temas, de maior ou menor alcance, no ensino de diversos campos da química (e não só) – desde a segurança química até à génese da QV e sua importância para a segurança, passando por muitos outros.

A discussão comparativa das duas vias de síntese usadas sucessivamente pela UC comprova a validade e a premência da QV como instrumento de suporte da segurança e, portanto, da Sustentabilidade – quando se mudou para uma via de síntese que envolvia um intermediário perigoso, deteriorando a verdura do processo, o perigo acabou por se manifestar de forma brutal. Parafraseando uma interessante metáfora zoológica de Trevor Kletz [11], os químicos devem lembrar-se que os seus antepassados do neolítico domesticaram carneiros e vacas, não leões ou tigres (se tentaram, foram comidos antes de concretizar a domesticação...) – quando hoje se usam estas feras no circo, tem de se recorrer a equipamento de pro-

tecção elaborado e, mesmo assim, às vezes ocorrem acidentes. Em suma, como o mundo real ensina que é muito mais seguro lidar com cordeiros do que com leões, em química é preferível não lidar com compostos maléficos e só usar compostos benignos.

Finalmente, o caso do acidente de Bhopal constitui mais um exemplo precoce de QV, embora pela negativa, que se junta a outros que se discutiram em artigos anteriores [41, 42]. Além disso, estimula a discussão de outros tópicos relevantes para a QV, nomeadamente: a natureza não linear do progresso ao longo da história [43], neste caso da história da tecnologia química; e a necessidade de passar a ensinar-se a química de modo que faça ressaltar a sua natureza holística – a tradicional abordagem racionalista, reducionista e linear, é limitativa para a sua prática no mundo industrial e real e, em particular, para a implementação da QV, que requer uma postura sistémica [44]. Os equívocos que podem ocorrer quando se ignora este facto – “falsa química verde” – foram exemplificados num artigo anterior [45].

## NOTAS

- 1 Para proporcionar maior eficácia de utilização da bibliografia pelos leitores, se interessados, as referências bibliográficas sobre o desastre serão apresentadas ao longo do texto.
- 2 O carbarilo, um inibidor da colinesterase, quando ingerido pelos humanos, é metabolizado rapidamente e eliminado na urina, pelo que a sua utilização não levanta muitos problemas de intoxicação humana. No entanto, mata diversos crustáceos e insectos benéficos, pelo que a sua aplicação é problemática e deve ser feita com cuidado (por exemplo, mata as abelhas, pelo que não deve ser usado na época da floração) [46].
- 3 E muito em especial pelos que se especializaram no domínio da Segurança dos Processos Químicos [1, 2].
- 4 Um outro acidente, ocorrido em Flixborough, UK, em 1974, foi também determinante para que se desse cada vez mais importância à segurança dos processos químicos e, em particular, para fazer emergir a ideia inovadora de se começar a procurar obter segurança inerente logo no desenvolvimento do processo. Os impactos deste desastre

no progresso da Segurança dos Processos Químicos são discutidos, de forma breve mas incisiva, em [47].

- 5 E até nos laboratórios académicos: ainda recentemente (Dezembro de 2008) ocorreu um acidente com um pós-graduado na Universidade da Califórnia que lhe provocou queimaduras tão graves que acabou por falecer. Este acidente provocou uma imensa discussão, ainda em curso, sobre o nível de segurança praticado nos laboratórios universitários e a deficiente atenção dada à formação dos estudantes de química no campo da segurança – ver, por exemplo [48, 49]. Quanto a acidentes industriais, todos os anos ocorrem vários com vítimas mortais entre os operários, por exemplo, uma notícia recente [50] refere duas explosões, ocorridas em dias seguidos, em fábricas na China (numa fábrica de corantes em Luoyang, Henan, 14 de Julho de 2009, 7 mortes e outros 10 trabalhadores feridos, mais 100 residentes na vizinhança atingidos por detritos e fumos) e em França (numa petroquímica da empresa Total, 15 de Julho, 2 mortes e outros 6 trabalhadores feridos).
- 6 Esta abreviatura resulta do nome inglês: methyl isocyanate.
- 7 Uma pesquisa na rede (Google, termo Bhopal, 2010.03.30) conduziu a 9 milhões de páginas.
- 8 Numerosos artigos “comemorativos” têm também sido publicados pela imprensa, por exemplo, em 2009, no vigésimo quinto aniversário, o *NY Times* referiu a efeméride do desastre, num artigo [51] que aliás foi também publicado pelo *Expresso*, embora com outro título [52].
- 9 A reactividade deve-se à presença de duas ligações duplas adjacentes na molécula; a reactividade é semelhante à dos aldeídos e cetonas ( $>C=O$ ), resultando em reacções de adição com compostos que tenham átomos de hidrogénio cumulo, mas intensificada pelo efeito cumulativo das duas ligações duplas adjacentes – envolve um “sistema insaturado cumulativo”, sendo as reacções mais vigorosas do que para os aldeídos e cetonas.
- 10 O facto de ser muito volátil (p. e.  $39.5^{\circ}C$ ) facilita a sua utilização industrial (pode ser facilmente usado em fase gasosa).
- 11 Note-se que, em geral, há uma associação forte entre a toxicidade e a reactividade dos compostos químicos: quando um composto tem grupos funcionais (ou partes da sua molécula) muito reactivos, por exemplo, nucleofílicos, electrofílicos ou lipofílicos, estas “filicidades”, que são conceitos unificadores da reactividade, conferem-lhe aptidão

para reagir com os compostos bioquímicos que constituem e mantêm os organismos vivos – e afectar em maior ou menor grau o funcionamento destes em estado estacionário (a chamada vida!). Por outro lado, mesmo compostos pouco reactivos, isto é, relativamente inertes, podem afectar o funcionamento dos seres vivos. Esta situação constitui mais um exemplo da complexidade das relações entre a química e a toxicologia [53].

- 12 O composto continua a ser usado – e a estar envolvido em acidentes. Em 28 de Agosto de 2008, ocorreu uma explosão numa fábrica da Bayer CropScience, no lugar de Institut, em Charleston, nos EUA (esta instalação pertenceu primitivamente à UC, tendo já sido mencionada no texto), onde se fabricavam quatro pesticidas a partir do MIC; o desastre provocou a morte de dois operários e severa destruição das instalações [54]. Embora a investigação sobre o acidente não tenha sido ainda concluída e a empresa tenha travado a divulgação da informação [55], sabe-se já que a explosão ocorreu no equipamento de tratamento de resíduos de uma linha de fabrico de um intermediário (metomilo) do fabrico de pesticidas, que usava MIC como reagente – o depósito deste composto para alimentação da linha, que continha 7 ton (a capacidade do depósito é 20 ton), situado a cerca de vinte metros, não foi atingido (o depósito de armazenagem permanente de MIC na instalação, que não esteve em risco porque se situava longe, contém tipicamente 100 ton do composto). Recentemente, na esteira do acidente, a empresa decidiu descontinuar a produção de dois pesticidas fabricados em Charleston em que utilizava o MIC, reduzir de 80% o inventário deste e passar a armazenar o composto em depósitos subterrâneos de capacidade mais reduzida [56, 57]. Esta instalação é hoje o único local onde ainda se fabrica MIC nos EUA.
- 13 E com outro depósito cheio do composto, que teve de ser destruído nos dias seguintes, por conversão em carbarilo, o único processo de eliminação exequível nas condições vigentes na fábrica, realizado em condições tão precárias que foi designado por “Operation Faith” [24] – a operação exigiu fé para se avançar com ela nas condições psicológicas vigentes após o desastre!
- 14 Sendo o MIC muito reactivo e as respectivas reacções exotérmicas, como a velocidade destas aumenta com a temperatura, o aquecimento dá origem a um ciclo de retroacção positiva – o avanço das reacções auto-reforça-se.

- <sup>15</sup> É também possível preparar o carbarilo a partir de outros reagentes, por outras vias de síntese.
- <sup>16</sup> É claro que quando um produto é obtido a partir de três reagentes, nem sempre é possível fabricá-lo por duas vias alternativas diferentes; o mesmo sucede, aliás, quando a via de síntese é elaborada e envolve mais reagentes. No entanto, a Química Industrial é fundamentalmente tecnologia (e não apenas ciência): quase sempre tem de procurar o detalhe particular que lhe permite resolver adequadamente o problema entre mãos com “arte” (ao passo que a ciência procura sobretudo generalizações racionais).
- <sup>17</sup> A “distorção” reducionista dos químicos académicos para a linearidade é evidenciada quando usam as setas nas equações químicas (Reagentes → Produtos), esquecendo reacções laterais, envolvimento de compostos não estequiométricos, etc, enfim os variados aspectos que introduzem complexidade nas reacções químicas.

## REFERÊNCIAS

- [1] D. A. Crowl e J. F. Louvar, *Chemical Process Safety Fundamentals with Applications*, 2ª ed, Prentice-Hall, 2002.
- [2] F. P. Lees, *Loss Prevention in the Process Industries*, 2ª ed., Elsevier, 1996.
- [3] T. A. Kletz, *Process Plants: A Handbook for Inherently Safer Design*, Taylor & Francis, 1998.
- [4] CCPS, AIChE, *Inherently Safer Chemical Processes – A Life Cycle Approach*, 2ª ed (revista), Wiley, 2009.
- [5] P. T. Anastas e J. C. Warner, *Green Chemistry – Theory and Practice*, Oxford UP, 1998, p. 30.
- [6] A. A. S. C. Machado, “Química e Desenvolvimento Sustentável – QV, QUIVES, QUISUS”, *Química – Boletim da SPQ* **95** (2004) 59-67.
- [7] F. P. Lees, *Loss Prevention in the Process Industries*, 2ª ed, Elsevier, 1996, Apêndice 5, p. 5.1-5.11.
- [8] D. A. Crowl e J. F. Louvar, *Chemical Process Safety Fundamentals with Applications*, 2ª ed, Prentice-Hall, 2002, p. 25-26.
- [9] C. Perrow, *Normal Accidents – Living with High-Risk Technologies*, Princeton UP, 1999, p. 355-360.
- [10] T. Kletz, *What Went Wrong? Case Histories of Process Plant Disasters*, 4ª ed., Gulf, 1999, p. 368-373.
- [11] T. Kletz, *Learning from Accidents*, 3ª ed., Gulf, 2001, Cap. 10, p. 110-121.
- [12] M. Heylin (ed), “Bhopal Report”, *C&EN* **63** (6, Fev. 11) (1985) 3,14-65.
- [13] W. Leokowski, “Ten Years Later – Bhopal”, *C&EN* **72** (51, Dez. 19) (1994) 8-18.
- [14] M. Reisch, “Tewnty Years Past Bhopal”, *C&EN* **82** (23, Jun. 7) (2004) 19-23.
- [15] J. F. Tremblay e M. Reisch, “Tewnty Years Past Bhopal”, *C&EN* **82** (49, Dez.6) (2004) 8.
- [16] J. F. Tremblay e M. Reisch, “Bhopal Today”, *C&EN* **83** (4, Jan. 24) (2004) 28-31.
- [17] J. Johnson, “Process Safety Since Bhopal”, *C&EN* **83** (4, Jan. 24) (2004) 32-34.
- [18] E. Hood, “Lessons Learned? Chemical Plant Safety Since Bhopal”, *Env. Health Perspect.* **112** (2004) A352-A359.
- [19] Acessível em: [http://www.sciencedirect.com/science?\\_ob=PublicationURL&\\_cdi=5255&\\_pubType=J&\\_acct=C000050221&\\_version=1&\\_urlVersion=0&\\_userid=10&md5=578c600293776f36abf20a70efe932a6&jchunk=18#18](http://www.sciencedirect.com/science?_ob=PublicationURL&_cdi=5255&_pubType=J&_acct=C000050221&_version=1&_urlVersion=0&_userid=10&md5=578c600293776f36abf20a70efe932a6&jchunk=18#18)
- [20] J. P. Gupta, “Editorial – Bhopal Gas Tragedy and its Effects on Process Safety”, *J. Loss Prev. Proc. Ind.* **18** (2005) 195-196.
- [21] J. P. Gupta, “Brief Report on the Conference”, *J. Loss Prev. Proc. Ind.* **18** (2005) 197-199.
- [22] J. P. Gupta, “Commentary on Keynote Lectures and Papers”, *J. Loss Prev. Proc. Ind.* **18** (2005) 200-204.
- [23] T. R. Chouhan, “The Unfolding of Bhopal Disaster”, *J. Loss Prev. Proc. Ind.* **18** (2005) 205-208.
- [24] R. K. Bisarya e S. Puri, “The Bhopal Gas Tragedy – A Perspective”, *J. Loss Prev. Proc. Ind.* **18** (2005) 209-212.
- [25] I. Eckerman, “The Bhopal Gas Leak: Analyses of causes and Consequences by Three Different Models”, *J. Loss Prev. Proc. Ind.* **18** (2005) 213-217.
- [26] V. R. Dhara e R. Dhara, “The Union Carbide Disaster in Bhopal: A Review of Health Effects”, *Arch. Env. Health*, **57** (2002) 91-404.
- [27] J. F. Tremblay, “Bhopal’s Wound”, *C&EN* **84** (4, Jan. 23) (2006) 26-28.
- [28] J. F. Tremblay, “Getting Past Bhopal”, *C&EN* **85** (32, Ag. 6) (2007) 26.
- [29] I. Labunska, A. Stephenson, K. Brigden, R. Stringer, D. Santillo e P. A. Johnston, *The Bhopal Legacy – Toxic Contaminants*, Greenpeace, 1999.
- [30] R. Stringer, I. Labunsk, K. Brigden e D. Santillo, *Chemical Stockpiles at UC India Limited in Bhopal: An Investigation*, Greenpeace, 2002.
- [31] I. Eckerman, *The Bhopal Saga – Causes and Consequences of the World’s Largest Industrial Disaster*, Universities Press, 2005.
- [32] T. D’Silva, *The Black Box of Bhopal – A Closer Look at the Word’s Deadliest Industrial Disaster*, Trafford, 2006.
- [33] D. Lapierre e J. Moro, *Five Past Midnight in Bhopal*, Scribner, 2001.
- [34] B. Hanna, W. Morehouse e S. Sarangi (eds), *The Bhopal Reader – Remembering Twenty Years of the World’s Worst Industrial Disaster*, Apex Press, 2005.
- [35] K. Jayaraman, “Bhopal Returns to Haunt Union Carbide’s Ex-chief”, *Chem. World* **6** (2009) 15.
- [36] W. Worthy, “Methyl Isocyanate: The Chemistry of a Hazard”, *C&EN* **63** (6, Fev. 11) (1985) 27-36.
- [37] T. D. J. D’Silva, A. Lopes, R. L. Jones, S. Singhawancha e J. K. Chan, “Studies of Methyl Isocyanate Chemistry in the Bhopal Incident”, *J. Org. Chem.* **51** (1986) 3781-3788.
- [38] S. Sriramachari, “The Bhopal Gas Tragedy: An Environmental Disaster”, *Curr. Sci.* **86** (2004) 905-920.
- [39] T. H. Gassert e V. R. Dhara, “The Bhopal Gas Tragedy: Evidence for Cyanide Poisoning not Convincing”, *Curr. Sci.* **89** (2005) 923-925.
- [40] F. I. Khan e S. A. Abbasi, “Inherently Safer Design Based on Rapid Risk Analysis”, *J. Loss Prev. Proc. Ind.* **11** (1998) 361-372.
- [41] A. A. S. C. Machado, “Alfred Nobel – O “Primeiro Químico Verde?””, *Química – Boletim da SPQ* **103** (2006) 45-55.
- [42] A. A. S. C. Machado, “Fabrico Industrial do Carbonato de Sódio no Século XIX: Exemplos Precoces de Química Verde e Ecologia Industrial”, *Química – Boletim da SPQ* **113** (2009) 25-30.
- [43] M. de Landa, *A Thousand Years of Nonlinear History*, Swerve, N. Iorque, 2000.
- [44] T. E. Graedel, “Green chemistry as systems science”, *Pure Appl. Chem.* **73** (2001) 1243-1246.
- [45] A. A. S. C. Machado, “Das Dificuldades da Química Verde aos Segundos Doze Princípios”, *Química – Boletim da SPQ* **110** (2008) 33-40.
- [46] W. Winterlin, G. Walker e A. Luce, “Carbaryl Residues in Bees, Honey, and Bee Bread Following Exposure to Carbaryl via the Food Supply”, *Arch. Env. Cont. Toxic.* **1** (1973) 362-374.



- [47] D. Hendershot, "Remembering Flixborough", *J. Chem. Health Saf.* **16**(3) (2009) 46-47.
- [48] J. Kemsley, "Negligence Caused UCLA Death", *C&EN*, **87** (19, Maio 11) (2009) 7.
- [49] J. Kemsley, "Learning from UCLA", *C&EN*, **87** (31, Ag. 3) (2009) 29-34.
- [50] "Fatal Explosions", *Chem. World*, **6** (9) (2009) 20.
- [51] S. Mehta, "A Cloud Still Hangs Over Bhopal", *NY Times* (2009) Dez. 3.
- [52] S. Mehta, "Bhopal – 19 Mil Mortos: 25 Anos Depois, a Contaminação Continua", *Expresso* (2009) Dez. 12.
- [53] R. Bowonder, "The Bhopal Incident: Implications for Developing Countries". *Environmentalist* **5** (1985) 89-103.
- [54] J. Johnson, "Runway reactions - Bayer Accident", *C&EN*, **87** (9, Maio 11) (2009) 25-27.
- [55] J. Johnson, "What Should the Public Know?", *C&EN*, **87** (16, Abril 20) (2009) 36.
- [56] J. Johnson, "Toxic Reduction – Bayer Plans to Cut Methyl Isocyanate", *C&EN*, **87** (36, Set. 7) (2009) 50.
- [57] H. Carmichael, "Bayer Bows to Safety Concerns", *Chem. World*, **6**(10) (2009) 18.



## ACTUALIDADES CIENTÍFICAS

### POROS EM ABUNDÂNCIA!

Ao prolongar os segmentos orgânicos que posicionam os clusters metálicos nas redes de compostos extremamente porosos, investigadores dos EUA e da Coreia do Sul sintetizaram novos materiais com maior porosidade e área superficial do que alguma vez conseguido (Science, DOI: 10.1126/science.1192160). Os novos compostos (Metal Organic Framework – MOF) apresentam também uma grande propensão para adsorver quantidades excepcionais de gás. Estas propriedades podem levar os novos materiais a aplicações comerciais, nomeadamente para armazenamento e separação de gases.

Os MOFs são materiais cristalinos compostos de iões metálicos ou clusters que estão ligados por ligantes orgânicos. Vários grupos de investigação demonstraram que os seus poros largos, aberturas internas e elevada área superficial – que supera largamente os valores nos carvões activados e nos zeólitos – tornam os MOFs muito adequados para utilização em armazenamento e purificação de gases, assim como em catálise, sensores químicos e biotecnologia. Em apenas poucos anos, o interesse

na investigação de MOFs cresceu rapidamente.

Aumentando a sua porosidade e capacidade de adsorção de gases para valores superiores aos que já foram conseguidos poderá projectar os MOFs para o próximo nível de comercialização. No entanto, os esforços para o conseguir conduzem frequentemente a materiais frágeis que não conseguem suportar a adsorção e desorção repetida de gases ou que contêm duas redes cristalinas que crescem com uma geometria inacessível, reduzindo por isso a sua porosidade.

Recentemente, o professor de química Omar M. Yaghi e o post-doc Hiroyasu Furukawa da Universidade da Califórnia de Los Angeles e Jaheon Kim da Universidade de Soongsil, em Seoul, e outros colaboradores, sintetizaram MOFs com propriedades recorde por alongamento dos ligantes orgânicos e pela combinação de ligantes usados na síntese de outros MOFs com propriedades excepcionais. Por exemplo, ao substituir as unidades de tribenzoato de benzeno no MOF-177 por ligantes estruturalmente relacionados, mas alongados, ou com uma

combinação desses ligantes, a equipa preparou MOF-200 e MOF-210, respectivamente.

A capacidade de adsorção de CO<sub>2</sub> e de N<sub>2</sub> (cerca de 2400 cm<sup>3</sup>/g), supera significativamente os valores registados anteriormente. A área superficial do MOF-210 (6240 m<sup>2</sup>/g) e o seu volume de poros estabelecem também novos recordes. "Os MOFs tem sido populares desde há algum tempo devido às suas áreas superficiais muitos elevadas", diz o professor de química Seth M. Cohen da Universidade da Califórnia de San Diego. Mas o estudo actual "leva isto ao extremo, produzindo MOFs com áreas superficiais extremamente elevadas". Para exemplificar a ordem de grandeza, Cohen salienta que apenas uma grama de MOF-210 corresponde a aproximadamente 90% da área de superfície de um campo de futebol oficial.

(Adaptado do artigo de 02/07/2010 de Mitch Jacoby: *Poros Galore*, *Chemical & Engineering News*, <http://pubs.acs.org/cen/news/88/i27/8827notw1.html>)

HG

