

# INVESTIGAÇÃO DOS MECANISMOS DAS REAÇÕES DOS ATIVOS E IMPLANTAÇÃO DE UM PROGRAMA DE GESTÃO DE RESÍDUOS QUÍMICOS NO UNIPAM

Bruno Dias Cardoso\*

Lídia Maria Almeida\*

Valdir Peres\*\*

**RESUMO:** Nos dias atuais, a Química tem representado um passo importante na obtenção de inúmeros produtos fundamentais à humanidade. Porém, a produção também gera inúmeros inconvenientes, como a formação de subprodutos tóxicos e a contaminação do ambiente e do próprio homem. Hoje as indústrias, principalmente aquelas que utilizam produtos químicos em seus processos produtivos, são as maiores responsáveis pela geração de resíduos perigosos e o grande alvo de cobrança e fiscalização pela sociedade e pelos órgãos competentes. Além delas, as universidades e os institutos de pesquisa, atualmente em número crescente, têm contribuído significativamente para o aumento dos referidos resíduos, que se diferenciam daqueles gerados em unidades industriais por apresentarem baixo volume, mas grande diversidade de composição. Estes podem ser classificados em dois tipos: o ativo, que é gerado continuamente, fruto de atividades rotineiras de aulas práticas de laboratório ou atividades de pesquisa, e o passivo, constituído por frascos sem rótulo e restos reacionais. O presente trabalho teve como objetivo equacionar formas de tratamento de resíduos gerados nas várias disciplinas experimentais e nos laboratórios de pesquisa do UNIPAM, buscando atingir os 5 Rs da Agenda 21: reduzir, reutilizar, recuperar, reaproveitar e reprojeter.

**PALAVRAS-CHAVE:** Química ambiental. Gerenciamento de resíduos químicos. Química verde.

**ABSTRACT:** In the current days chemistry has represented an important step in the acquisition of innumerable basic products to the humanity. However, production also generates innumerable inconveniences, as the toxic sub-product formation and the contamination of the environment and the proper man. Today industries, mainly those that use chemical products in its productive processes, are the greater responsible for the

---

\*Graduandos em Química pelo UNIPAM e bolsistas do VI PIBIC (brunoqmc@hotmail.com) / (lidiamaalmeida@gmail.com)

\*\*Professor Titular do UNIPAM (valdir@unipam.edu.br)

generation of dangerous residues and the great target of collection and fiscalization for the society and the competent agencies. Beyond them, universities and the research justinian codes, currently in increasing number, has contributed significantly for the increase of the related , that if they differentiate those generated in industrial units for presenting low volume, but great diversity of composition. These can be classified in two types: the asset, that is generated continuously, fruit of routine activities of practical lessons of laboratory or activities of research, and the liabilities, consisting for reaction bottles without label and remaining portions. The present work had as objective to equate forms of treatment of residues generated in several experimental subjects and in the laboratories of research of the UNIPAM, searching to reach the 5 Rs of Agenda 21: to reduce, to reuse, to recoup, to reuse and to reproject.

**KEY-WORDS:** Ambient chemistry. Management of chemical residues. Green Chemistry.

## 1 INTRODUÇÃO

No atual cenário, momento em que vários segmentos da sociedade têm se preocupado cada vez mais com a questão ambiental, as universidades não podem mais sustentar a medida cômoda de simplesmente ignorar sua posição geradora de resíduos, mesmo porque esta atitude fere frontalmente o papel que ela própria desempenha, quando avalia (e geralmente acusa) o impacto causado por outras unidades geradoras de resíduos fora dos seus limites físicos. Assim sendo, frente ao papel importante que as universidades desempenham na sociedade, frente à importância ambiental que estes resíduos podem apresentar, e por uma questão de coerência de postura, é chegada a hora de as universidades, e em especial dos Institutos e Departamentos de Química, implementarem seus programas de gestão de resíduos (JARDIM, 1998).

Os resíduos gerados em laboratórios de ensino diferenciam-se daqueles gerados em unidades industriais por apresentarem baixo volume, mas grande diversidade de composições, o que dificulta a tarefa de estabelecer um tratamento ou uma disposição final padronizada para todos. Até 1998, existia no UNIPAM apenas um laboratório de química, no prédio da Faculdade de Filosofia, Ciências e Letras, que atendia à plenificação (habilitação) em química do Curso de Ciências. As aulas práticas se resumiam a umas poucas, durante o único ano da habilitação, sem regularidade. De lá para cá, a coisa mudou significativamente: foram criados, dentre outros, os cursos de Ciências Biológicas – licenciatura e bacharelado – de Farmácia, de Química – licenciatura e bacharelado –, de

Agronomia, de Nutrição e de Zootecnia, todos com demanda contínua de aulas práticas de Química.

De maneira geral, o problema da geração de resíduos químicos nos laboratórios de ensino e pesquisa atinge graves proporções, não só em Patos de Minas, e tem sido relegado a um plano secundário. Na maioria dos casos, os resíduos são acumulados de forma inadequada e ficam aguardando um destino final, isso quando são estocados. Infelizmente, a cultura ainda dominante é de descartá-los na pia do laboratório, já que a maioria das instituições brasileiras de ensino e pesquisa não tem uma política institucional clara que permita um tratamento global do problema.

Para contornar essa situação, as legislações ambientais de todos os países vêm evoluindo e se adaptando às novas realidades, visando a coibir severamente os abusos. Essas legislações vêm também incorporando novas exigências no monitoramento das emissões voláteis no ar e no lançamento de resíduos industriais nos corpos aquíferos.

Apesar de diversas ações isoladas, essa questão precisa ser encarada coletivamente por toda a comunidade científica e pelos órgãos de fomento, dada a sua relevância. O primeiro passo para enfrentar esse desafio é assumir conscientemente a responsabilidade para com os rejeitos gerados nos laboratórios de ensino e pesquisa e, depois, lutar pelo estabelecimento de uma política institucional de gerenciamento desses resíduos. Acreditando em mudanças de paradigmas, o presente trabalho buscou os seguintes objetivos:

- desenvolver e implementar um programa de gestão de resíduos químicos no UNIPAM, revertendo a cultura atualmente existente;
- equacionar adequadamente a geração de resíduos químicos nos laboratórios do UNIPAM, no sentido de minimizar o seu volume;
- propiciar o correto descarte e a destinação final dos resíduos químicos;
- sensibilizar professores, alunos e funcionários dos riscos ao meio ambiente e à saúde que os resíduos produzidos em aulas práticas ou em atividades de pesquisa podem gerar, priorizando-se, assim, o lado humano no programa de gestão de resíduos, compatibilizando o que se ensina na graduação com o que se pratica profissionalmente na rotina dos laboratórios de química;
- recuperar resíduos, transformando-os em matéria-prima para ser utilizada em outros processos;
- produzir e repassar conhecimento referente ao tratamento de resíduos gerados em laboratórios de ensino e de pesquisa;
- inserir no UNIPAM mais uma linha de pesquisa para atender aos alunos do Mestrado em Ciências Ambientais da REDEINCA.

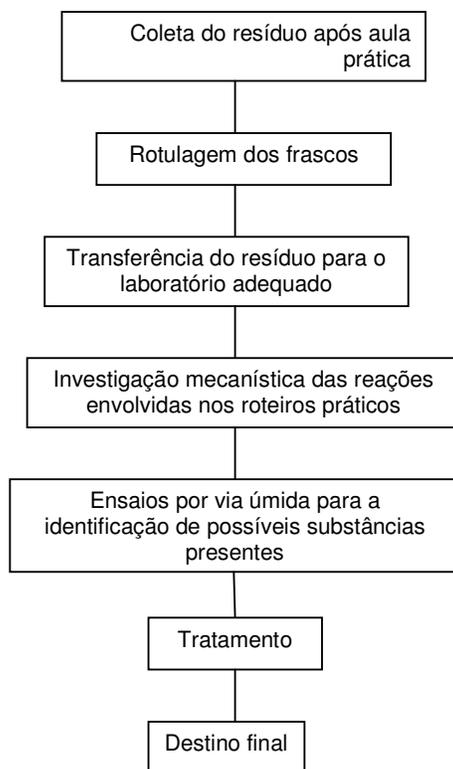
## 2 DESENVOLVIMENTO

Fomentou-se uma metodologia com a inclusão de uma consciência ética, com relação ao uso e ao descarte de produtos químicos, buscando atingir os 5 Rs da Agenda 21: reduzir, reutilizar, recuperar, reaproveitar e reprojeter. Assim, muitas vezes o que era resíduo químico transformou-se em produto químico recuperado, ficando disponível para reutilização.

Normalmente, ao ser implementado, um programa de gestão contempla dois tipos de resíduos: o *ativo*, fruto das atividades rotineiras dentro da unidade geradora, e o *passivo*, que compreende todo aquele resíduo estocado, via de regra não caracterizado, aguardando destinação final. Este último inclui desde restos reacionais, passando por resíduos sólidos, até frascos de reagentes ainda lacrados, mas sem rótulos. As unidades geradoras do UNIPAM não têm o passivo. Se, por um lado, a inexistência desse estoque muito facilita na implementação do Programa de Gestão, por outro lado, mostra a realidade com que os resíduos sempre foram tratados na Instituição.

Para o desenvolvimento deste trabalho, nenhum método sofisticado de análise foi empregado. Todos os roteiros foram baseados na aplicação de ensaios clássicos por via úmida aos materiais em estudo. Assim, para o estudo do ativo, o esquema de trabalho englobou procedimentos simples de laboratório, os quais possibilitaram, pelo menos na maioria dos casos, a indicação de uma substância ou grupo de substâncias que pudessem corresponder ao produto sob análise.

O presente trabalho foi desenvolvido nos laboratórios de química da FAFIPA e, para ordená-lo, ficou estabelecido o fluxograma apresentado na Figura 1.

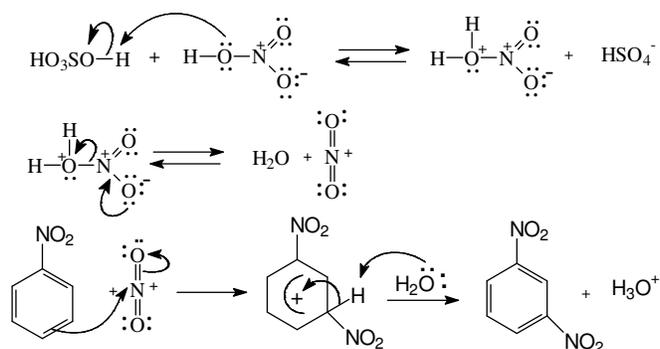


**Figura 1** – Fluxograma proposto para a implementação do programa de gestão de resíduos químicos no UNIPAM.

Toda ação foi precedida da investigação mecanística das reações envolvidas, obtendo-se, assim, uma garantia da qualidade dos analitos gerados e da eficiência do tratamento efetuado.

## **2.1 GESTÃO DO RESÍDUO GERADO NA SÍNTESE DO *m*-DINITROBENZENO**

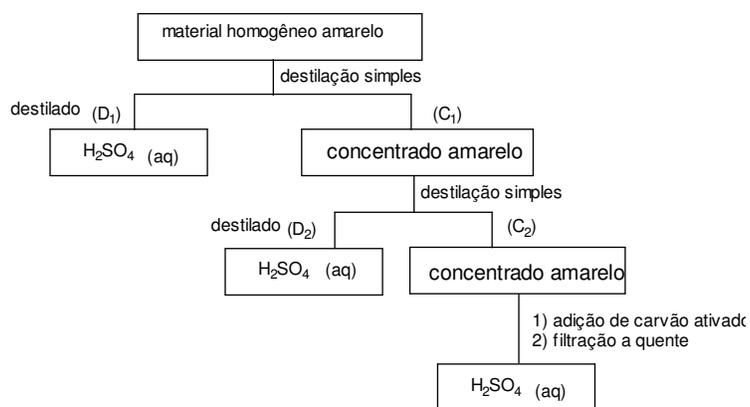
A síntese do *m*-dinitrobenzeno foi realizada por 58 alunos do curso de Farmácia, divididos em 15 grupos, seguindo roteiro proposto por PERES (2005), adaptado de GONÇALVES et al (1988), e de acordo com a previsão mecanística apresentada na Figura 2.



**Figura 2** – Mecanismo da síntese do *m*-dinitrobenzeno (SOLOMONS, 2002).

Além do *m*-dinitrobenzeno, teoricamente, são formados também 6% do isômero *orto* e 1% do isômero *para*. Isso, no entanto, não pôde ser comprovado pelos métodos de identificação disponíveis.

A aula prática resultou em 17 lotes de material homogêneo e amarelo, constituído, supostamente, por  $\text{H}_2\text{SO}_{4(\text{aq})}$ ,  $\text{HNO}_{3(\text{aq})}$ , nitrobenzeno e *m*-dinitrobenzeno não-coletado. Para a gestão desse resíduo, equacionou-se o fluxograma da Figura 3.



**Figura 3** – Fluxograma proposto para a gestão do resíduo gerado na síntese do *m*- dinitrobenzeno

Primeiramente, procurou-se identificar se realmente todos os lotes possuíam a mesma característica. Para isso, procedeu-se à determinação da densidade pelo método do picnômetro e, em seguida, foram medidos os pHs, utilizando-se pHmetro (Marte, modelo MB-10), calibrado em escala de 0,01 com solução tampão de pH 4,0 e pH 7,0. Os resultados obtidos são apresentados na tabela 1, a seguir:

Nº do lote	Densidade	pH
01	1,011	1,09
02	1,029	0,84
03	1,014	0,97
04	1,009	1,06
05	1,023	0,86
06	1,014	0,97
07	1,016	0,96
08	1,017	0,93
09	1,022	0,91
10	1,015	0,95
11	1,035	0,77
12	1,014	0,94
13	1,015	0,98
14	1,014	0,99
15	1,017	0,99
16	1,022	0,87
17	1,014	0,97

**Tabela 1:** Densidades e pHs dos lotes obtidos na síntese do *m*-dinitrobenzeno

A elevada acidez dos 17 lotes de resíduos, apresentada na tabela 1, mostra a impossibilidade de se descartar esse resíduo em qualquer corpo d' água. Realmente, de acordo com os artigos 24 e 34, da Resolução nº 357, do Conselho Nacional do Meio Ambiente (BRASIL, CONAMA,2005, p. ?), "os efluentes de qualquer fonte poluidora somente poderão ser lançados, direta ou indiretamente, nos corpos de água, após o devido tratamento e desde que obedeçam às condições, padrões e exigências dispostos nesta resolução e em outras normas aplicáveis". Em relação ao pH, a exigência para o descarte correto é uma faixa de 5 a 9.

Com base no sistema reacional mostrado na Figura 2 e, supondo que uma quantidade mínima de reagente não reagiu totalmente, realizaram-se ensaios visando a identificar  $H_2SO_{4(aq)}$ ,  $HNO_{3(aq)}$  e nitrobenzeno no resíduo.

Para a identificação de  $H_2SO_4$ , preparou-se uma solução de  $BaCl_2$  com uma concentração de 0,1 mol/L. A formação de um precipitado branco *in situ*, obtido pela adição de 1mL do resíduo e 1mL de  $BaCl_2$ , confirmou a presença de  $H_2SO_4$  (GOULART, 2004).

Já o teste para identificar a presença de  $HNO_3$  foi feito pela adição de um pequeno fragmento de cobre, previamente limpadado com lixa, a uma alíquota do resíduo.

Neste caso, a evolução da coloração azul-esverdeada indica a presença de  $\text{HNO}_3$ . Como não aconteceu esta mudança de cor, descartou-se a presença de  $\text{HNO}_3$ .

O teste para a presença de nitrobenzeno (SOARES, 1988) foi feito misturando-se uma pequena quantidade do resíduo a 1,5 mL de sal de Mohr a 5% (solução de sulfato ferroso amoniacal – que é um sulfato duplo de ferro e amônio – utilizado para a determinação quantitativa por oxidimetria). A essa mistura, adicionaram-se 1 gota de ácido sulfúrico 6 mol/L e 1 mL de solução metanólica de hidróxido de potássio 2 mol/L. A evolução de cor do azul para marrom confirmou a presença de nitrobenzeno.

O ensaio para *m*-dinitrobenzeno é o mesmo teste para compostos polinitrados (SOARES, 1988) onde compostos aromáticos di e trinitrados reagem com hidróxido de sódio, formando complexos de coloração púrpura, azulada ou vermelha. Para este teste, foi feita a dissolução de 1 mL do resíduo em 10 mL de acetona, adicionando-se 2 a 3 mL de hidróxido de sódio a 10%, com agitação constante. A formação de uma coloração vermelha confirmou a presença de *m*-dinitrobenzeno.

Os ensaios anteriores constituíram um passo definitivo para a gestão do material, chegando-se à conclusão de que o melhor caminho seria destilar os 17 lotes do resíduo. Feito isso, obteve-se  $\text{H}_2\text{SO}_{4(\text{aq})}$  como destilado ( $\text{D}_1$ ), identificado pelo teste com  $\text{BaCl}_2$ , e as demais substâncias como um novo concentrado, denominado  $\text{C}_1$ .  $\text{D}_1$  foi titulado com  $\text{NaOH}$  0,01 mol/L e fenolftaleína como indicador e as concentrações das soluções dos 16 lotes de 1L, e do lote 17, constituído por apenas 250 mL, são apresentados na tabela 2.

Nº do lote	Concentração (mol/L)	Nº do lote	Concentração (mol/L)	Nº do lote	Concentração (mol/L)
01	0,0008	07	0,0016	13	0,0032
02	0,0013	08	0,0050	14	0,0024
03	0,0025	09	0,0013	15	0,0022
04	0,0016	10	0,0012	16	0,0036
05	0,0008	11	0,0006	17	0,0065
06	0,0016	12	0,0012		

**Tabela 2:** Concentrações das soluções aquosas constituintes de  $\text{D}_1$ .

A concentração média de 0,0022 mol/L do destilado  $\text{D}_1$  (16,25 L) permitiu o descarte na pia de forma correta. Realmente, medido o pH de cada lote obteve-se a medida de 6.09, estando, portanto, de acordo com as normas do artigo 34 da Resolução 357 do CONAMA.

O novo concentrado amarelo gerado ( $C_1$ ), com um volume de 0,75 L, teve seu pH medido em pHmetro (Marte, modelo MB-10), calibrado em escala de 0,01 com solução tampão de pH 4,0 e pH 7,0, encontrando-se estranhamente um valor de  $-0,82$ . Uma explicação para este fato é proposta por ATKINS (2002). Segundo o autor, um dos tipos de equilíbrio químico é o que existe entre ácidos e bases em uma solução aquosa. Equilíbrios com a transferência de prótons, segundo a teoria de ácidos e bases de Brønsted-Lowry, são estabelecidos muito rapidamente (no intervalo de alguns nanossegundos) e são responsáveis pelas variações de pH.

Os valores de pH podem ser determinados com a equação  $\text{pH} = -\log [H^+]$ , para soluções diluídas com concentração  $H^+ \leq 0,1 \text{ mol/L}$ , ou de acordo com a expressão  $\text{pH} = -\log a_{H_3O^+}$ , para soluções mais concentradas, onde  $a$  é a concentração dos íons que realmente participam dos fenômenos químicos e físico-químicos do meio, e  $H_3O^+$  é o cátion hidrogênio, uma representação de estado do próton em solução aquosa. Uma vez que a escala de pH vai de 0 a 14, valores menores que zero ou maiores que 14 sugerem que deva ser usada a segunda equação. Se o valor encontrado com a primeira equação for menor que zero, pode-se propor que a atividade de  $H^+$  seja 1.

Tendo em vista a grande acidez de  $C_1$ , repetiu-se a destilação simples, esperando-se obter novamente  $H_2SO_{4(aq)}$  como destilado. Surpreendentemente, durante esta destilação, observou-se a evolução de dióxido de nitrogênio e, por isso, optou-se por não prosseguir com este processo. Contudo, obteve-se um lote de 300 mL de destilado  $D_2$ , que, através de teste de identificação citado anteriormente, mostrou a presença  $H_2SO_4$  confirmada, como se esperava. Foi então determinada a sua concentração, mediante titulação com NaOH 1, mol/L, encontrando-se o valor de 0,1 mol/L.

O passo seguinte foi o tratamento de  $C_1$ , que não pôde ser totalmente destilado, e  $C_2$ , concentrado também amarelo gerado durante a destilação de  $C_1$ . Inicialmente, mediu-se o pH de  $C_2$  em pHmetro (Marte, modelo MB-10), calibrado em escala de 0,01 com solução tampão de pH 4,0 e pH 7,0, obtendo-se o valor de  $-1,74$ , valor justificado anteriormente.

Foi feita a tentativa de promover a precipitação do *m*-dinitrobenzeno não coletado na prática realizada, de acordo com o roteiro proposto por PERES (2005), adaptado de GONÇALVES (1988). Para isso, trabalhando na capela, transferiu-se uma amostra de 50 mL de  $C_2$  para um balão de 250 mL, adicionando-se a ela 10 mL de ácido nítrico concentrado, sob agitação e com resfriamento em gelo picado. Após alguns minutos depois da agitação, adaptou-se um condensador de refluxo e a mistura foi aquecida, com agitação contínua por 45 minutos. Após esse tempo, verteu-se a mistura sobre 150 mL de

água gelada contida em um bquer. Filtrou-se sob sucção e lavou-se bem com água gelada até a completa remoção do resíduo ácido, o que foi testado com papel-tornassol azul.

A técnica anterior não forneceu o resultado esperado e, desse modo, optou-se pela adição de carvão ativado para eliminação do material que dava a cor amarela a C<sub>1</sub> e C<sub>2</sub> provavelmente *m*-dinitrobenzeno não coletado e nitrobenzeno que não reagiu. Para isso, C<sub>1</sub> foi aquecido até próximo da ebulição, em bquer de 500 mL, onde foi adicionado carvão ativado, com posterior filtração a quente em papel-filtro pregueado. Obteve-se, assim, um filtrado incolor, indicação de que o material de cor amarela foi adsorvido pelo carvão ativado. No filtrado, foi identificada apenas a presença de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, mediante a formação de um precipitado branco pela adição de BaCl<sub>2</sub>. Este ácido foi titulado com NaOH 1 mol/L, encontrando-se a concentração de 0,28 mol/L, e armazenado para reutilização.

Seguindo-se a metodologia anterior para os 300 mL de C<sub>2</sub>, constatou-se que o concentrado tratado com carvão ativado estava perfurando o papel-filtro durante a filtração, indicação de existência de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> muito concentrado. Assim, optou-se por diluí-lo numa proporção de 100 mL de C<sub>2</sub> para 900 mL de água. Com isso, foi possível recuperar três lotes de H<sub>2</sub>SO<sub>4(aq)</sub>, que, ao serem titulados com NaOH 3 mol/L, apresentaram uma concentração de 0,4 mol/L.

O passo seguinte foi tentar recuperar os 70g de carvão ativo utilizado. Para isso, foi feita uma regra de três a partir do roteiro de aula prática proposto por IANHEZ (2005). Ao carvão ativado impuro retirado do papel-filtro foram acrescentados 1400 mL de água destilada e, em seguida, 210 mL de HCl 1 mol/L. Aqueceu-se por 20 minutos, sob agitação constante, e deixou-se decantar, separando-se o sobrenadante. Em seguida, lavou-se com água destilada, desprezando-se o sobrenadante, até esta solução estar livre do ácido, verificado com papel-tornassol azul. Secou-se o produto em estufa a 105 °C, por 24 horas, e guardou-se, ainda quente, em recipiente seco e tampado.

## **2.2 GESTÃO DO RESÍDUO GERADO NA SÍNTESE DA DIBENZALACETONA**

Partindo-se de roteiro proposto por PERES (2005), adaptado de GONÇALVES (1988), os 21 grupos de 4 alunos em cada um, dos cursos de Química e de Farmácia do UNIPAM, em aula prática de química orgânica, tinham como meta realizar a síntese da 1,5-difenil-(*E,E*)-1,4-pentadien-3-ona (dibenzalacetona), através da condensação aldólica cruzada de duas moléculas de benzaldeído e uma molécula de acetona em meio básico.

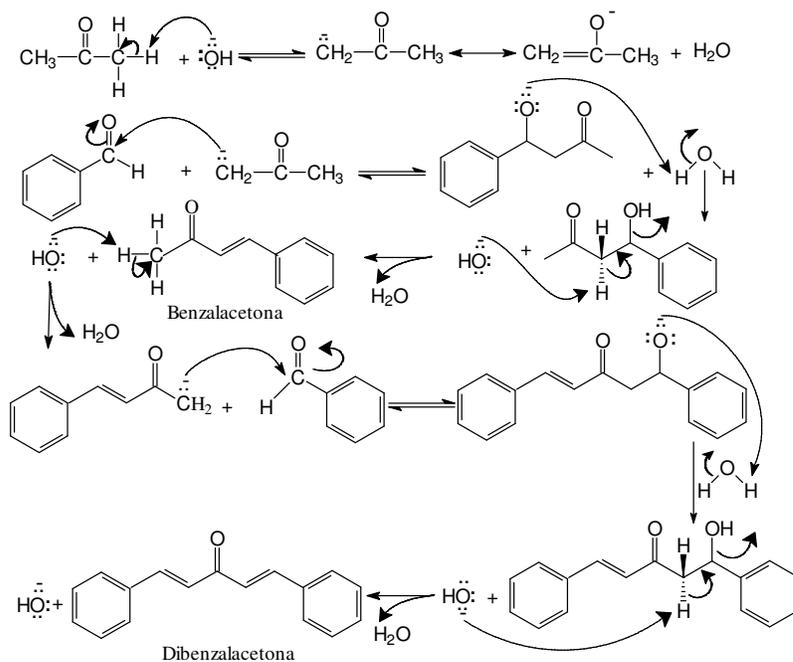
Sendo uma das reações mais utilizadas para a síntese de ligações carbono-carbono, a condensação aldólica baseia-se na formação de um íon enolato e na sua

subseqüente reação com uma molécula de um aldeído ou cetona, originando um  $\beta$ -hidroxialdeído ou uma  $\beta$ -hidroxicetona, respectivamente (designados genericamente por aldóis). Os aldóis têm tendência a se desidratar espontaneamente para formarem aldeídos ou cetonas  $\alpha,\beta$ -insaturados, estabilizados por ressonância (SOLOMONS, 2002).

A formação da 1,5-difenil-(*E,E*)-1,4-pentadien-3-ona (dibenzalacetona), um composto que é utilizado como um dos componentes de protetores solares, é um exemplo de uma condensação aldólica “mista” ou “cruzada” chamada também de reação de Claisen-Schmidt, pois estabelece-se entre dois compostos carbonílicos diferentes. Nestas condições, para que a condensação aldólica resulte na formação majoritária de um produto, é necessário que um dos reagentes não condense com ele próprio, ou seja, não tenha a possibilidade de formar um íon enolato em meio básico. É o que acontece com o benzaldeído, dado que não tem carbonos com hidrogênio  $\alpha$  relativamente ao grupo carbonila.

O aduto formado por condensação de uma molécula de acetona e uma molécula de benzaldeído em meio básico é a *E*-4-fenilbut-3-en-2-ona (benzalacetona), a qual possui ainda átomos de hidrogênio ácidos, pelo que assim forma um novo íon enolato, que condensa com uma nova molécula de benzaldeído. Dá-se, assim, uma nova condensação aldólica para originar o produto final.

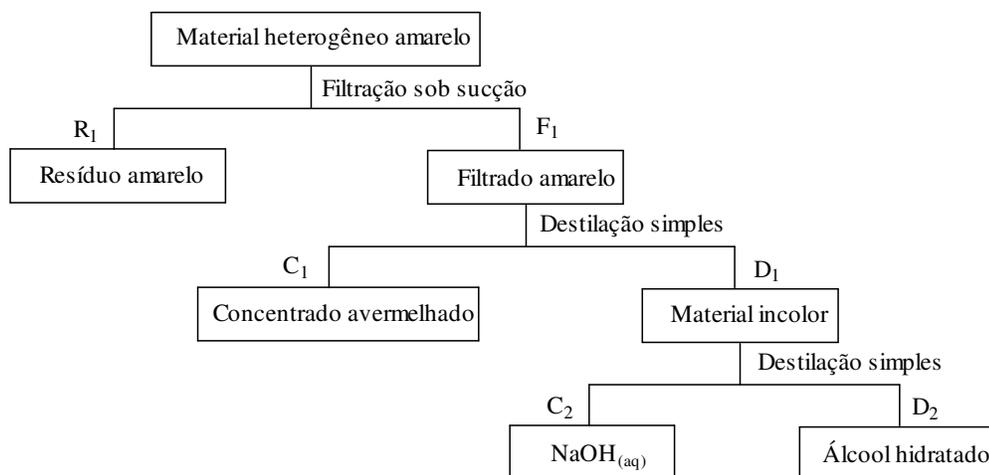
A previsão mecanística para toda a reação é apresentada na Figura 4.



**Figura 4 - Mecanismo da síntese da dibenzalacetona (SOLOMONS, 2002)**

Seguindo o roteiro proposto para a aula prática, os alunos colocaram em um elenmeyer de 500 mL uma solução fria de 10 g de hidróxido de sódio em 100 mL de água e 80 mL de álcool etílico absoluto. Com agitação vigorosa, adicionaram mistura previamente preparada, de 10,6 g (10,1 mL) de benzaldeído e 5,0 g (6,3 mL) de acetona. Agitaram continuamente e mantiveram à temperatura de 20 a 25 °C, por 30 minutos, por imersão em cuba contendo água fria. Filtraram a vácuo e lavaram com água fria, para eliminarem o excesso de hidróxido, fazendo controle com tornassol vermelho.

Da aula prática realizada pelos 21 grupos, de 4 alunos em cada um, dos cursos de Química e de Farmácia, foram gerados 23 lotes de material de cor amarela e formado supostamente por dibenzalacetona não coletada, NaOH e EtOH. Para sua gestão, planejou-se o fluxograma apresentado na Figura 5.



**Figura 5** - Fluxograma para a gestão dos resíduos produzidos na síntese da dibenzalacetona

Uma vez fracionado o material heterogêneo, por filtração sob sucção, obteve-se um resíduo amarelo e um filtrado (F<sub>1</sub>) da mesma cor. O resíduo (R<sub>1</sub>), depois de seco ao ar, foi pesado, obtendo-se 19 g, os quais foram recristalizados mediante adição de 5 mL de EtOH para cada 1 g, com aquecimento em chapa aquecedora por 20 minutos, a 60 °C, sob refluxo. Uma vez promovida a filtração a quente e feito o resfriamento do filtrado em banho de gelo, obteve-se um precipitado amarelo. Esse material foi filtrado sob sucção e lavado exaustivamente com etanol gelado. Isso resultou em 12 g de material recristalizado, do qual tomou-se uma pequena amostra, a qual foi dissolvida em CCl<sub>4</sub>. Em seguida, adicionou-se uma gota de solução a 25% (v/v) de bromo em ácido acético a 80%, observando-se o descolorimento do bromo, o que constitui teste positivo para dibenzalacetona (MANO, 1987). Diante desse resultado, determinou-se o ponto de fusão, obtendo-se a faixa de 110 °C-112

°C, (não corrigido) correspondente na literatura à dibenzalacetona (MANO, 1987), a qual foi armazenada no Laboratório de Química Orgânica para reutilização.

Durante o processo de recristalização dos 19 g e no processo de recristalização feito pelos alunos, foram gerados 2 litros de um material heterogêneo amarelo, constituído por EtOH e dibenzalacetona. O fracionamento deste material por filtração sob sucção gerou 5 g de dibenzalacetona assim identificada por ponto de fusão 110 °C a 115 °C (não corrigido) e um filtrado amarelo que, após destilado no intervalo de 78 °C a 100 °C, gerou 1,8 litro de um azeótropo etanol/água de graduação 95 °GL. Nesse processo, a destilação gerou 2 g de um concentrado amarelo, que foi desprezado no final do processo.

O passo seguinte foi a destilação do filtrado amarelo ( $F_1$ ), obtendo-se um destilado ( $D_1$ ) onde foi identificada a presença de NaOH, confirmada no teste de chama, utilizando bico de Bunsen e alça de Platina, onde a indução do  $Na^+$  na chama tingiu a mesma de uma intensa coloração amarela.

Procedeu-se, inicialmente, à avaliação do pH dos 15,700 litros de ( $D_1$ ) em pHmetro (Marte, modelo MB-10), calibrado em escala de 0,01 com solução tampão de pH 4,0 e pH 7,0. Os resultados são apresentados na tabela 3.

Nº do lote	pH	Nº do lote	pH
01	10,00	09	9,77
02	9,05	10	10,49
03	11,28	11	10,16
04	9,06	12	9,84
05	10,15	13	10,59
06	9,14	14	8,80
07	10,47	15	10,39
08	8,88	16	9,69

**Tabela 3-** pHs dos lotes de destilados obtidos no tratamento do material heterogêneo gerado no procedimento 2.2.2.

O passo seguinte foi identificar se  $D_1$  era formado por mais algum constituinte além do  $NaOH_{(aq)}$ .

O primeiro passo feito com  $D_1$  foi o ensaio com o reagente de Tollens, que consiste na formação de um espelho de prata diante da presença de aldeídos (SHRINER, 1983). Para isso, um tubo de ensaio foi limpo cuidadosamente com ácido nítrico concentrado e lavado repetidas vezes com água destilada; em seguida, foram adicionados 3

mL do reagente de Tollens, 2 mL de D<sub>1</sub>. A não ocorrência da formação do espelho de prata descartou a presença de benzaldeído em D<sub>1</sub>.

O ensaio seguinte foi o teste de Jones, que se baseia na oxidação de álcoois primários e secundários a ácidos carboxílicos e cetonas, respectivamente, pelo ácido crômico. A oxidação ocorre em um intervalo de tempo de 5 segundos, é acompanhada pela formação de um precipitado verde de sulfato crômico (SOARES,1988). Nesse caso, a evolução do precipitado verde confirmou a presença de EtOH em D<sub>1</sub>.

Com o objetivo de se separar o NaOH<sub>(aq)</sub> do EtOH, D<sub>1</sub> foi destilado novamente, onde no intervalo de 78 °C a 100 °C foi coletado um azeótropo etanol/água, que parou de ser coletado quando não ocorreu mais a queima de uma alíquota deste. Este processo gerou 12 litros de azeótropo etanol/água, identificado novamente com o ensaio de Jones, e com graduação apresentada na tabela 4, e identificada com pesa-álcool “Gay Lussac”, os quais foram adicionados ao azeótropo etanol/água de graduação 95 °GL, resultando em um azeótropo com graduação 30 °GL, que foi encaminhado para ser utilizado como material de limpeza dos laboratórios da FAFIPA.

Nº do lote	°GL	Nº do lote	°GL
01	17	07	14
02	14	08	12
03	14	09	4
04	7	10	13
05	8	11	7
06	12	12	10

**Tabela 4** - Graduação do EtOH recuperado.

No processo de destilação de D<sub>1</sub>, foram gerados 3,5 litros de NaOH<sub>(aq)</sub> identificados novamente pelo testes de chama, os quais tiveram sua concentração determinada a um valor de 0,02 mol/L, obtida através da titulação com uma solução de HCl a 0,1 mol/L. Este volume de NaOH foi então neutralizado com HCl e descartado na pia sob corrente de água.

No concentrado C<sub>1</sub>, dotado de coloração avermelhada, foi identificada a presença de benzaldeído através do teste de Tollens ao lado de NaOH identificado pelo teste de chama. O primeiro passo para tentar a separação do NaOH<sub>(aq)</sub> do benzaldeído foi o aquecimento próximo da ebulição de 50 mL seguido da adição de carvão ativado e da filtração a quente. Com isso, esperava-se obter um filtrado incolor constituído somente de

NaOH<sub>(aq)</sub>, sendo o benzaldeído adsorvido pelo carvão ativado. No entanto, essa técnica não se mostrou satisfatória, pois se obteve um filtrado com a cor avermelhada original.

Uma nova amostra do concentrado C<sub>1</sub> foi diluída em água, numa porcentagem de 1:1, e aquecida até próximo da ebulição. Em seguida, adicionou-se carvão ativado e promoveu-se a filtração a quente. Com esse procedimento, também se obteve o mesmo resultado anterior.

Tomou-se novamente uma pequena amostra, aquecendo-a até que todo o material líquido evaporasse. Era de se esperar a formação de um sólido branco, de hidróxido de sódio, mas, ao contrário, formou-se uma pasta de coloração bege.

Devido ao insucesso dos métodos anteriores, buscou-se, a partir de uma pequena amostra do resíduo, promover a síntese da dibenzalacetona, consumindo-se, assim, o benzaldeído. Para isso, tomaram-se 50 mL do resíduo, colocando-os em um béquer e adicionando-se 3 mL de acetona. Agitou-se a mistura continuamente por 30 minutos, em agitador magnético, mantendo a temperatura de 20 °C a 25 °C, por imersão do frasco em cuba contendo água fria. Com esse procedimento, também não se obteve o resultado esperado.

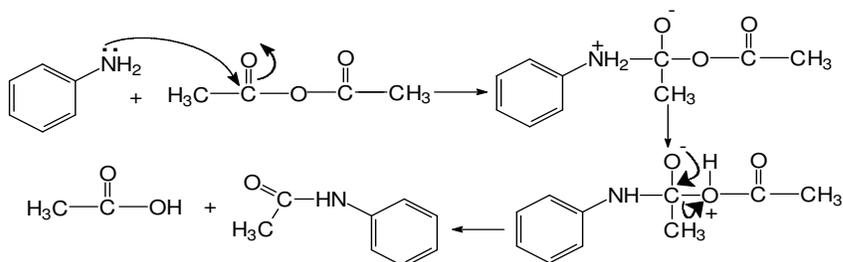
Assim, optou-se, finalmente, por adicionar 20 mL de etanol 70 °GL a 20 mL do referido resíduo, promovendo o aquecimento, adicionando carvão ativado e promovendo a filtração a quente. Esperava-se um filtrado incolor através deste método, mas, ao contrário disso, chegou-se a um filtrado amarelo escuro.

Devido à impossibilidade de se separarem os componentes do material, NaOH<sub>(aq)</sub> e benzaldeído, e visando aos princípios de química verde, de modo a evitar o descarte incorreto, este resíduo foi neutralizado com HCl, tendo seu pH controlado em torno de 7, e descartado na pia sob corrente de água.

### **2.3 GESTÃO DO RESÍDUO GERADO DA SÍNTESE DA ACETANILIDA**

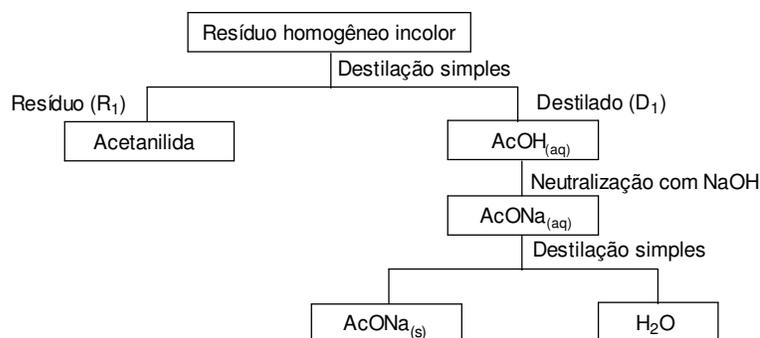
Os derivados acetilados de aminas aromáticas podem ser preparados por reação delas com o anidrido ou ácido acético; ou mistura de ambos. As aminas primárias reagem prontamente com o anidrido acético, formando o derivado monoacetilado. Um dos derivados acetilados é a acetanilida, reagente de partida para várias sínteses orgânicas. Além disso, a referida acetilação é promovida para proteger o grupo -NH<sub>2</sub> em reações onde são usados eletrófilos dotados de alto poder oxidante.

A preparação da acetanilida foi realizada pelos alunos do 3º ano de Química do UNIPAM, divididos em 9 grupos de 4 alunos em cada, gerando 3,4 L de material monofásico e incolor, e com a previsão mecanística, apresentada na Figura 6.



**Figura 6.** Mecanismo proposto para a síntese da acetanilida

Para a gestão do material gerado na aula prática, planejou-se o fluxograma apresentado na Figura 7, a seguir:



**Figura 7.** Fluxograma proposto para a gestão do resíduo gerado da síntese acetanilida

Procedeu-se, inicialmente, à determinação em pH metro do pH de todos os lotes, e os resultados são apresentados na tabela 5.

Nº do Lote	pH
01	2,82
02	2,73
03	2.67
04	2.76

**Tabela 5.** pH do resíduo obtido na prática da acetanilida

Como todos os lotes se apresentaram muito ácidos, foi impossível descartá-los na pia. Sendo assim, na tentativa de recuperar alguma substância, destilaram-se os 04 lotes

do resíduo, obtendo-se 3,2 L de destilado, designado como D<sub>1</sub> constituído supostamente por AcOH<sub>(aq)</sub> e conseqüentemente 01 lote de 200 mL de concentrado, que foi denominado C<sub>1</sub>. Este último foi deixado em repouso, formando-se cristais brancos precipitados. Realizada a filtração simples, obteve-se um sólido de cor branca, o qual, uma vez recristalizado, forneceu 12 g de acetanilida pura, assim identificada pelo ponto de fusão 114°C (não corrigido), comparado com a literatura (SHRINER et al, 1983). Esta acetanilida recuperada foi armazenada para uso posterior em outras práticas.

O passo seguinte foi tratar o destilado (D<sub>1</sub>) constituído, de acordo com a previsão mecanística, de AcOH<sub>(aq)</sub>. Para isso, optou-se pela sua neutralização com NaOH 1,0 mol/L, utilizando-se fenolftaleína como indicador. Após essa neutralização, foram obtidos 5 L de um material homogêneo, os quais foram submetidos à destilação simples, obtendo-se um material homogêneo e incolor, designado por D<sub>2</sub>. Considerando-se os resultados apresentados na tabela 6, esse material só poderia corresponder à água, com traços de uma base, e, como seu pH era compatível com as normas da Resolução CONAMA 357, foi descartado na pia do laboratório.

Nº do Lote	pH
01	8,05
02	8,01
03	7,98
04	8,01
05	8,09

**Tabela 6.** pH do destilado D<sub>2</sub>.

O concentrado da destilação, designado por C<sub>2</sub>, mostrou-se como um material branco. Promoveu-se, então, a recristalização desse material, adicionando-se carvão ativado e procedendo-se à filtração a quente, com papel-filtro pregueado. Após o resfriamento ao ar livre, não houve a formação de cristais como previsto por PIAU (2005).

Para a obtenção dos cristais, aqueceu-se o filtrado em chapa aquecedora e colocou-se posteriormente na estufa a 60°C e depois em dessecador, utilizando sílica-gel como agente dessecante. Considerando-se a expectativa de serem cristais de acetato de sódio, determinou-se o ponto de fusão do material, encontrando-se o intervalo de 320 °C - 324 °C (não corrigido) que, comparado ao da literatura (p.f 324°C) confirmou a identidade

dos cristais como sendo  $\text{AcONa} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ . Em seguida, pesou-se o sólido obtido resultando em uma quantidade significativa de 175g, que foi armazenada para uso posterior.

#### 4 CONCLUSÃO

Os trabalhos proporcionaram uma experiência muito grande em química, provocando uma enorme preocupação acerca de todo tipo de substância que é descartada indiscriminadamente na pia dos laboratórios, não só em disciplinas experimentais como também em laboratórios de pesquisa.

O sucesso do presente projeto depende da atuação responsável de professores, alunos e funcionários dos laboratórios que envolvem atividades químicas. O programa de gestão e gerenciamento de resíduos no UNIPAM é viável, tendo apresentado até aqui resultados significativos e promissores.

#### 5 REFERÊNCIAS

ATKINS, P.; PAULA, J. de. **Físico-Química**. 7. ed. Rio de Janeiro: LTC, 2002. 356 p.

BRASIL, Ministério do Meio Ambiente. Conselho Nacional do Meio Ambiente. Resolução n.º 357, de 2005. Dispõe sobre a classificação dos corpos de água e diretrizes ambientais para o seu enquadramento, bem como estabelece as condições e padrões de lançamento de efluentes, e dá outras providências. **Diário Oficial da União**, Brasília, DF, 17 mar. 2005. Disponível em <<http://www.notadez.com.br/content/normas.asp?id=8284>>. Acesso em 29 jan. 2006.

GONÇALVES, D.; WAL, E.; ALMEIDA, R.R. **Química Orgânica Experimental**. São Paulo: McGraw-Hill, 1988. 269 p.

GOULART, A.T. **Química Analítica Qualitativa**. Patos de Minas: Centro Universitário de Patos de Minas, 2004. 48 p. Apostila.

IANHEZ, R. **Práticas de Química Inorgânica**. Patos de Minas: Centro Universitário de Patos de Minas, 2005. 50 p. Apostila

JARDIM, W.F. Gerenciamento de Resíduos Químicos em Laboratórios de Ensino e Pesquisa. **Química Nova**, v.21, n.5, p. 671-673, 1998.

MANO, E.B.; SEABRA, A.P. **Práticas de Química Orgânica**. 3. ed.; São Paulo: Edgard Blucher, 1987. 246 p.

PERES, V. **Práticas de Química Orgânica**. Patos de Minas: Centro Universitário de Patos de Minas, 2005. 51 p. Apostila.

PIAU, M.C.da.S. **Resíduos Obtidos no Laboratório de Química Orgânica do UNIPAM: Investigação dos Mecanismos de Produção e Gerenciamento**. 2005. 29 p. Monografia (Licenciatura Plena em Química) - Faculdade de Filosofia, Ciências e Letras de Patos de Minas, UNIPAM, Patos de Minas, 2005.

SHRINER, R.L.; FUSON, R.C.; CURTIN, D.Y.; MORRILL, T.C. **Identificação Sistemática dos Compostos Orgânicos**. 6. ed.; trad. Rio de Janeiro: Guanabara Dois, 1983. 517 p.

SOARES, B.G.; SOUZA, N.A.; PIRES, D.X. **Química Orgânica-Teoria e Técnicas de Preparação, Purificação e Identificação de Compostos Orgânicos**. Rio de Janeiro: Guanabara, 1988. 322 p.

SOLOMONS, T.W.G.; FRYHLE, C.B. **Química Orgânica**. 7. ed. Rio de Janeiro: LTC, 2002. 474 p.