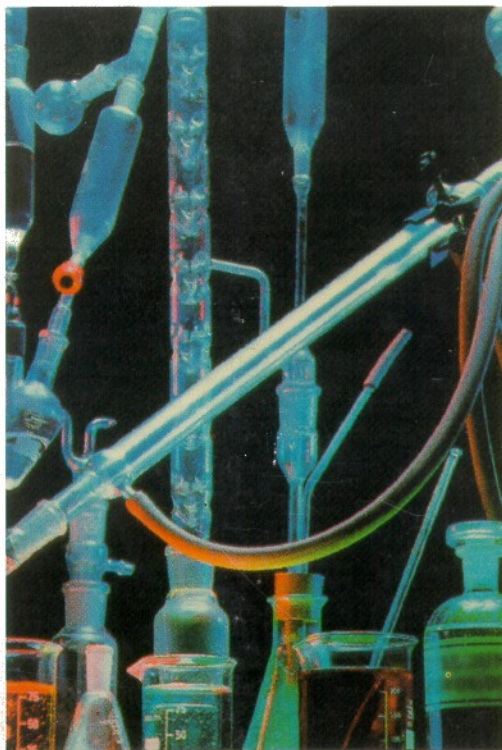


SUBSTÂNCIAS PEROXIDÁVEIS



MINISTÉRIO
DO TRABALHO E EMPREGO



FUNDACENTRO
FUNDAÇÃO JORGE DUPRAT FIGUEIREDO
DE SEGURANÇA E MEDICINA DO TRABALHO

SUBSTÂNCIAS PEROXIDÁVEIS

PRESIDENTE DA REPÚBLICA
Fernando Henrique Cardoso
MINISTRO DO TRABALHO E EMPREGO
Francisco Dornelles

FUNDACENTRO

PRESIDÊNCIA

Humberto Carlos Parro

DIRETORIA EXECUTIVA

José Gaspar Ferraz de Campos

DIRETORIA TÉCNICA

Sonia Maria José Bombardi

DIRETORIA DE ADMINISTRAÇÃO E FINANÇAS

Marco Antônio Seabra de Abreu Rocha

ASSESSORIA DE COMUNICAÇÃO SOCIAL

José Carlos Crozera

Substâncias peroxidáveis

Arline Sydneia Abel Arcuri

Doutora em Ciências na área de Físico-Química, Pesquisadora
da Coordenação de Higiene do Trabalho da Fundacentro

Equipe de Colaboradores

Alcinéia M. dos Santos
Amarildo Aparecido Pereira
Ana Maria Tibiriça
Cláudia Carla Gronchi
Elayne F. Maçaira
Gilmar da Cunha Trivelato
Iracema Fagá
Luiza Maria Nunes Cardoso
Maria Lusía Rodrigues Pereira
Mina Kato
Nilce Honrado
Norma C. Amaral

MINISTÉRIO
DO TRABALHO E EMPREGO



FUNDACENTRO
FUNDAÇÃO JORGE DUPRAT FIGUEIREDO
DE SEGURANÇA E MEDICINA DO TRABALHO

1999

APRESENTAÇÃO

São vários os relatos encontrados na literatura e as informações que nos chegam sobre acidentes com este tipo de substância, em geral envolvendo explosões com danos humanos e materiais. Na própria FUNDA CENTRO, passamos por experiência recente em que não houve a ocorrência de acidente, mas nos deparamos com a identificação de peróxidos em frascos armazenados no almoxarifado, para os quais não havíamos elaborado programa preventivo para o descarte seguro.

O procedimento para o descarte destas substâncias contou desde o seu planejamento com a colaboração do Corpo de Bombeiros da Polícia Militar do Estado de São Paulo, por intermédio do tenente Marcelo Higino Fernandes da Silveira e do soldado Hernam Pardini Neto, do Centro de Ensino e Instrução de Bombeiros, aos quais a equipe preparadora do presente texto dirige especial agradecimento.

Este texto foi elaborado com a finalidade de divulgar os cuidados no manuseio de substâncias peroxidáveis, em especial para os profissionais da área Química e de Segurança, limita-se, ainda, a abordar aspectos relacionados as substâncias peroxidáveis. Os peróxidos orgânicos propriamente ditos não são tratados aqui porque, em geral, já vem identificados como peróxidos, portanto com as devidas instruções de segurança.

SUMÁRIO

1	Introdução	9
2	Mecanismo de peroxidação e estrutura das substâncias peroxidáveis	13
3	Formação dos peróxidos	19
4	Determinação de peróxido e controle periódico	23
5	Remoção de peróxidos	25
5.1	Remoção com alumina	25
5.2	Remoção com sulfato ferroso	26
5.3	Remoção com mistura de sulfato de ferro (II) e bissulfato de sódio	27
5.4	Remoção com cloreto cuproso	27
5.5	Remoção com peneira molecular	28
5.6	Remoção de peróxidos sobre a superfície de metais alcalinos	28
5.7	Remoção com produtos comerciais	28
6	Rotulagem	29
7	Armazenamento	31
8	Descarte	33

9 Inibição da formação de peróxidos	35
9.1 No armazenamento	35
9.2 Na destilação	35
10 Éter livre de peróxido	37
11 Conclusão	39
Anexo 1 – Detecção de peróxidos	41
1 - Teste do iodo	41
Método A	41
Método B	42
2 - Teste do tiocianato ferroso	43
3 - Teste com produtos comerciais	44
4 - Teste quantitativo	44
5 - Teste para peróxidos polimerizados	45
Anexo 2 – Relato de experiência	47
Anexo 3	51
Programa de Controle de Substâncias Peroxidáveis	51
1 Inventário das substâncias peroxidáveis utilizadas e processos nos quais serão empregadas	51
2 Aquisição de substâncias peroxidáveis	51
3 Rotulagem	52
4 Armazenagem	52
5 Controle periódico	52
6 Cuidados na destilação	52
7 Remoção de peróxidos	52
8 Descarte	53
9 Responsabilidade	53
Referências Bibliográficas	55

1

INTRODUÇÃO

Peróxidos são compostos químicos que possuem ligação -O-O- na molécula.

Quase todos os peróxidos são foto e termicamente sensíveis em razão da ligação -O-O- ser muito fraca e portanto facilmente rompida (17). Esta característica é responsável pelo grande risco representado por este tipo de substância química.

O peróxido de hidrogênio (HOOH) pode ser considerado o de fórmula molecular mais simples, e a substituição de 1 ou 2 átomos de hidrogênio por grupo orgânico (R) dá origem aos chamados peróxidos orgânicos, formando ROOH (hidroperóxido) ou ROOR (peróxido).

Os peróxidos orgânicos são intermediários na reação de oxidação de muitos compostos orgânicos sintéticos ou naturais pelo ar. Estão envolvidos no desenvolvimento de rancidez nas gorduras, na perda de atividade de certos produtos vitamínicos, na formação de goma em óleos lubrificantes, na prepolimerização de alguns monômeros vinílicos em processos biológicos (17).

Alguns solventes e agentes químicos em especial, possuem a propriedade de reagir com o oxigênio do ar dando origem a peróxidos instáveis, que podem explodir violentamente quando são concentrados por evaporação ou destilação, submetidos ao aquecimento, choque ou fricção (17). São estas as substâncias referidas neste texto como substâncias peroxidáveis.

Pelo fato de serem normalmente termoinstáveis os peróxidos representam risco de explosão durante a armazenagem ou destilação. Este risco nem sempre é devidamente reconhecido nas substâncias peroxidáveis, podendo representar graus diferentes quando a substância é utilizada em situações diferentes. Por exemplo, alguns peróxidos como aqueles formados nos alquiléteres de di ou trietileno glicol se decompõem durante o aquecimento requerido para a destilação a pressão atmosférica, por causa dos altos pontos de ebulição destes éteres. Neste caso este processo não representa um risco significativo de explosão. No entanto, quando estes éteres são destilados a pressão reduzida, a temperatura de ebulição pode ser muito mais baixa que a temperatura de decomposição do peróxido e ocasionar concentração perigosa destes últimos (4). Os álcoois são normalmente considerados seguros e quanto a este tipo de risco, mas há relato de explosão, por aquecimento, durante destilação de 2-butanol e 2-propanol que estavam armazenados há anos (2, 12).

Enfim, são vários os acidentes relatados na literatura com estas substâncias peroxidáveis, e vão desde pequenas explosões até acidentes fatais (1,2,3).

Deve-se ressaltar o perigo representado pelo éter diisopropílico, que possui pelo menos duas razões específicas que o tornam perigoso: sua estrutura é ideal para rápida peroxidação e o peróxido formado se separa da solução de éter como um sólido cristalino facilmente detonável (12). Pode formar peróxido mesmo no escuro e em presença de inibidor. A presença de 2 átomos de carbono terciários torna-o facilmente peroxidável a um dihidroperóxido relativamente estável, que se transforma com o tempo em peróxido cíclico de acetona. Estes peróxidos são compostos muito explosivos e são responsáveis pelas explosões observadas durante a manipulação de éteres antigos. A literatura cita exemplo de explosão violenta provocada pelo simples deslocamento de um frasco metálico de éter isopropílico, de 8 anos de idade (14). A título de indicação, Picot (14) cita que estes dois peróxidos de acetona são mais sensíveis ao choque do que o fulminato de mercúrio.

O principal objetivo deste trabalho é contribuir na prevenção de acidentes envolvendo estas substâncias. Para isto ele apresenta as condições nas quais se formam peróxidos principalmente nos materiais de uso comum em laboratórios, em alguns processos industriais e em alguns outros processos nos quais aparecem como riscos escondidos, pois são formados em condições especiais, normalmente não reconhecidas em procedimentos usuais de levantamento de riscos. Apresenta ainda formal de deter-

minação de sua presença, sua remoção ou descarte da substância peroxidada. Traz recomendações de rotulagem, armazenamento e cuidados especiais de manuseio para as substâncias cujas estruturas químicas as tornam susceptíveis de peroxidação.

Finalmente apresenta uma proposta de programa de controle de substâncias peroxidáveis para que os usuários destas substâncias previnam-se de acidentes, e que inclui desde o reconhecimento acerca da possível formação do peróxido, a detecção de sua presença e a sua remoção, até o estabelecimento de critérios para rotulagem, armazenagem, controle periódico de material estocado e formas seguras de descarte.

É importante enfatizar que a substância escolhida para ser utilizada deve ser aquela que representa o menor risco.

MECANISMO DE PEROXIDAÇÃO E ESTRUTURA DAS SUBSTÂNCIAS PEROXIDÁVEIS

formação de derivados peróxidos corresponde a uma reação de oxidação.

É uma reação que envolve a formação de radical livre, necessita da presença de oxigênio e para iniciar precisa da presença de catalisadores, tais como: traços de metais (Fé, Cu, Mn, Co etc.), peróxidos, luz e calor (14).

A reação envolvendo radical livre consiste de três estágios:

iniciação: $\text{RH} \rightarrow \text{R}\cdot + (\text{H}\cdot)$

propagação: $\text{R}\cdot + \text{O}_2 \rightarrow \text{ROO}\cdot$

$\text{ROO}\cdot + \text{RH} \rightarrow \text{ROOH} + \text{R}\cdot$

terminação: $2\text{R}\cdot \rightarrow \text{RR}$ ou $\text{RH} + \text{R}$ (olefina)

$\text{ROO} + \text{R}\cdot \rightarrow \text{ROOR}$

$2\text{ROO}\cdot \rightarrow \text{O}_2 + \text{ROOR}$ ou álcool e composto
carbonílico

$\text{ROO} + \text{AH} \rightarrow \text{ROOH} + \text{A}\cdot$

onde R representa um radical alquila ou de outro tipo de hidrocarboneto.

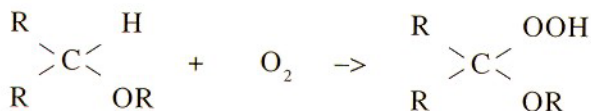
A reação de iniciação pode ser interrompida pela adição de inibidores de radical livre, por exemplo, peróxidos, compostos azo-alifáticos, metais multivalentes, radiação ultravioleta etc. (17).

Estas oxidações, usualmente, são caracterizadas por períodos de indução. A reação de clivagem da ligação C-H que é a fase crítica da reação, por exemplo, é cerca de 10^6 a 10^8 vezes mais lenta do que a reação do radical $R\cdot$ com o O_2 na propagação. Fatores estéricos e a energia da ligação C-H afetam significativamente a velocidade da oxidação. Por exemplo, o carbono terciário é muito mais rapidamente atacado que o carbono primário, já que as energias de ligação C-H são respectivamente 91,1 e 98,0 kcal/mol.

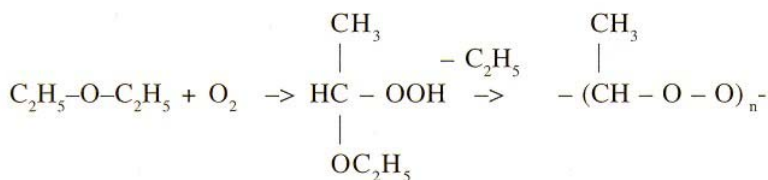
A Tabela 1 apresenta os tipos de estrutura química que propiciam a formação de peróxidos.

Todas as substâncias que possuem os tipos de estrutura apresentados na Tabela 1 devem ser consideradas como formadoras potenciais de peróxidos, a facilidade desta formação contudo varia consideravelmente e é dependente dos grupos químicos ligados entre si. As estruturas orgânicas 1 a 11 da Tabela 1 indicam alta possibilidade de explosão. As estruturas 12 a 14 representam menor possibilidade, e não se tem notícia de explosões com as substâncias da estrutura 15, embora sejam passíveis de formar peróxidos. Peróxidos de metais alcalinos e de alcoóxidos tem sido responsáveis por muitas explosões. Muitos éteres, por exemplo, que tem dois grupos alquilas ligados ao átomo de oxigênio rapidamente se peroxidam e representam risco significativo. Em contraste, éteres tendo um grupo aromático ligado ao átomo de oxigênio, geralmente, não peroxidam sob condições normais e podem ser manuseados sem todas as preocupações necessárias para os compostos peroxidáveis (4,6).

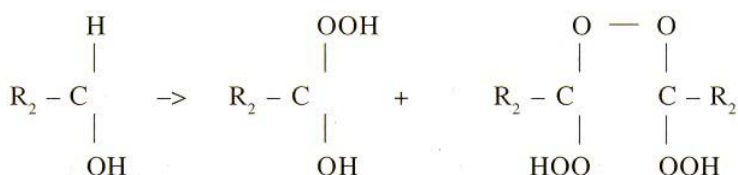
Os éteres contendo hidrogênio na posição α tais como o dioxano, tetrahydrofurano, éter etílico, éter isopropílico, éter di-n-butílico, éter diisobutílico se oxidam a α -hidroperóxidos, segundo a equação abaixo (17):



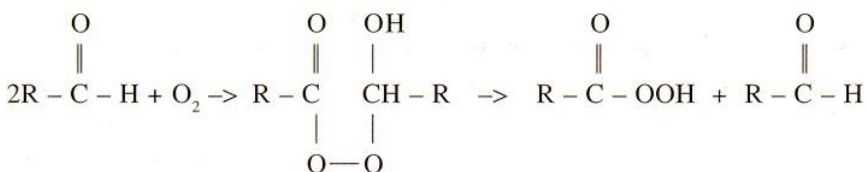
Os hidroperóxidos formados a partir dos éteres podem dar origem a peróxidos poliméricos explosivos (18):



Peroxidação de álcoois forma misturas de α -hidroxihidroperóxidos e $\alpha\alpha'$ - bishidroperóxidos (18):



Os aldeídos produzem via α -hidroxialquil peroxicarboxilatos, os ácidos peroxicarboxílicos (18):



Os riscos associados com um determinado tipo de estrutura peroxidável geralmente decrescem com o aumento do peso molecular. Por exemplo, o peróxido de éter butílico tem energia potencial de explosão menor que a do éter etílico. Substâncias com dez ou mais átomos de carbono ligados ao grupo peroxidável geralmente oferecem menor risco.

Peróxidos podem se formar em éteres recentemente destilados e sem adição de estabilizantes, em menos de duas semanas. Existem relatos em que a formação de peróxidos começa até em menos tempo, como é o trio do tetrahydrofurano, que pode apresentar formação após três dias e éter etílico, depois de oito dias de destilados (14).

Tabela 1. Algumas estruturas químicas passíveis de peroxidação (4,6)

Substâncias Orgânicas			
1- $\begin{array}{c} >C-O- \\ \\ H \end{array}$	éteres, com átomo de hidrogênio em α (etílico, isopropílico)	7- $\begin{array}{c} >C=C-C\equiv CH \\ R \quad \\ H \end{array}$	vinil acetilenos com átomo de hidrogênio em α (diacetileno, vinilacetileno)
2- $\begin{array}{c} >C < \\ \quad O-R \\ \quad O-R \end{array}$	acetais com átomo de hidrogênio em α (acetal, benzilacetal)	8- $\begin{array}{c} H \\ \\ >C - C \equiv C - \\ R \end{array}$	alquilacetilenos com átomo de carbono em alfa (3-metil-1-butino)
3- $\begin{array}{c} >C=C-C < \\ \\ H \end{array}$	Olefinas com hidrogênio alílico (butileno, ciclohexeno)	9- $\begin{array}{c} R \\ >C - Ar \\ R \quad \\ H \end{array}$	hidrocarbonetos alquilaromáticos, que contêm átomo de hidrogênio ligado a carbono terciário (isopropilbenzeno)
4- $\begin{array}{c} >C=C < \\ X \end{array}$	cloro e flúor olefinas	10- $\begin{array}{c} \\ -C-H \\ \end{array}$	alcanos e cicloalcanos que contêm átomo de hidrogênio ligado à carbono terciário (etil ciclo-hexano)
5- $\begin{array}{c} H \\ >C=C < \\ H \end{array}$	haletos, ésteres e éteres vinílicos (cloreto de vinilideno, cloreto de vinila, acetato de vinila)	11- $\begin{array}{c} >C=C-COOR \\ \end{array}$	acrilatos e metacrilatos (metilmetacrilato, acrilonitrila)
6- $>C=C-C=C <$	dienos (butadieno, cloroprene)	12- $\begin{array}{c} H \\ \\ >C-C-C < \\ \\ OH \end{array}$	álcoois secundários (álcool secbutílico, difenilmetanol)

13- $\begin{array}{c} \text{— C = O} \\ \\ \text{H} \end{array}$	aldeídos (benzaldeído)	15- $\begin{array}{c} \text{O} \\ // \\ \text{>C — N — C —} \\ \quad \\ \text{H} \quad \text{H} \end{array}$	uréias, amidas, lactamas que têm um átomo de hidrogênio, ligado a um carbono, por sua vez ligado a um nitrogênio (N- etilacetamida, N-isopropilacetamida)
14- $\begin{array}{c} \text{O} \\ // \\ \text{>C — C —} \\ \quad \\ \text{H} \quad \text{H} \end{array}$	cetonas contendo um hidrogênio em α (diiso-propil cetona, MEC)		

Substâncias Inorgânicas	Substâncias Organometálicas
1- metais alcalinos (especialmente potássio, rubídio e cério)	1- compostos com um metal ligado ao carbono (iodeto de metil magnésio, butil lítio)
2- amidas metálicas (sodamida)	2- alcoóxidos metálicos (isopropóxido de sódio)

3 FORMAÇÃO DOS PERÓXIDOS

Algumas substâncias comumente encontradas em laboratórios estão listadas na Tabela 2. A lista A apresenta exemplos de substâncias que formam peróxidos explosivos mesmo que não sejam submetidas a aquecimento ou sejam concentradas por qualquer processo. Estas devem ser analisadas quanto ao seu teor de peróxido, pelo menos, a cada três meses após a abertura do frasco. A lista R é constituída de substâncias que produzem peróxidos perigosos somente quando ocorre evaporação ou são submetidos à destilação; nesses casos ocorre concentração dos peróxidos eventualmente formados. A lista C refere-se a monômeros vinílicos que, com a decomposição, podem iniciar uma polimerização explosiva. Produtos pertencentes as duas últimas listas devem ser testados pelo menos a cada seis meses após a abertura do frasco, com exceção dos pertencentes a lista C2, que devem ser testados a cada doze meses.

A formação e o conseqüente aumento da concentração de peróxido em uma substância em particular é um balanço entre suas velocidades de formação e de decomposição, nas condições em que ela é armazenada. Por exemplo, certos compostos altamente reativos, tais como os organometálicos, acumulam peróxidos a baixas temperaturas, porque a velocidade de degradação do peróxido é menor do que a de formação, nessas condições. Por outro lado, compostos menos reativos como os hidrocar-

bonetos e os éteres são usualmente mantidos a baixas temperaturas para evitar a formação de peróxido (4).

É importante lembrar que quanto mais volátil o composto peroxidável, mais fácil ocorre a concentração do peróxido (4).

Outra observação importante é que compostos puros estão mais sujeitos a acumular peróxidos porque as impurezas podem inibir a formação ou catalisar a sua decomposição (4).

Monômeros acrílicos, tais como metil metacrilato, etil acrilato e outros não estão listados na Tabela 2, lista C, porque não tem sido registrada sua peroxidação em níveis perigosos em condições normais de uso e estocagem. Por esse motivo não é necessário rotulagem especial ou outras práticas específicas de segurança para esses monômeros. Entretanto, como medida de precaução, os monômeros acrílicos devem ser estocados com inibidores, e o trabalho com monômeros sem inibidores deve se limitar a no máximo 500 gramas.

Tabela 2. Substâncias químicas que formam peróxidos durante o armazenamento (4,5,7)

Lista A - Tarja Vermelha (três meses) ⁴ Risco de peroxidação na Estocagem	Lista B - Tarja Amarela (seis meses) ⁴ Risco de peroxidação na evaporação ou quando concentrado	Lista C - Tarja Amarela Risco de polimerização iniciada pela formação de peróxidos ¹
amida potássica amida sódica cloreto de vinilideno ¹ divinilacetileno éter isopropílico potássio metálico	acetal ciclohexeno ciclopenteno cumeno decahidronaftaleno (decalina) diacetileno díciclopentadieno dioxano éter dimetílico do dietileno glicol éter dimetílico do etileno glicol éteres acetatos de etileno glicol éter etílico éteres vinílicos ¹ furano monoéteres do etileno glicol (celosolve) metil acetileno metilciclopentano metil isobutil cetona tetrahydrofurano tetrahidronaftaleno (tetralina)	lista C-1 normalmente líquidos² (seis meses) ⁴ acetato de vinila ácido acrílico acrilonitrila cloroprene (2-cloro-1,3 butadieno) estireno vinilpiridina lista C-2 normalmente gases^a (doze meses) ⁴ butadieno ³ cloreto de vinila tetrafluoretileno ³ vinilacetileno ³

1- O monômero pode polimerizar e deve ser estocado com um inibidor de polimerização do qual o monômero pode ser separado por destilação antes do uso.

2- Embora os monômeros acrílicos comuns tais como acrilonitrila, ácido acrílico, acrilato de etila e metil metacrilato possam formar peróxidos, não tem sido registrado o desenvolvimento de níveis perigosos em condições de estocagem e uso normais.

3- O risco de formação de peróxidos nestes compostos é aumentado quando são estocados na fase líquida. Se estocados dessa forma, sem inibidor, devem ser classificados na lista A.

4- Período de tempo, após a abertura do frasco, no qual deve ser testada a presença de peróxido.

a- O risco para estes compostos aumenta quando são transferidos do frasco original para outros frascos, que podem conter ar residual.

Dentro do grupo dos produtos inorgânicos, o potássio, por exemplo, pode se oxidar lentamente com ar e se cobrir com uma camada amarela de KO_2 , mesmo quando armazenado, sob óleo mineral. Ao se cortarem pedaços do metal com esta aparência, podem ser produzidas pequenas centelhas com explosão. Por isso não é aconselhável cortar potássio recoberto com esta camada amarela, que denota oxidação. Deve-se destruir o peróxido, neste caso, com adição progressiva de excesso de butanol ou tertbutanol (14). Esse processo é indicado para destruir resíduos de potássio, rubídio e cézio metálicos.

4 DETERMINAÇÃO DE PERÓXIDO E CONTROLE PERIÓDICO

Todos os compostos peroxidáveis devem ser considerados como produtos contendo peróxidos em concentrações variáveis e devem ser avaliados rotineiramente nos períodos de tempo indicados na Tabela 2, antes do uso e de destilação. Se não for detectada a presença de peróxidos, a substância pode ser guardada, com o rotulo devidamente reformulado. Se for detectada visualmente a presença de peróxidos, deve-se descartá-la como material explosivo. Em especial as substâncias pertencentes à lista A devem ser descartadas com extremo cuidado. Caso contrário, devem ser tratadas para remoção do peróxido, reembaladas e rotuladas adequadamente (6,7).

Para controle normal de laboratório testes qualitativos ou semiquantitativos são suficientes para a detecção de peróxidos. Encontram-se descritos na literatura testes com sais de iodeto, que se baseiam na oxidação do iodeto a iodo e tiocianato ferroso, para solventes orgânicos. Está disponível no mercado um kit (PEREX-TEST®) produzido pela Merck, também para esta finalidade (9). Estes testes estão melhor descritos no Anexo 1.

Não estão disponíveis métodos simples para detectar peróxidos em metais alcalinos, alcoóxidos alcalinos ou ainda substâncias organometálicas.

REMOÇÃO DE PERÓXIDOS

A escolha do método para a remoção ou destruição de peróxidos depende da natureza do produto a ser tratado, assim como da quantidade de peróxido presente.

Os hidroperóxidos, principais contaminantes dos solventes peroxidáveis, podem ser removidos pela passagem destes solventes através de uma coluna de alumina ativada, pelo tratamento com peneiras moleculares, pela redução com cloreto cuproso ou sulfato de ferro II, mistura de sulfato ferroso com bissulfato de sódio, ou outros métodos menos citados na literatura (1, 4, 5, 6, 7, 9, 14). Existem ainda alguns produtos comerciais já preparados para a remoção de peróxidos.

O solvente tratado deve ser sempre retestado para assegurar que o peróxido foi realmente removido.

5.1 Remoção com alumina

A alumina básica ativada, além de sua ação como desidratante, permite a eliminação de derivados peroxidados. A capacidade de eliminação depende do teor de água no solvente a ser tratado e se aplica a solventes solúveis (exceto álcoois secundários) ou poucos solúveis em água (14). Para tratar cerca de 100 a 400 ml de solvente, solúvel ou não em água, normalmente é suficiente passá-lo por meio de uma coluna de 33cm x 2cm cheia com 80 g de alumina básica ativada tipo "Woelm", "F-20 Alcoa" ou

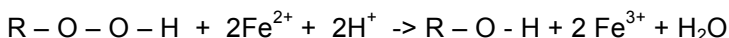
equivalente de 80 mesh. O solvente deve ser retestado após passar pela coluna, para confirmar a remoção dos peróxidos (7). Quando não é possível remover traços de peróxido, o fluxo do solvente deve ser conduzido da coluna de alumina diretamente para o frasco de reação no qual será utilizado (4,6).

Ainda segundo PICOT & GRENOUILLET (14), 250 ml de éter etílico, 100 ml de éter isopropílico ou 25 ml de dioxano podem ser desperoxidados se percolados por meio de coluna contendo 30 gramas de alumina do tipo óxido de alumínio básico da marca Merck.

Em geral, os peróxidos são decompostos pela alumina, e não meramente adsorvidos por ela (4, 6, 7). Esta alumina porém, por se tratar de material de grande superfície contaminado com solvente inflamável, deve ser considerada material com potencial de combustão e não deve ser descartada com outros materiais inflamáveis. Por motivo de precaução, então a alumina usada deve ser tratada com soluções diluídas de sulfato de ferro II ou iodeto de potássio, aciduladas, antes de ser descartada (4, 6, 7) ou colocada em frasco de plástico fechado ou saco de polietileno para incineração (7).

5.2 Remoção com sulfato ferroso

Os sais de ferro II, em solução, são muito eficientes para a destruição de hidroperóxidos. A equação abaixo apresenta a reação química envolvida no processo (14):



Certos peróxidos cíclicos, contudo, como os formados na peroxidação de éter isopropílico, resistem a este tratamento. Neste caso, é necessário agitar o éter com solução de H_2SO_4 , 50% (14).

Existem na literatura diferentes procedimentos sugeridos para promover a remoção de peróxidos com sais de ferro II.

Segundo a IUPAC-IPCS (7) hidroperóxidos em 10 ml de solvente insolúvel em água podem ser removidos com uma solução de 6 g de $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ e 6 ml de ácido sulfúrico concentrado em 11 ml de água. O solvente e a solução são agitados juntos, em um funil de separação, por alguns minutos ou agitados vigorosamente em um frasco até que não se detecte mais a presença de peróxido.

BERNABEI (9) recomenda agitar solventes contendo peróxidos com

uma solução de sulfato de ferro(II) dissolvido em aproximadamente 40 ml de ácido sulfúrico diluído. Segundo o autor, 10 g de sulfato de ferro (II) destroem o equivalente a 600 mg de H_2O_2 . Este procedimento deve ser repetido até que não se detecte mais peróxido. O autor ressalta, ainda, alguns cuidados adicionais:

- a reação é fortemente exotérmica;
- recomenda-se refrigerar o éter ou o solvente quando a concentração de H_2O_2 for superior a 500 mg/l;
- quando o éter possuir quantidades elevadas de peróxido é preferível adicionar o éter a solução de sulfato de ferro (II), em vez do procedimento inverso.

STEERE (6) e CARDILLO & TICOZZI (5) recomendam que a remoção de peróxidos presentes em solventes insolúveis em água (éteres, hidrocarbonetos etc.) pode ser feita com solução de sulfato ferroso preparado ou a partir de solução contendo 60 g de sulfato ferroso, 6 ml de ácido sulfúrico concentrado e 110 ml de água ou 100 g de sulfato ferroso, 42 ml de ácido clorídrico concentrado e 85 ml de água. Este tratamento pode formar traços de aldeídos com alguns éteres. Se se deseja éter de alto grau de pureza deve-se tratá-lo com solução de permanganato de potássio a 0,5%, em seguida com solução de hidróxido de sódio a 5% e, finalmente, com água (5, 6).

5.3 Remoção com mistura de sulfato de ferro (II) e bissulfato de sódio

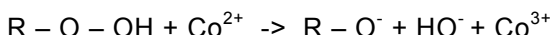
Outro método recomendado também com sulfato ferroso indica a agitação do solvente contendo peróxido, durante alguns minutos com uma mistura equimolar desses sais, que contém cerca de 23 g de $FeSO_4 \cdot 7H_2O$ e 10 g de $NaHSO_4$. Após a agitação, deve ser feito teste para detecção da presença de peróxido. Esse processo, assim como o anterior, introduz água e necessita tratamento posterior com dessecante, se a água for indesejada. Também podem estar presentes produtos de decomposição (5, 6).

5.4 Remoção com cloreto cuproso

A remoção de peróxidos de solventes pode também ser feita adicionando-se 3 g de cloreto cuproso para cada litro de solvente. Deve-se agitar cuidadosamente com movimentos circulares e deixar em repouso por 3 dias em geladeira a prova de explosão. Após este período, refazer o teste para peróxidos usando o sobrenadante.

5.5 Remoção com peneira molecular

Os peróxidos podem ainda ser removidos de éteres deixando em contato 100 ml de éter com 5 g de peneira molecular 4A ativada, impregnada com indicador colorido (marca Baker, Sigma ou Merck), de 4 a 8 mesh, por vários dias, sob nitrogênio, até que apresente teste negativo para a presença de hidropéroxidos, por exemplo com iodeto de potássio (14). A peneira é separada do éter e pode ser regenerada porque o hidropéroxido é destruído durante a operação, provavelmente por ação catalítica dos sais de cobalto II utilizados como indicador colorido (14). A reação química que deve ocorrer é (14):



Esta técnica é sobretudo eficiente com éter etílico, éter isopropílico e, em menor proporção, com tetrahidrofurano; para o dioxano, não é eficiente. Os éteres também podem ser desperoxidados por percolação através de coluna contendo peneira molecular do tipo 13 X (10 Å). Neste caso, como a alumina alcalina, esta peneira pode reter peróxidos e não deve ser regenerada, visto que pode ocorrer explosão (14).

5.6 Remoção de peróxidos sobre a superfície de metais alcalinos

Peróxidos formados sobre a superfície de metais alcalinos, tais como o potássio podem ser destruídos com adição progressiva de excesso de butanol ou tertbutanol (14).

5.7 Remoção com produtos comerciais

Encontram-se disponíveis no mercado produtos comerciais indicados para a remoção de peróxidos. Quando houver opção pela utilização desses materiais, cada usuário deve fazer os seus próprios testes sobre o produto e garantir condições seguras aos trabalhadores que forem executar tais testes.

6 ROTULAGEM

Todos os compostos peroxidáveis devem ser convenientemente rotulados tão logo cheguem ao laboratório ou sejam sintetizados. O rótulo deve conter a indicação de que o composto é peroxidável, a data de recebimento, a data de abertura do frasco, data para descarte ou próximo teste de detecção de peróxidos. O "National Safety Council" sugere, ainda, que os compostos da **lista A** da Tabela 2 ou outros compostos que representam risco de estocagem recebam rótulo vermelho com letras brancas ou amarelas. Devem conter os dizeres **"descartar ou testar no prazo de 3 meses após a abertura"**. Para os compostos das **listas B e C** ou outros similares, usar rótulo amarelo com letras vermelhas e os dizeres **"descartar ou testar no prazo de 6 meses (ou 12 meses conforme o caso) após a abertura"** (4). A Figura 1 apresenta sugestão de rótulo com base na referência 4 e proposta pelos autores desta publicação.

Observação importante: esta proposta de rotulagem não substitui outras informações importantes que devem constar no rótulo dos produtos e que se referem às suas outras características, tais como ser inflamável, explosivo, tóxico, nocivo, corrosivo etc., assim como outras recomendações para seu uso.

COMPOSTO PEROXIDÁVEL	
DATA DO RECEBIMENTO ____/____/____	DATA DA ABERTURA DO FRASCO ____/____/____
TESTE ____/____/____	RESULTADO _____
DESCARTAR SIM() NÃO()	(RE)TESTAR EM ____/____/____
REMOÇÃO DE PERÓXIDO SIM() NÃO()	

Figura 1. Modelo de rótulo para produtos peroxidáveis

Deve-se anotar a data do recebimento do produto no laboratório, ou outro local de trabalho, a data da abertura do frasco, do teste, o resultado obtido, o procedimento indicado: se for indicado descarte, que em geral deve ser imediato, assinalar sim; se o produto não indicou presença de peróxido, indicar a data do próximo teste e se for recomendado tratamento para remoção de peróxido, assinalar sim ou não e tomar as devidas providências.

ARMAZENAMENTO

Todos os compostos peroxidáveis devem ser estocados em locais frescos e escuros. A luz solar é um dos principais agentes promotores de peroxidação, porém o efeito da exposição à luz ainda não está bem esclarecido.

Sabe-se que a exposição ao ar acelera a formação de peróxidos, e é o que ocorre em frascos abertos e parcialmente vazios. Recomenda-se que substâncias como os éteres sejam guardadas em frascos de cor âmbar, cheios, livres de ar, e preferencialmente no escuro. É uma boa prática manter atmosfera de nitrogênio nos recipientes contendo material peroxidável (6).

Os peróxidos formados a partir de alguns monômeros alílicos e particularmente vinílicos, tais como 1,1 - dicloroetileno ou butadieno se separam da solução e são extremamente explosivos. Mesmo quando isso não ocorre, o peróxido presente em qualquer monômero vinílico pode dar início à polimerização, que é exotérmica e algumas vezes violenta, durante a armazenagem (12). Por isso estes compostos devem ser estocados em ambiente frio, com aditivos que tem ação inibidora da peroxidação e devem ser armazenados sob atmosfera de ar em vez de nitrogênio, porque os inibidores usuais para esses produtos são compostos fenólicos que requerem oxigênio para sua ação (4).

Materiais líquidos das listas A e B devem ser preferencialmente guar-

dados em pequenos frascos metálicos (6). Muitos recipientes de metais comuns, tais como aço, aço inoxidável, alumínio, níquel, cobre e até cerâmica são apropriados para guardar compostos oxidáveis. Todos os recipientes, entretanto, devem estar limpos e livres de óxidos metálicos, porque alguns deles podem promover a formação de peróxidos (4). Somente metais que podem ocorrer em pelo menos dois estados de valência, de estabilidade aproximadamente iguais no meio, podem agir cataliticamente.

Exemplos: $\text{Co}^{2+}/\text{Co}^{3+}$; $\text{Mn}^{2+}/\text{Mn}^{3+}$; $\text{Cu}^+/\text{Cu}^{2+}$ e $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ (16).

Os produtos da lista C. estocados sem inibidores, apresentam risco significativo e não devem ser guardados no laboratório em quantidades acima de 500g por mais de 24 horas. Às quantidades acima de 10g, guardadas por mais de 24 horas, devem ser adicionados inibidores adequados.

A proteção dos recipientes contendo substâncias peroxidáveis é essencial para evitar danos físicos e fontes de ignição.

A Tabela 2 indica o tempo máximo de estocagem, a partir do qual devem ser feitos testes para detecção de peróxidos.

Compostos nos quais, pela observação visual, percebe -se a presença de formação de cristais, líquido viscoso no fundo do frasco ou que estejam armazenados durante muito tempo, são suspeitos de conter alta concentração de peróxido. Quando estas evidências estão presentes, nenhuma identificação adicional sobre a presença de peróxido é necessária e o produto deve ser considerado extremamente perigoso. Não se deve agitar o frasco para confirmar a presença do peróxido, porque pode ocorrer explosão (11).

O descarte deve obedecer a procedimentos iguais aos recomendados para outros produtos que detonam por fricção ou choque. Deve ser feito por pessoas com experiência na manipulação de produtos potencialmente explosivos ao atrito ou choque. Os frascos nesses casos não devem ser abertos, porque o ato de abrir pode provocar a detonação de cristais de peróxido cristalizados ao redor da tampa. Uma forma recomendada para o tratamento de frascos nesta situação, consiste em transportar cuidadosamente os frascos para serem detonados em campo aberto (11b). **ATENÇÃO:** este procedimento deve ser executado por pessoal especializado no manuseio de produtos explosivos. No transporte, cada recipiente deve ser envolvido com material que amortee o choque ou acondicionado em serragem. No local para onde forem transportados, os frascos devem ser descobertos e arranjados em fila. Manter uma distância segura, atirar próximo

ao fundo dos frascos, com um rifle. Provocar a combustão de qualquer produto ainda presente com auxílio de uma haste longa (15).

Solventes nos quais foi identificada a presença de baixos teores de peróxidos, e para os quais foi indicado o descarte, podem em geral ser incinerados com segurança. Tais solventes não devem ser misturados com outro tipo de material a ser descartado, mas mantidos em seu frasco original, incinerados um de cada vez. Se for detectada alta concentração de peróxido, o solvente deve ser primeiramente diluído com o mesmo solvente livre de peróxido ou com um solvente de ponto de ebulição mais elevado tal como o dimetilfalato. O plano de incineração deve ser elaborado com o operador do incinerador.

Materiais contendo peróxidos nunca devem ser descartados no esgoto ou enterrados.

Todo o procedimento para descarte seguro desses materiais deve ser precedido de planejamento, no qual são levados em consideração a quantidade de material a ser descartado, quem fará o transporte, para onde, quando etc. A FUNDACENTRO realizou experiência envolvendo materiais peroxidados, a qual consta no Anexo 2.

INIBIÇÃO DA FORMAÇÃO DE PERÓXIDOS

9.1 No armazenamento

Parece não existir nenhum método simples para inibir a formação de peróxidos em todos os tipos de éteres, embora a armazenagem e o manuseio sob atmosfera inerte possa ser considerada precaução.

Alguns dos materiais que podem ser usados para a estabilização de éteres e inibir a formação de peróxidos inclui a adição de 0.001% de hidroquinona ou difenilamina, polihidroxifenóis, aminofenóis e arilaminas. A adição de 0,0001 g de pirogallol em 100 ml de éter pode prevenir a formação de peróxidos por um período de dois anos. A água não previne a formação de peróxidos em éteres; e ferro, chumbo e alumínio não inibem a peroxidação do éter isopropílico, embora o ferro possa agir como inibidor para o éter etílico. A literatura especializada tem registrado alguns produtos que tem sido eficientes na inibição da formação de peróxidos: o DOWEX-1[®] em éter etílico; 100 ppm de 1-naftol para o éter isopropílico; hidroquinona para o tetrahidrofurano e cloreto estanoso ou sulfato ferroso para o dioxano. A estilbenoquinona foi patenteada como estabilizadora contra a deterioração oxidativa de éteres e outros compostos (8).

9.2 Na destilação

Os compostos das listas A e B da Tabela 2 devem necessariamente

ser testados para se verificar a presença ou não de peróxidos antes da destilação ou evaporação. Em qualquer material da lista C deve ser adicionado um inibidor de polimerização apropriado, antes da destilação (4,6).

Muitos acidentes associados com a destilação de compostos peroxidáveis, que podem ocorrer quando os peróxidos são concentrados no resíduo da destilação, podem ser evitados pela adição de um solvente inerte de alto peso molecular, que não será destilado, tal como um óleo mineral ou um éster do tipo ftalato. O solvente inerte atua como diluente dessensibilizante para os resíduos de peróxido quando a destilação esta completa (4, 6).

Se a adição de solvente não for desejável e na avaliação do teor de peróxidos não forem determinados mais do que traços, uma alternativa apropriada é deixar pelo menos 10% de resíduo na destilação. NUNCA destilar até a secura (4). Recomenda-se deixar 20% de resíduo para os éteres etílico e isopropílico (14).

Deve sempre ser utilizado um anteparo de proteção quando se evaporam ou destilam misturas que podem conter substâncias peroxidáveis (4, 6). Deve-se, também, avaliar a necessidade de óculos de proteção e protetor facial como equipamentos adicionais de segurança.

Os peróxidos formados em compostos de alto ponto de ebulição, tais como éteres alquílicos de di ou trietileno glicol são normalmente decompostos termicamente pelo aquecimento requerido em destilações a pressão atmosférica. Entretanto, quando esses compostos são destilados a pressão reduzida, a temperatura pode ser mais baixa do que a requerida para a decomposição do peróxido, e, nesse caso, pode ocorrer a formação de mistura explosiva por causa do aumento da concentração do peróxido (4, 6).

Durante o processo de ebulição usar agitação magnética ou o auxílio de perolas ou material equivalente para evitar superaquecimento, em vez de fluxo de nitrogênio borbulhando no fundo do recipiente. Se a utilização de fluxo de gás for a única forma possível para manter a ebulição, deve-se assegurar que o gás utilizado é um gás inerte. Nunca empregar fluxo de ar (4, 6).

OBSERVAÇÃO: os solventes destilados, que não são estabilizados pela adição de um inibidor, podem formar peróxidos novamente, e em curto espaço de tempo, conforme já destacado no item 2.

Um dos primeiros princípios da Higiene do Trabalho para prevenção de acidentes e doenças com produtos químicos e a substituição do agente que pode provocar danos. Nesse sentido incluiu-se aqui uma sugestão de substituição, pelo menos para o éter etílico. Trata-se do metiltertbutil éter que, em razão do seu átomo de carbono quaternário (protegido de fonte ultravioleta), não forma peróxidos. Em virtude das suas propriedades comparáveis as do éter etílico, pode ser muitas vezes utilizado como substituto (9). Pode também substituir o éter isopropílico (14).

11 CONCLUSÃO

Sempre que se pretende começar qualquer processo envolvendo produtos químicos, seja em laboratório ou na área de produção, deve-se fazer um levantamento de todas as suas propriedades tanto físico-químicas quanto de reatividade ou toxicológicas. Em função dos danos que possam ocorrer por causa dos compostos peroxidáveis, este levantamento deve incluir a identificação de compostos dessa natureza, que podem estar entre reagentes ou matérias-primas, que podem se formar durante o processo ou no produto final. É necessária atenção especial na estocagem desses produtos.

O presente texto, sem a pretensão de esgotar o assunto, procurou trazer informações importantes que auxiliem no reconhecimento da existência de substâncias peroxidáveis nos vários ambientes de trabalho onde se manipulam substâncias químicas, assim como indicar formas de prevenir os danos que esses produtos podem ocasionar. O Anexo 3 traz ainda uma proposta de Programa de Controle de Compostos Peroxidáveis.

ANEXO 1

DETECÇÃO DE PERÓXIDOS

EXiste alguns testes que podem se efetuados para a detecção de peróxidos em solvente orgânicos, descritos a seguir. Não devem ser usados com compostos peroxidáveis contendo metais. Também não são apropriados gases(4).

1 - Teste do iodo

Teste baseado na oxidação de iodeto a iodo pelo peróxido. Existem vários métodos que utilizam esta reação. A sensibilidade destes testes pode ser aumentada pela adição de amido à solução.

Os peróxidos formados na peroxidação de éter isopropílico não são detectados por este teste (14).

Método A

Adicionar 0,5 a 1,0 ml de material a ser testado a igual volume de ácido acético glacial ao qual tenha sido misturado cerca de 0.1 g de cristais de iodeto de potássio ou sódio. A cor amarela indica concentração baixa de peróxido; a cor marrom indica concentração elevada. Deve ser feita uma determinação em branco. A mistura de iodeto/ácido acético deve ser preparada no momento em que o teste será efetuado, porque a oxidação pelo ar lentamente vai dando origem à cor em razão da formação do iodo (4,6).

Um teste simples para a detecção de peróxidos em éteres miscíveis com água, tais como o dioxano, tetrahidrofurano, celossolves, consiste em jogar uma gota do éter sobre um pedaço de papel de filtro embebido com uma solução de iodeto de potássio, contendo amido. O aparecimento da cor violeta indica da presença de peróxido (13).

Método B

Método recomendado pela "Manufacturing Chemists Association". Baseia-se na adição de 1 ml de solução aquosa contendo 10% de iodeto de potássio, recentemente preparada, a 10 ml do líquido orgânico em um cilindro de vidro incolor, de 25 ml, com tampa de vidro, que esteja protegido contra luz forte. A coloração amarela (marrom para alto teor de peróxido) indica a presença de peróxido. Para este teste existe uma relação semiquantitativa entre a cor formada e o conteúdo de peróxido, conforme indicado na Tabela 3 (4).

O método A é preferível ao B, porque o desenvolvimento da cor é mais rápido. São necessários cerca de 10 minutos para o desenvolvimento da cor no método B. A intensidade da cor pode ser influenciada pela natureza do meio, para um determinado peróxido (Tabela 4) (4, 6).

Tabela 3. Teste de iodeto para peróxidos (método B)

Cor do produto da reação	Porcentagem de peróxido presente como H_2O_2
amarelo fraco ou pouco perceptível	0,001 a 0,005
amarelo definido	0,01 *
marrom	? *

* concentração acima de 0,01% é considerada perigosa

Tabela 4. Teste com iodeto para peróxidos – Método A x Método B.

A natureza do composto e a porcentagem de peróxido afetam o tempo de reação e o desenvolvimento da cor.

Composto	Porcentagem de peróxido como H_2O_2	Método A	Método B
éter etílico	0,010	amarelo médio rápido	amarelo pálido devagar para desenvolver
tetrahidrofurano	0,0047	amarelo médio rápido	amarelo pálido 30 a 60 segundos
tetrahidrofurano	0,0082	amarelo escuro	amarelo escuro
dioxano	0,0155	amarelo escuro	amarelo escuro para marrom

2 - Teste do tiocianato ferroso

Este método é muito sensível e baseia-se na reação de peróxidos com tiocianato ferroso incolor formando tiocianato férrico vermelho. Neste teste, uma gota do composto é misturada com uma gota de reagente tiocianato ferroso e de sódio. Este último é preparado dissolvendo-se 9 g de $FeSO_4 \cdot 7H_2O$ em 50 ml de solução de ácido clorídrico a 18%. Adiciona-se 0,5 a 1,0 g de zinco granulado, seguido de 5 g de tiocianato de sódio. Quando a cor vermelha transitória desaparecer, adiciona-se 12 g de tiocianato de sódio e o líquido é separado por decantação do zinco metálico não utilizado, para um frasco limpo e fechado.

A relação entre a mudança da cor e a concentração de peróxido no teste com tiocianato ferroso esta representada na Tabela 5.

Tabela 5. Teste com tiocianato ferroso

Relação entre a mudança de cor e a concentração de peróxido no composto

Cor	Porcentagem de peróxido como H_2O_2
rosa fraco	0,001
rosa a vermelho cereja	0,002
vermelho	0,008 *
vermelho profundo	0,04 *

* porcentagem de 0,008 ou acima indica perigo

Atenção:

- estes testes são válidos somente para substâncias relativamente simples.
- alguns compostos orgânicos podem também agir como oxidantes e resultar em teste positivo para peróxidos.
- quando se tratar de materiais peroxidáveis que podem ser insolúveis na solução de teste, pode ser necessário usar um solvente auxiliar, tal como isopropanol livre de peróxidos para facilitar o teste.

3 - Teste com produtos comerciais

Existem prontos no comércio alguns produtos comerciais como, por exemplo, o "Perex-test" e o "Merckaquant Test de peróxidos", produzidos pela Merck, que também podem ser utilizados para a determinação da presença destas substâncias em solventes. Convém que sejam sempre validados os métodos a serem utilizados para as condições do laboratório. mesmo que sejam seguidas as instruções do fabricante.

4 - Teste quantitativo

Teste quantitativo para a determinação de peróxido em tetrahidrofurano e dioxano está descrito por Steere (1):

Adicionar em 50 ml de éter 6 ml de ácido acético glacial, 4 ml de clorofórmio e 1 g de iodeto de potássio; titular com solução 0,1 N de tiosulfato para encontrar a porcentagem de peróxido, de acordo com a equação:

$$\text{Conc. peróxido (\%)} = \frac{\text{volume de Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \text{ (ml)} \times \text{Normalidade} \times 1,7}{\text{massa da amostra (g)}}$$

Atenção:

O clorofórmio é uma substância classificada pela IARC International Agency for Research on Cancer" no grupo 2b, o que significa possivelmente cancerígeno para os seres humanos. Portanto este produto deve ser manuseado com extremo cuidado, a fim de evitar toda a exposição do trabalhador aos seus vapores ou com o próprio líquido.

Pode ser necessário excluir o ar dissolvido no ácido acético, para prevenir a oxidação do iodeto, mesmo na ausência de peróxido. Deve-se fazer prova em branco para avaliar possível presença de ar no ácido. Para

excluir o ar pode-se passar uma corrente de gás inerte pelo ácido. O uso de anidrido acético ou isopropanol a quente pode ser alternativa como meio de reação.

Atenção:

Os vapores de ácido acético, anidrido acético e isopropanol são inflamáveis.

5 - Teste para peróxidos polimerizados

Segundo MAHN (13), os testes acima não revelam a presença de peróxidos polimerizados, que são melhor testados com sulfato de titânio em solução de H_2SO_4 a 50%. O ácido forte decompõe o peróxido polimerizado em peróxido de hidrogênio. Forma-se na reação $\text{TiO}_2 (\text{SO}_4)_2$ amarelo ou cor de laranja. O reagente é preparado pela dissolução de pequena quantidade de TiO_2 em H_2SO_4 concentrado e adicionado em igual quantidade de água (13).

ANEXO 2

RELATO DE EXPERIÊNCIA

Esta experiência foi incluída por se tratar de problema ocorrido com e os autores e por relatar as dificuldades encontradas quando se depara com manuseio de substâncias explosivas, que devem ser descartadas.

Constatou-se a presença de peróxido em alguns frascos de éter etílico, em uma inspeção realizada nos frascos de reagentes do almoxarifado da FUNDACENTRO.

Em virtude de tratar-se de situação de risco, o auxílio do Corpo de Bombeiros foi solicitado, a fim de se planejar um esquema do descarte destes frascos. O procedimento elaborado em comum acordo entre os profissionais da FUNDACENTRO e do Corpo de Bombeiros foi o seguinte:

- efetuou-se avaliação visual de cada frasco na qual pode-se perceber algumas anormalidades, tais como: presença de cristais, líquido viscoso no fundo do frasco ou ainda frascos antigos, com pouco conteúdo de éter no fundo, indicando que ele já havia sido aberto. Um dos frascos escolhidos para descarte continha peróxido de benzoíla;
- prepararam-se caixas de madeira com dimensões internas correspondentes, a duas vezes o diâmetro dos frascos;
- preencheu-se estas caixas com serragem e "Vermiculite" que evitam choque dos frascos durante o transporte;

- optou -se por um domingo para a retirada dos frascos do prédio da instituição, quando não havia expediente;
- os frascos foram colocados cuidadosamente nas caixas e transportados pelos bombeiros para uma caminhonete de carroceria aberta, do Corpo de Bombeiros;
- foram transportados vagarosamente, até um quartel da Polícia Militar, de onde foram levados para um campo de treinamento de tiro. Este campo tinha as seguintes características: medidas de 15m de largura por 25 m de comprimento, chão de terra, com 3 (três) lados constituídos de barrancos de terra a mostra, com cerca de 10 metros de altura, rodeados de floresta.
- os frascos foram retirados das caixas e colocados junto ao barranco oposto a entrada do campo, separados entre si por cerca de 1 metro de distância;
- atirou-se, a distância, em cada um dos frascos;
- queimaram-se os resíduos que ainda permaneciam nos frascos, com auxílio de uma tocha de estopa embebida em éter, colocada na ponta de um cabo de madeira de cerca de 1,5 m. A incineração de alguns frascos durou cerca de 10 minutos, o fogo espalhou-se pelo chão num raio de mais ou menos 1,5 m. O frasco contendo peróxido de benzoila (sólido branco, 5g) produziu estampido assim que houve a aproximação da chama, com liberação instantânea de grande rolo de fumaça negra, cuja altura superou a dos barrancos em redor.

Na Tabela 5, apresenta-se descrição sucinta do estado de cada frasco e do fenômeno observado durante a operação.

Tabela 5. Observação dos frascos de éter etílico, no processo de destruição de peróxidos

Frasco	Quantidade aproximada de líquido (ml)	Frasco aberto ou fechado	Observação sobre o estado do frasco	Observação durante o processo de destruição
1	800	aberto	“nuvem” nas paredes	quebrou sem explosão percebida
2	800	aberto	“nuvem” nas paredes - aparentemente água	explosão leve, com formação de névoa branca
3	500	aberto	crosta “polimerizada no fundo do frasco”, aparência gordurosa	quebrou sem explosão percebida
4		fechado	vapores na parte superior da parede, com crosta no fundo, de aparência gordurosa, viscosa	quebrou sem explosão percebida
5	500	aberto	“nuvem” nas paredes, aparentemente cristais	explosão, com formação de névoa branca, mais intensa do que a do frasco 2
6	vazio	aberto	não foi feita observação especial	explosão, com maior estilhaçamento de vidro
7	final do frasco	aberto	aparência normal	explosão leve
8	250	aberto	totalmente cheio de cristais, inclusive na tampa	quebrou, sem explosão percebida
9	200	aberto	aparência normal	quebrou sem explosão percebida

ANEXO 3
PROGRAMA DE CONTROLE DE SUBSTÂNCIAS
PEROXIDÁVEIS

Um programa de controle de compostos peroxidáveis deve conter pelo menos os seguintes itens e instruções:

1- Inventário das substâncias peroxidáveis utilizadas e processos nos quais serão empregadas

1.1 Fazer uma lista com todas as substâncias peroxidáveis que possam vir a ser utilizadas no trabalho, levando-se em conta as estruturas químicas descritas na Tabela 1.

1.2 Identificar os processos em que serão empregadas e as possíveis condições que favoreçam a formação ou acumulação de peróxidos: destilação, extração com possível volatilização, em caso de solventes etc.

2- Aquisição de substâncias peroxidáveis

2.1 Adquirir as substâncias em pequenos volumes, em quantidades que não permitam longo tempo de armazenagem. Dar preferência a embalagens com quantidades suficientes para o uso de uma só vez, de todo o conteúdo.

2.2 Observar se o material a ser adquirido contém inibidor de oxidação.

3 Rotulagem

3.1 Rotular todos os frascos adquiridos ou aqueles utilizados para a transferência de produto, por exemplo, após a destilação ou outro processo, de acordo com o item 6.

4 Armazenagem

4.1 Armazenar em local ao abrigo da luz e do calor, fontes de ignição e protegido contra danos físicos. As instalações devem ser à prova de explosão.

4.2 Organizar a colocação dos frascos nas prateleiras de forma que produtos incompatíveis não fiquem próximos.

4.3 Prestar especial atenção aos produtos do grupo C, estocados será inibidores.

5 Controle periódico

5.1 Escolher um teste adequado para o controle periódico da formação de peróxido, conforme os métodos propostos no item 4.

5.2 Testar a possível formação de peróxidos com a periodicidade proposta na Tabela 2, e antes do uso ou destilação.

6 Cuidados na destilação

6.1 Fazer teste de peróxido antes de iniciar destilação ou qualquer outro processo no qual possa haver evaporação de qualquer produto dos grupos A e B. Se positivo, descartar adequadamente o produto ou proceder a remoção do peróxido (item 5). Aos produtos do grupo C, adicionar sempre inibidores adequados antes da destilação.

6.2 Nunca destilar até a secura. Para não favorecer a concentração do peróxido, adicionar solvente inerte de alto peso molecular, conforme item 9.2 em "Inibição da formação de peróxidos". Deixar de 10% a 20% de material como calda da destilação, principalmente quando não for possível a adição de solvente inerte.

6.3 Observar as outras medidas de segurança propostas em 9.2.

7 Remoção de peróxidos

7.1 Para os frascos que já tiverem sido abertos, promover a remoção de peróxidos. ATENÇÃO: este procedimento só deve ser executado desde que os frascos não apresentem indicação visível da presença de peróxido, como cristais ou líquido viscoso no fundo.

7.2 Escolher uma das formas apropriadas para a remoção de peróxido, conforme item 5.

7.3 Retestar a presença de peróxido após o processo de remoção.

8 Descarte

8.1 Descartar com extremo cuidado compostos com suspeita de conterem alto teor de peróxidos, identificados seja pela visualização, teste de coloração ou apenas pelo tempo de armazenamento, principalmente se se tratar de frascos já abertos, em uso. Tratar como sendo material explosivo.

8.2 Programar a remoção dos frascos de forma que seja feita por pessoal especializado, tal como o Corpo de Bombeiros.

8.3 Nunca descartar material contendo peróxidos na canalização de esgoto ou enterrá-lo.

8.4 Outros procedimentos em relação ao descarte devem ser elaborados baseados no item 8.

9 Responsabilidade

Para dar cumprimento ao programa, deve-se definir um responsável por ele, bem como devem estar claramente definidas as atribuições de quaisquer outros profissionais nele envolvidos.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. Steere, N. V.
“Control of Hazards from peroxides in ethers” in Steere, N. V.,
Safety in Chemical Laboratory, Vol 1, 68-70; Division of Chemical
Education of the American Chemical Society, Easton, 1976, 157 pg
2. Sharpless, T. W.
“Butanol Safety Hazard”
J. Chem. Ed. 61(5), 476; 1984
3. Doyle, R. R.
“2- Butanol Safety Warning”
J. Chem. Ed., 63(2), 186; 1986
4. National Safety Council
“Recognition and Handling of Peroxidizable Compounds”
Data Sheet I-655, Rev.87
5. Cardillo, P. ; Ticozzi, C.
“Aspetti di sicurezza connessi con le sostanze perossidabili”
La Chimica e L'industria, 69(12), 56-60, 1987

6. Jackson, H. L.; McCormack, W. B.; Rondestvedt, C. S.; Smeltz, K. C. e Viele, I. E.

“Control of Peroxidizable Compounds” in Steere, N. V.

“Safety in Chemical Laboratory”, Vol. 3, 114-117, Division of Chemical Education of the American Chemical Society, Easton, 1974, 157 pg

7. IUPAC-IPCS (International Union of Pure and Applied Chemistry - International Programme on Chemical Safety)

“Chemical Safety Matters”

Cambridge University Press, 1992, 284 pg

8. Steere, N. V.

“Control of Peroxides in Ethers” pg 250-254, In “Handbook of Laboratory Safety”, Steere, N. V., Cleveland, The Chemical Rubber Co, 2ª Ed., 1976

9. Bernabei, D.

“Seguridad - Manual para el laboratorio”

E. Merck; Darmstadt, 1994; 234 pgs

10. “Política de Segurança sobre controle de substâncias que podem liberar peróxidos - Anexo II - Métodos de remoção de peróxidos”

Johnson & Johnson

Texto gentilmente cedido pela empresa à FUNDACENTRO, como colaboração

11. Steere, N. V.

“Storage requirements for flammable and hazardous chemicals” (a) pg 42-44, (b) pg 75-76; In “Safe Storage of Laboratory Chemicals”, Pipetone, D. A.; New York; John Wiley & Sons, 1984, 280 pg

12. Bretherick, L.

“Reactive Chemical Hazards” 58-59; In “Hazardous in the Chemical Laboratory”; Luxon, S. G.; Cambridge, The Royal Society of Chemistry, 5ª Ed, 1992, 675pg

13. Mahn, W. J.

“Academic Laboratory Chemical Hazards Guidebook”; Van Nostrand Reinhold, New York, 1991, 342 pg

14. Picot, A.; Grenouillet, P.
“La sécurité en laboratoire de chimie et de biochimie”; Technique et Documentation, Paris, 1992, 424 pg
15. M.C.A. - Manufacturing Chemists Association
“Guide for Safety in the Chemical Laboratory”; Van Nostrand Reinhold Company, New York, 1972, 505 pg
16. Franz, G.; Hüls AG, M.; Sheldon, R. A.
“Oxidation” in “Ullmann’s Encyclopedia of Industrial Chemistry”, Elvers, B.; Hawkins, S.; Schulz, G. (editores), Editora VCH, Würzburg, vol. A18, 5ª Ed. ; 1991, 693 pg
17. Sheppard, C. S. ; Mageli, O. L.
“Peroxides and peroxy compounds, organic” in: “Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology”; Gryson, M. (editor executivo), John Wiley & Sons, New York, 3ª Ed. Division of Chemical Education of the American Chemical Society, Easton, 1974, Vol 17, 1982, 957 pg
18. Klenk, H.; Götz, R. H. Siegmeier, R.; Mayr, W.
“Peroxy Compounds, Organic” in “Ullmann’s Encyclopedia of Industrial Chemistry”, Elvers, B.; Hawkins, S.; Schulz, G. (editores), Editora VCH, Würzburg, vol. A19, 5ª Ed. ; 1991, 693 pg

Sobre o livro

*Composto em Times 11/14
em papel pólen rustic 85g
(miolo) e cartão supremo 240g
(capa) no formato 16x23 cm
pela Off - Oficina de*

Comunicação

Impressão: W.Roth

Tiragem: 2.000

1ª Edição – 1999

Equipe de realização

Supervisão Editorial:

Elisabeth Rossi

Revisão gramatical:

Maria Luíza Xavier de Brito

Revisão gráfica:

Off - Oficina de Comunicação

Projeto gráfico miolo:

Silvia Massaro

Criação da capa: Off

**MINISTÉRIO
DO TRABALHO E EMPREGO**



FUNDACENTRO
FUNDAÇÃO JORGE DUPRAT FIGUEIREDO
DE SEGURANÇA E MEDICINA DO TRABALHO

Rua Capote Valente, 710
São Paulo - SP
05409-002
tel: 3066-6000

MINISTÉRIO
DO TRABALHO E EMPREGO



FUNDACENTRO
FUNDAÇÃO JORGE DUPRAT FIGUEIREDO
DE SEGURANÇA E MEDICINA DO TRABALHO


Brasil
EM AÇÃO